

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770658 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 770658

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01G

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.03.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **01.03.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **07.09.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

06.03.1976 DE 2609430

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Vereinigte Aluminium-Werke, Gerichtsweg 48 Bonn, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Thome, Roland, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Bings, Hubert, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Obermaier, Hans, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä ja laite vanadiinipentoksidin valmistamiseksi

Förfarande och apparat för framställning av vanadinpentoxid

Vereinigte Aluminium-Werke
Aktiengesellschaft
Gerichtsweg 48
5300 Bonn
Saksa-BRD

Menetelmä ja laite vanadiinipentoksidin valmistamiseksi. - Förfarande och apparat för framställning av vanadinpentoxid.

Keksinnön kohteena on menetelmä ja laite vanadiinipentoksidin valmistamiseksi jauhemuodossa hajottamalla termisesti yhdessä työvaiheessa ammoniummetavanadaatteja, jotka sisältävät 10 % NH_3 .

Ammoniumpolyvanadaattia, jonka NH_3 -pitoisuus on yli noin 5 %, tiedetään voitavan työstää vanadiinipentoksidiksi lämpötilassa 400°C asti hapettavissa olosuhteissa. Tämä menetelmä on erittäin aikaa vievä, koska polyvanadaatti liukenee vain vaikeasti veteen (liukoisuus 0,5 - 1), ja lämpötilat eivät riitä NH_3 -ainesten nopeaan ja täydelliseen poistamiseen. Tunnetussa menetelmässä toimitaan lisäksi vahvasti happamalla alueella, mikä huonontaa taloudellisuutta korkean hapontarpeen sekä lopputuotteen rakeisuudesta johtuen.

Vanadiinipentoksidia tiedetään edelleen voitavan valmistaa lämpötiloissa noin 800°C . Tällöin on räjähdysvaaran vuoksi tosin estettävä hajoamiskaasu (NH_3) joutumasta kosketukseen happipitoisten kaasujen kanssa. Tämä varmistetaan tunnetulla tavalla siten, että menetelmä suoritetaan kahdessa erillisessä laitoksessa.

Vaarallisen ja monimutkaisen reaktion vuoksi tähän mennessä vanadiinipentoksidin valmistukseen on käytetty vain ammoniumpolyvanadaattia,

jonka NH_3 -pitoisuus on korkeintaan 6 %. Helppoliukoisemmat metavanadaatit, joiden NH_3 -pitoisuudet ovat yli 10 %, eivät mainituista syistä näytä olevan käyttökelpoisia.

Oheisen keksinnön tavoitteena on valmistaa ympäristöystävällisellä menetelmällä yhdessä vaihessa ammoniummetavanadaatista vanadiinipentoksidia kiinteärakeisena jauheena, jolloin tuotteen puhtaus on vähintään 90 % V_2O_5 (ilman alempiarvoisia vanadiinioksideja).

Keksinnön mukaisesti tämä saavutetaan patenttivaatimuksissa mainituin toimenpitein. Valmistusaikaa ja hapenkulutusta on voitu tällöin huomattavasti laskea verrattuna tunnettuihin menetelmiin. Tähän liittyen saatiin kompakti, tilaa säästävä laitos, jossa ympäristön likaantuminen voidaan välttää pitkälle. Saadun vanadiinipentoksidin rakeisuuden vuoksi on mahdollista edullisella tavalla varastoida, kuljettaa ja jatkokäsitellä ilman pölyn muodostumista tuotetta. Polyvanadaatin jäännöshappo ei voi syövyttää pyörivää uunია.

Jauhemaista vanadiinipentoksidia valmistettaessa ammoniumvanadaatti on samanaikaisesti kuivattava, hajotettava ja syntyneet vanadiinioksidit mahdollisesti hapetettava edelleen. On osoittautunut, että metavanadaatin korkeat NH_3 -pitoisuudet hajoamisvyöhykkeessä voidaan estää kohtaamasta kuuma ilma ohjaamalla sopivalla tavalla hajoamis-kaasut. Tällöin on huomattava, että yhdestä kilosta ammoniummetavanadaattia muodostuu 600°C :ssa noin $0,6 \text{ m}^3 \text{ NH}_3$, jolloin NH_3 -konsentraatio tulee syttymisrajojen 14,5 - 29,5 tilavuusprosenttia NH_3 sisäpuolelle syttymislämpötilan ollessa 100°C .

Korkea NH_3 -pitoisuus saa edelleen korkeissa lämpötiloissa typen sitoutumaan vanadiiniin, jolloin tapahtuu dissosioitumista typeksi ja vedyksi. Vesihöyryn keksinnön mukainen ohjaaminen on sen vuoksi välttämätöntä, jotta saataisiin aikaan nitridin hydrolysoituminen. Tällöin vesihöyry johdetaan kuivausvyöhykkeestä mahdollisesti muodostuneen vanadiininitridin yli. Samanaikaisesti se tällöin sekoittuu NH_3 :n kanssa, joka tällä tavoin voimakkaasti laimentuneena tulee kosketukseen jälkihapetuksessa tarpeellisen kuumailman kanssa.

Jälkihapetus suoritetaan, minkä jälkeen vesihöyry ja ammoniakki on poistettu ja mahdollisesti muodostunut vanadiininitridi on hydrolysoitunut. Hajoamisvyöhykkeen päässä, täysin ulostyönnetyn imuputken

(kuvio 1, katkoviivoitettu) kohdalla vapautuva ammoniakkikaasu johdetaan materiaalivirtausta vastaan, jolloin vanadiinipentoksidi ei voi pelkistyä V_2O_3 :ksi ja V_2O_4 :ksi. Tämä toimenpide ottaa samanaikaisesti huomioon räjähdysvaaran, joka aiheutuu jälkihapetusvyöhykkeestä tulevan kuumen ilman ja ammoniakkikaasujen yhtymisestä hajoamisvyöhykkeen loppuvaiheessa.

Saksassa voimassa olevan normin, Norm des Vereins Deutscher Elektroingenieure (VDE 0171 § 13) mukaisesti ammoniakki kuuluu syttymisluokkaan G 1. Tässä syttymisluokassa sallittuja ovat normaalisti rajalämpötilat 320°C . Turvallinen toiminta on sen vuoksi mahdollista vain laimentamalla ammoniakkikaasua voimakkaasti. Tämä tapahtuu keksinnön mukaisesti sekoittamalla ammoniakki vesihöyryn kanssa ja poistamalla hajoamiskaasut imuputken läpi hajoamisvyöhykkeen päässä.

Tuotteen V_2O_5 -osuus voidaan nostaa noin 90 painoprosenttiin asti. Tämä parantaa huomattavasti vanadiinipentoksidin käytettävyyttä kemian teollisuudessa, erityisesti katalyyttien valmistuksessa. Suurimmassa osassa tunnettuja menetelmiä toimitaan epäjatkuvasti kammiouuneissa, joita kuumennetaan kaasun- tai öljypolttimilla. Lämpötilat ovat $300 - 400^{\circ}\text{C}$, ja hajoamisaika on noin 36 tuntia 3 tonnin V_2O_5 -panoksella. Irtonaisella ammoniumvanadaatilla on alhainen lämmönjohtoarvo, alle $0,1 \text{ kcal per tunti, aste ja metri}$. Hajoamislämpöä on yli 210 kcal per kg . Panoskäyttö kammiouuneissa on sen vuoksi erittäin epätaloudellista. Kammiokäytössä toimii vapautuva ammoniakki pelkistimenä ja sen vaikutuksesta muodostuu hajoamistapahtuman aikana alempiarvoisia vanadiinioksideja ja vanadiininitridiä. Tuotteen laatu panoskäytössä on sen vuoksi usein huonompi kuin tavallinen kaupallinen laatu, joka tarvitaan ferrovanadiinimetallin valmistukseen. Siten on olemassa tarve tuotteesta, joka sisältää 90 - 98 painoprosenttia vanadiinipentoksidia ja epäpuhtauksina V_2O_3 ja V_2O_4 korkeintaan 10 painoprosenttia.

Seuraavassa selvitetään lähemmin keksinnön mukaista menetelmää viitaten kahteen piirustukseen, joissa:

Kuvio 1 esittää sivultapäin osittain leikattua pyörivää uunia.

Kuvio 2 on periaatekuva kaasun virtauksesta hajoamisessa.

Kuviossa 1 on annosteluruuvi 1 kiinnitetty laakeripukkiin 19. Annosteluruuvin ympäri akselin suunnassa on laakeroitu pyörivä uuni 12, joka on varustettu poikkileikkauksena esitetyillä sekoitusliivillä 13 niin, että se voi pyöriä. Pyörivää uunia 12 ympäröi lämmitysvaippa 24, jossa on kuivausvyöhyke, hajoamisvyöhyke 4 ja jälkihapetusvyöhyke 5. Vyöhykkeet on yhdistetty lämmitysputkiin 18a, 18b, 18c ja vastaaviin lämmityslaitteisiin 20, 21, 22. Keskisesti laakeroitu imuputki 3, jonka avulla hajoamiskaasut poistetaan poistokaasujen puhdistuslaitteistoon 14, joka päättyy hajoamisvyöhykkeen 4 päähän. Imuputken 3 ympärille samankeskisesti on laakeroitu pakoputki 7, jonka avulla puhdas V_2O_5 poistetaan sulun 10 kautta pyörivän uunin 12 sisäosasta ja siirretään kuljetushihnan 11 avulla jatkokäsittelyyn. Pakoputki 7 on yhdistetty ilman sisääntuloaukkoon 25, jonka kautta kuuma ilma 6 tulee pyörivän uunin 12 sisäosaan. Pyörivän uunin poistopäässä sijaitseva toinen laakeripukki 23 kannattaa pakoputkea 7, imuputkea 3 ja pituussuunnassa pyöriväksi laakeroitua uunia 12. Kummassakin laakeripukissa 19, 23 on käyttöyksikkö 15a, 15b, jonka avulla uunia voidaan pyörittää akselin AA ympäri voimansiirtoyksikön 16a, 17a tai 16b, 17b kautta.

Pyörivä uuni on hieman kalteva ammoniummetavanadaatin kuljettamista varten uunissa. Hyvä siirtyminen on havaittu saatavan aikaan, kun pyörivän uunin akselin AA kaltevuuskulma on $0,2 - 2^\circ$ maanpinnan suhteen. Erityisen sopivaksi on osoittautunut $0,5^\circ$ kaltevuus, mikä vastaa alle 1° kulmaa vaakatasoon nähden.

Pyörivää uunia 12 kuumennetaan epäsuorasti kaasun, öljyn tai sähkönn avulla. Lämpötiloja on nostettava pyörivän uunin sisällä hitaasti. Ne ovat kuivausvyöhykkeessä 2 välillä 300 ja 500°C , parhaiten 420°C . Hajoamisvyöhykkeessä 4 lämpötila on välillä 500 ja 600°C , parhaiten 510°C . Jälkihapetusvyöhykkeessä lämpötilan tulisi olla korkeampi kuin hajoamisvyöhykkeessä 4, kuitenkin vähintään 550°C ja korkeintaan 650°C . Parhaimpana pidetty lämpötila on tällöin 560°C .

Pyörivän uunin 12 sisäosaan sijoitetut sekoitusliivet 13 pyörivät samanaikaisesti ja saavat aikaan ammoniummetavanadaatin jaksottaisen liikkeen eteenpäin. Sekoitussiipien parhaimmaksi kulmaksi uunin akselin suhteen on havaittu noin 45° . Tämä on voimassa silloin, kun pyörivän uunin käyttöaste on vähintään 15 tilavuusprosenttia. Suositellussa suoritustavassa sekoitusliivet on sijoitettu kuivausvyöhykkeeseen 2

ja hajoamisvyöhykkeeseen 4 siten, että ammoniummetavanadaatti liikkuu jaksottaisesti eteenpäin ja taaksepäin. Liike eteenpäin on kuitenkin tällöin suurempi, joten vanadiinipentoksidi siirretään pakoputkeen pidemmän viipymääjan jälkeen hyvin sekoituttuaan. Siivekkeet ovat jälkihapetusvyöhykkeessä 5 sillä tavoin kaltevia, että ilma saa vanadiinipentoksidin sekoittumaan täydellisesti ja vanadiinipentoksidi siirtyy eteenpäin mahdollisimman pienellä nopeudella.

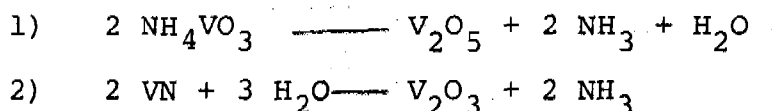
Pyörivän putken 12 kaltevuus ja kierrosluku sekä sekoituspiipien 13 sijoitus ja suuruus määräävät materiaalin kokonaisvirtauksen. Pakoputki 7 toimii edelleen ylijuoksuna tai kuristimena ja ohjaa yhdessä annosteluruuvien 1 kanssa pyörivän uunin käyttöastetta.

Pyörivän uunin 12 täyttöaste on osoittautunut tarkoituksenmukaisesti olevan välillä 10 ja 30 tilavuusprosenttia. Jotta saataisiin aikaan mahdollisimman hyvä sekoitusvaikutus ja hyvä ilmastuminen, täyttöaste säädetään parhaiten välillä 15 ja 25 tilavuusprosenttia. Tuotekerros 9 tekee mahdolliseksi riittävän viipymän vanadiinioksidin ilmastamiseksi ja kuumentamiseksi loppulämpötilaan.

Imuputki 3 on yhdistetty poistokaasujen puhdistuslaitteistoon 14, jossa puhallin synnyttää alipaineen noin 20 - 200 mm vesipatsasta eli 2 - 20 mbar. Imuputken suu sijaitsee materiaalin kulkusuunnasta katsottuna hajoamisvyöhykkeen 4 päässä. Näin on mahdollista poistaa syntynyt ammoniakkikaasu vesihöyryn kanssa sekoitettuna pyörivästä uunista 12 ennenkuin se tulee kosketukseen pakoputkesta 7 tulevan kuumen ilman 6 kanssa. Imuputken suun tarkka sijainti riippuu annosteluruuvilla 1 syötetystä ammoniummetavanadaatin määrästä ja hajoamisvyöhykkeen läpi menevästä määrästä aikayksikössä. Kun läpimenevä määrä on suuri, imuputken suu on vyöhykkeen 4 päässä, ja kun läpimenevä määrä on alhainen, se sijaitsee hajoamisvyöhykkeen ensimmäisen puoliskon sisällä. Paineentasaus tapahtuu tällöin ilman sisääntuloaukon 25 ja pakoputken 7 kautta, jolloin sisäänvirtaava ilma voi kääntyä pyörivässä uunissa 12 siten, että se virtaa jo hajonneen vanadiinioksidin yli ja toimii jälkihapettimena. Esitetyssä suoritusesimerkissä käytetään kääntävinä eliminä sekä pakoputkea että sekoituspiipiä. Vanadiinioksidin saanto ja puhtauspitoisuus on erityisen hyvä silloin, kun käytetään kuumaa ilmaa, jonka lämpötila on noin 100 - 600°C, parhaiten 300°C. Ilman esilämmitykseen sopivat kaikki kaupalliset ilman esilämmittimet, joita voidaan kuumentaa suoraan sähköisesti tai epäsuorasti kaasulla, öljyllä, hiilellä tai höyryllä.

Pyörivän uunin 12 materiaalin on täytettävä lämpötilan kestävyyttä, mekaanista kestävyyttä ja kemiallista kestävyyttä koskevat vaatimukset. Lukuisissa kokeissa on osoittautunut, että nuorrutettu teräs on tähän sopiva materiaali. Erityisen edullisesti vaikuttavat kromi-, nikkeli-, titaani- ja/tai niobilisäykset. Annetuissa lämpötiloissa ja ammoniummetavanadaatilla ja V_2O_5 :llä panostettaessa ovat erityisen kestäviksi osoittautuneet seuraavat lejeeringit: x10 CrNiTi 18 9 (Werkstoff n:o 1.4541) ja z10 CrNiNb 18 9 (Werkstoff n:o 1.4550). Viimeksi mainitulla aineella on lämpötilakäyttäytymisensä suhteen osoittanut olevan vieläkin parempia vaikutuksia.

Kuviossa 2 on esitetty kaasun kulku kaikissa käsittelyvyöhykkeissä. Ammoniummetavanadaatti on pyörivässä uunissa 12 kuivausvyöhykkeessä 2 ja kuumenee siinä lämpötilaan noin 400°C . Tällöin poistuu ensiksi vesihöyry A ja se imetään pois putkesta 3 jo korkeammalle lämmitetyn materiaalikerroksen 9 yli. Materiaalivuon jaksottainen eteenpäin-taaksepäin-liike pyörivässä uunissa siirtää oleellisesti vedettömän tuotteen kuivausvyöhykkeestä 2 hajoamisvyöhykkeeseen 4. Hajoamisvyöhykkeessä 4 poistetaan ammoniakkikaasu B ja se poistetaan putkesta 3 vesihöyryn A kanssa sekoittumisen jälkeen. Vesihöyry A hydrolysoi hajoamisessa muodostuneen vanadiininitridin, jolloin sitoutunut tyyppi vapautuu. Seuraavat yhtälöt esittävät ammoniummetavanadaatin termistä hajoamista:



Veden ja vesihöyryn poistamisen jälkeen tulevat materiaalikerroksessa 9 olevat vanadiinioksidit hapetusvyöhykkeeseen 5, jossa ne kuumennetaan korkeampaan lämpötilaan. Sisäänvirtaava tuore ilma jälkihapettaa alempiarvoiset vanadiinioksidit edelleen V_2O_5 :ksi. Täydellinen jatko-hapettuminen on saavutettavissa vain tietyllä ilman läpivirtauksella. Tämä on $0,2 - 0,6 \text{ m}^3$ ilmaa ammoniummetavanadaattikiloa kohti. Lukuisat tutkimukset ovat edelleen osoittaneet, että materiaalikerroksen 9 täydellinen sekoittuminen ilman kanssa on saavutettavissa vain, kun pyörivän uunin täyttöaste on $10 - 30$ tilavuusprosenttia. Erityisen suotuisa täyttöaste on $15 - 25$ tilavuusprosenttia, kun syöttömäärä on $0,3 \text{ m}^3$ ammoniummetavanadaattikiloa kohti. Hapetusvyöhykkeestä poistuva lopputuote sisältää yli 90% V_2O_5 ja niukasti alempiarvoisia vanadiinioksiedeja ja käytännöllisesti katsoen ei lainkaan vanadiini-

nitridejä. Se on kuivaa, jauhemaista ainetta, jota voidaan erityisen hyvin käyttää katalyyttimateriaalina.

Patoputken 7 mitat vaikuttavat materiaalin täyttöasteeseen ja kuljetusnopeuteen pyörivässä uunissa. Pakoputken 7 asemesta voidaan käyttää myös patolevyä. Kummankaan patoelimen sisäaukon halkaisija ei saa olla enempää kuin puolet pyörivän uunin halkaisijasta. Patoputken 7 ja siten pyörivän uunin 12 sulkuelimenä toimii laatikkosulku 10 (kts. kuvio 1). Tämä voi olla tehty myös kaksoisheiluriläpäksi. Se estää väärän ilman sisäänpääsyn, jota helposti voi tapahtua poistettaessa vanadiinipentoksidia kuljetushihnalle 11.

Ilmavirta C ottaa jauhomaisia osasia mukaansa kulkiessaan materiaali-kerroksen 9 yli ja kuljettaa ne imuputken 3 kautta pumppu- ja kaasunpoistolaitteistoon 14 (kuvio 1). Imuputken aukossa nämä ilmavirran osaset kohtaavat vesihöyryn kanssa sekoittuneen ammoniakkikaasuvirran B. Konsentraatiosuhteet estävät räjähdysvaaran. Ohjaamalla toisaalta hajoamiskaasuja ja toisaalta hapetinta voidaan toimia turvallisesti vaarallisella konsentraatioalueella. Kaasun kulkua voidaan ohjata siirtämällä imuputkea 3 pyörivän uunin 12 akselin suunnassa. Imuputken 3 pituus määritetään siten, että kuivausvyöhykkeestä 12 tuleva vesihöyry laimentaa ensin poistetun ammoniakkikaasun ennenkuin se tulee kosketukseen ilmavirran C kanssa.

Seuraavassa selvennetään keksinnön mukaista menetelmää muutamalla esimerkillä ja sitä verrataan tunnettuihin menetelmiin. Taulukossa 1 on esitetty vertailu tunnetun, epäjatkuvasti käytetyn kammiouunin ja keksinnön kuvion 1 mukaisen pyörivän uunin, jossa on lyhyt ja pitkä (katkoviivoitettu) imuputki 3, välillä.

Kammiouunissa käytettiin $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ mukaista ammoniumpolyvanadaattia, jonka vanadiinipitoisuus oli 51,15 % ja joka sisälsi 5,68 % ammoniakkia. Ammoniumpolyvanadaatti valmistettiin saostamalla pH-arvossa 2,1.

Pyörivässä uunissa käytettiin kaavan NH_4VO_3 mukaista ammoniummetavanadaattia, jonka vanadiinipitoisuus oli 43,56 % ja NH_3 -pitoisuus 14,54 %. Ammoniummetavanadaatti valmistettiin pH-arvossa yli 8.

Pyörivän uunin pituus oli 1600 mm ja halkaisija 300 mm. Pyörivän uunin kaltevuus oli 0,5 %, kierrosluku 3 kierrosta minuutissa ja täyttöaste 7 %. Lämpötila kuivausvyöhykkeessä ja hajoamisvyöhykkeessä

oli 500°C ja jälkihapetusvyöhykkeessä 550°C. Kokeen kesto aika oli 8 tuntia.

Taulukossa 2 on esitetty käyttöarvot keksinnön mukaisella pyörivällä putkella. Raitiin ilman määrää, kunkin lämmitysvyöhykkeen lämpötilaa, pyörivän uunin täyttöastetta ja kierroslukua sekä kaltevuutta muuteltiin. Edelleen muuttui kosteuspitoisuus, teho ja koeaika. Tulokset osoittavat kokeen n:o 2 analyysiarvojen olevan parhaimmat. Kaikkia kolmea vanadiinituotetta voidaan käyttää katalyyttien valmistukseen. Seuraavassa taulukossa on annettu uudelleen kemian teollisuudessa vanadiinituotteen puhtaudeksi tyypillinen analyysi:

V_2O_5	vähintään	98,5 %
$V_2O_3 + V_2O_4$	korkeintaan	0,8 %
VN	korkeintaan	0,2 %
muut epäpuhtaudet	korkeintaan	0,5 %

Pyörivän uunin 12 koko pidettiin taulukossa 2 kuvatuissa koe-esimerkeissä edellä mainittuja arvoja vastaavina. Lähtöaineeksi valittiin koostumukseltaan seuraava aine ammoniummetavanadaatti (vedetön):

V	=	43,1 %
NH_3	=	14,2 %
Na_2O	=	0,1 %
SiO_2	=	0,2 %

Yhteenvedona todettakoon, että keksinnön kohteena on menetelmä ja laite vanadiinipentoksidin (V_2O_5) valmistamiseksi hajottamalla termisesti ammoniummetavanadaatteja. Menetelmän tarkoituksena on valmistaa jatkuvatoimisesti vanadiinihappoa, joka ei oleellisesti sisällä alempi-arvoisia vanadiinioksiedeja (V_2O_3) ja vanadiininitridejä. Menetelmä käsittää seuraavat vaiheet:

Ammoniummetavanadaattia pidetään ensimmäisessä vyöhykkeessä määrättyssä alkulämpötilassa,

ammoniummetavanadaattia kuumennetaan ensimmäisessä vyöhykkeessä niin kauan, että vesi höyrystyy oleellisesti ammoniummetavanadaatista ja että se on kuivaa materiaalia,

kuivattu materiaali siirretään toiseen vyöhykkeeseen,

kuivattu materiaali kuumennetaan toisessa vyöhykkeessä toiseen lämpötilaan vanadiinioksidin, ammoniakin ja jäännösvesihöyryn muodostami-

seksi ja jotta osa materiaalista hydrolysoituisi, vanadiinioksidi siirretään kolmanteen vyöhykkeeseen, jossa lämpötila on korkeampi kuin ensimmäisessä ja toisessa vyöhykkeessä, vanadiinipentoksidin muodostamiseksi tässä lämpötilassa, vanadiinipentoksidi jäädytetään.

Taulukko 1

Laite	Kammiouuni epäjatkua	Pyörivä uunireaktori jatkuvatoiminen lyhyt imuputki pitkä imuputki	
		1	2
Esim. n:o	0		
Teho kg tuntia ja lämmityspinnan m ² kohti	10,-	14,3	20,5
Teho kg tuntia ja venktorin tilavuus-m ³ kohti	14	197	282
Laatu, %			
V ₂ O ₅	79,2	91,1	98,9
V ₂ O ₃ ja V ₂ O ₄	17,2	7,1	0,6
VN	3,2	1,4	0,1
muut epäpuhtaudet	0,4	0,4	0,4

Taulukko 2

Parametri		Koe n:o		
		2	3	4
Tuoreen ilman määrä	(m ³ /h)	15	15	22
Kuivausvyöhyke	(°C)	420	500	300
Hajoamisvyöhyke	(°C)	510	500	600
Hapetusvyöhyke	(°C)	560	550	650
Täyttöaste	(til.-%)	20	25	15
Kierrosluku	(kierr./min.)	7	4	3
Kaltevuus	(%)	0,5	1	1,5
Ammoniummetavana- daattimäärä	(kg/h)	51	58,6	50
Kosteuspitoisuus	(%)	18,2	24,8	6,3
Koeaika	(h)	10	16	83
Ammoniumvanadaatin ko- konaismäärä	(kg)	510	938	4144
Lopputuotteen määrä	(kg)	318	479	2638
Jauheen väri		keltainen	keltainen	keltainen
Analyysi:				
V ₂ O ₅	(%)	98,9	98,8	98,7
V ₂ O ₃ ja V ₂ O ₄	(%)	0,6	0,7	0,7
VN	(%)	0,1	0,1	0,2
muut epäpuhtaudet	(%)	0,4	0,4	0,4
Hajottimen teho				
kg tuntia ja lämmityspinnan m ² :ä kohti		20,5	19,8	21
kg tuntia ja reaktorin tilavuus-m ³ :ä kohti		282	272	289

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä jauhemaisen vanadiinipentoksidin valmistamiseksi yhdessä työvaiheessa hajoittamalla termisesti yli 10 % NH_3 sisältävää ammoniummetavanadaattia, t u n n e t t u seuraavista vaiheista:

A) edeltäpäin määrätty määrä kosteata ammoniummetavanadaattia kuumennetaan ensimmäisessä, eli kuivausvyöhykkeessä lämpötilaan $300 - 500^\circ\text{C}$, kunnes vesi oleellisesti on poistunut,

B) kuivattu materiaali kuumennetaan hajoamisvyöhykkeessä lämpötilaan $500 - 600^\circ\text{C}$ vanadiinioksidin ja NH_3 :n muodostamiseksi ensimmäisessä vyöhykkeessä muodostuneen vesihöyryn länsäollessa,

C) vanadiinioksidi kuumennetaan jälkihapetusvyöhykkeessä lämpötilaan $550 - 650^\circ\text{C}$ vanadiinipentoksidin muodostamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jälkihapettimena käytetään kuumaa ilmaa, jonka lämpötila on $100 - 600^\circ\text{C}$, parhaiten 300°C .

3. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että teho tunnissa on $0,2 - 0,6 \text{ m}^3$ ilmaa ammoniummetavanadaattikiloa kohti, parhaiten $0,3 \text{ m}^3/\text{kg}$.

4. Laite jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukaisen menetelmän suorittamiseksi, t u n n e t t u siitä, että epäsuorasti kuumennetun pyörivän uunin (12) avulla on muodostettu kuivausvyöhyke (2), hajoamisvyöhyke (4) ja jälkihapetusvyöhyke (5), jolloin uunin sisäosa on varustettu sekoitussiivillä (13) ja hajoamisvyöhykkeessä (4) on hajoamiskaasujen poistamiseksi tarkoitettun aksiaalisen imuputken (3), jonka pituus on mitoitettu siten, että kuivausvyöhykkeestä (2) tuleva vesihöyry hydrolysoi vanadiininitridin hajoamisvyöhykkeessä (4), jonka uunin (12) päähän on sijoitettu patoamiselin (7), jolla ohjataan hajoamiskaasuja ja vesihöyryä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että jälkihapetusvyöhykkeen (5) materiaalin poistopuolelle on tehty patoamislevy tai patoamisputki (7), jonka sisäaukon halkaisija on korkeintaan puolet pyörivän uunin (12) halkaisijasta, ja patoamisvyöhyke on mitoitettu siten, että hajoamiskaasut laimenevat vesihöyryllä ennenkuin ne kohtaavat ilman.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että imuputken (3) imuaukko sijaitsee hajoamisvyöhykkeen (4) päässä.

7. Patenttivaatimuksen 4, 5 tai 6 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että pyörivän uunin (12) päähän on sijoitettu tuoreen ilman syöttöliitännät (6).

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av pulverformad^{ig} vanadinoxid i ett arbetssteg genom att termiskt sönderdela över 10 % NH_3 innehållande ammoniummetavanadat, k ä n n e t e c k n a t av följande steg:

A) en förut bestämd mängd fuktig^{t/} ammoniumvanadat upphettas i en första, d.v.s. upphett^{tork}ningszon, till 300 - 500°C tills vattnet väsentligen har avlägsnats,

B) det torkade materialet upphettas i sönderdelningszonen till 500 - 600°C för bildande av vanadinoxid och NH_3 i närvaro av i den första zonen bildade vattenånga,

C) vanadinoxiden upphettas i en efteroxidationszon till 550 - 650°C för bildande av vanadinpentoxid.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som efteroxidationsmedel används varm luft med en temperatur av 100 - 600°C, företrädesvis 300°C.

3. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att effekten per timme är 0,2 - 0,6 m³ luft per ammoniummetavanadatkilo, företrädesvis 0,3 m³/kg.

4. Anordning för utförande av förfarandet enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att med hjälp av en indirekt uppvärmd roterande ugn (12) har en torkningszon (2), en sönderdelningszon (4) och en efteroxidationszon (5) bildats, varvid ugnens innerdel är försedd med blandarskovlar (13) och i ugnen i sönderdelningszonen (4) finns ett axiellt anordnat sugrör (3) för avledning av sönderdelningsgaserna, vilket rörs längd är så dimensionerad, att vattenånga från torkningszonen (2) hydrolyserar vanadinnitriden i sönderdelnings-

— zonen (4), i vilken ugn (12) i ändan anordnats ett uppdämningsorgan (7),
varmed sönderdelningsgaserna och vattenånga styrs.

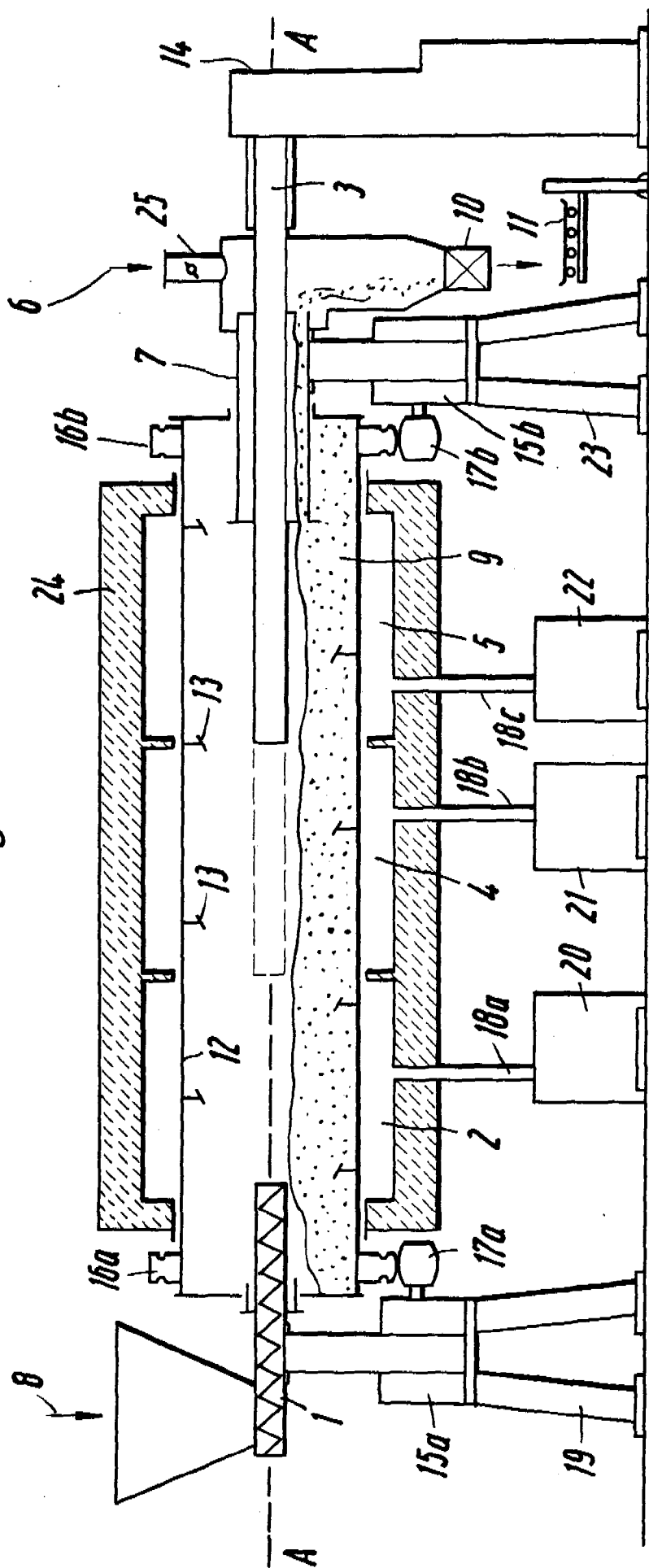
— 5. Anordning enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d
därav, att på materialets avgångssida ⁱ efteroxidationszonen
(5) har en uppdämningsskiva eller ett uppdämningsrör (7) anordnats,
vars inneröppnings diameter är högst hälften av den roterande
ugns (12) diameter, och uppdämningszonen är så dimensionerad,
att sönderdelningsgaserna utspäds med vattenånga ^{innan} före de stiger
upp i luften.

— 6. Anordning enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d
därav, att sugrörets (3) sugöppning ^{befinner sig} är i ändan av sönderdelnings-
zonen (4).

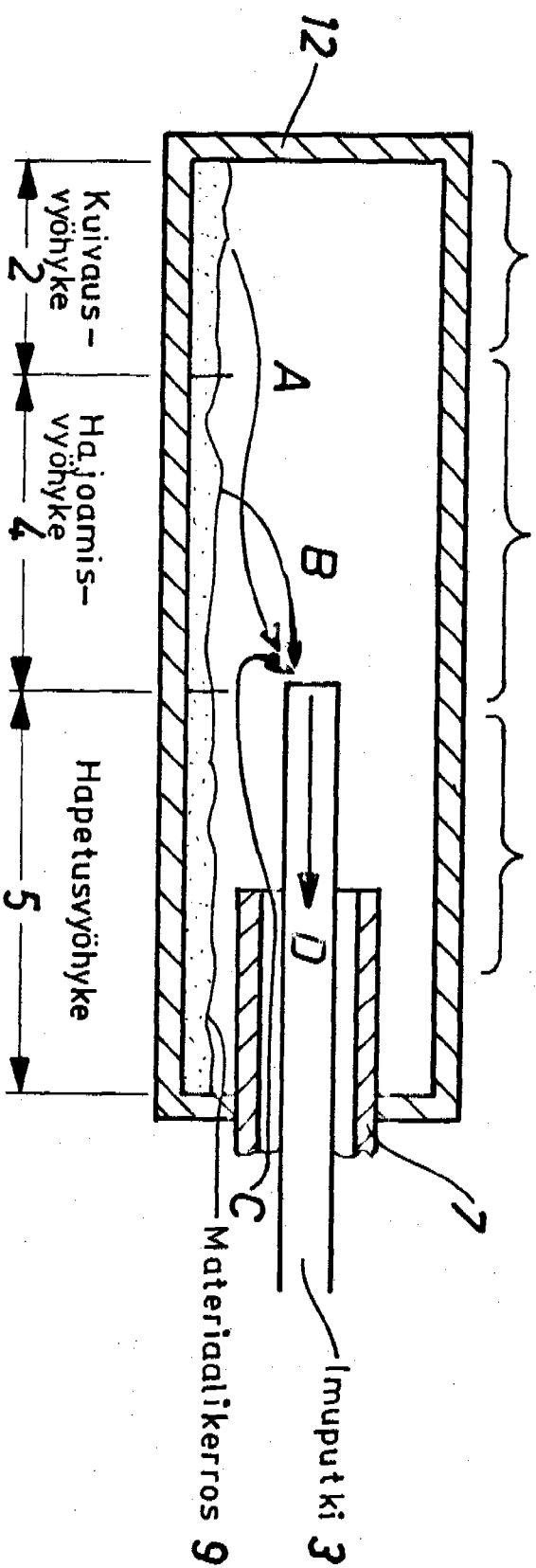
7. Anordning enligt patentkravet 4, 5 eller 6, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att i ändan av den roterande ugnen (12)
har matningsanslutningar (6) för frisk luft anordnats.

LT

Fig. 1



Veden poistaminen NH_3 :n poistaminen ja nitridin hydrolyysi Hapettaminen



A = Vesihöyry

B = NH_3 - Kaasu

C = Ilma

D = Poistokaasuseos

Kaasun kulku hajoamisessa $\text{NH}_4\text{VO}_3 \longrightarrow \text{V}_2\text{O}_5$

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

P 32 302 (C22 6 55/00)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA 3 410 652 (23-21), 3 333 916 (23-21)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

25.1.83

PV

Allekirjoitus