

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 120421

Int. Cl. B 01 j 1/14 Kl. 12g-5/01

Patentsøknad nr. 1952/68 Inngitt 18.V 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 20.XI 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 19.X 1970

Prioritet begjært fra: 19.V-67 Tyskland,
nr. F 52.455 IVa

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
509 Leverkusen-Bayerwerk, Tyskland.

Oppfinnere: Hans Zirngibl, Zieglerstr. 7, Duisburg,
Walter Gutsche, Johannes-Heynen-Str. 16,
Krefeld, Klaus Wauschkuhn, Scheiblerstr.
85, Krefeld-Bockum og Walter Weidmann,
Siedlerstr. 53, Duisburg-Mündelheim,
Tyskland.

Fullmektig: A/S Bryns Patentkontor Harald Bryn.

Innretning til gjennomføring av gassfasereaksjoner.

Oppfinnelsen vedrører en innretning til gjennomføring av reaksjoner mellom gasser resp. damper, fortrinnsvis for fremstilling av faste stoffer.

Til sammenblanding resp. til reaksjon av gasser er det allerede foreslått flere fremgangsmåter. Svært mange herav arbeider med brennere som består av koaksiale rør eller kanaler. Derved foregår reaksjonsdeltakernes blanding imidlertid bare ved gasstrålenes kantsoner, nemlig i den grad som de naboplaserte gasstråler gjensidig opprives i deres kantsoner. Denne omstendighet fører lett til en forsinket blanding, således at reaksjonssonen strekker seg over et vidt område og såvel temperaturen i reaksjonsområdet som også oppholdstiden

120421

av de allerede dannede forbindelser i området for høye temperaturer er meget forskjellige.

Ved fremstilling av faste stoffer fra slike reaksjoner kommer det ofte vesentlig an på at partiklene er av enhetlig og nøyaktig definert størrelse. Ved reaksjonens gjennomføring er det derfor av største betydning at blandingen av reaksjonsdeltakerne foregår hurtigst mulig under nøyaktig kontrollerte betingelser, for bare da er det sikret enhetlige reaksjonsbetingelser.

Hurtigere og bedre kontrollerbart forløper blandingen av komponentene ifølge et ytterligere forslag når de sammenblandes i tverrstrøm.

Ved fremstilling av finfordelte faste stoffer består alltid den fare at det opptrer avsetninger, spesielt på eller i nærheten av metall- eller halvmetallforbindelsenes inntredelsesåpning, og som kan være meget forstyrrende. Ifølge forskjellige forslag skal det legges et inertgass-slør mellom de forskjellige komponenters gasstråler. I dette tilfelle nedsettes riktignok avsetningsfaren, derfor blir imidlertid blandingen av reaksjonskomponentene ved parallellstrømblanding ennå mer langsomgjort. Det er nå blitt funnet at tverrstrømsammenblanding av slike inertgasslør innvirker meget mindre på blandingen og kornstørrelsene, og på kornstørrelsesfordelingen influeres det praktisk talt overhodet ikke.

Oppfinnelsen vedrører en innretning til gjennomføring av gassfasereaksjoner med en reaktor som i det vesentlige består av et blande- og reaksjonsrom såvel som et dertil knyttet kjølerom og ved en ende er utstyrt med en sentral innløpsåpning for en reaksjonskomponent, samt en sideinnløpsåpning for ytterligere reaksjonskomponenter, og ved den annen side med en utløpsåpning for reaksjonsproduktene, idet innretningen er karakterisert ved at den består av et ringformet fordelerrom for reaksjonsdeltakerne anordnet koaksialt rundt blandekammeret med spalte- eller dyseformede utløpsåpninger forsynt med en delvis brutt barriere anordnet i nevnte åpninger mellom rommet og blandekammeret og med et fordelerrom for inertgass med utløpsåpninger til blandekammeret anordnet koaksialt om nevnte åpninger og med et ytterligere fordelerrom for inertgass anordnet over og under åpningene og med porøse vegger mellom rom og kammer.

Komponentenes foroppvarming kan foregå på ønsket måte således f.eks. på konvensjonell måte ved varmeutveksler eller ved hjelp av varmeelementer; det kan i et forankoplet brennkammer

120421

forbrennes en hjelpegass, det kan også anvendes elektriske innretninger som motstandslagring, lysbuer, plasmabrennere eller høyfrekvensinduksjon.

Fremgangsmåten hvor innretningen ifølge oppfinnelsen benyttes egner seg meget godt til fremstilling av findelte faststoffer i kontrollert form og størrelse av gassformede komponenter. Blant annet lar det seg på denne måte fremstille oksydiske forbindelser, spesielt i en pigmentfinfordeling, dessuten f.eks. nitrider eller karbider. Ved fremstilling av oksyder fører man den fordampede metallforbindelse - godt egnet hertil er halogenider og spesielt kloridene av elementene titan, silisium, aluminium, zirkon, jern, sink, bor, germanium og elementene fra VA- eller VB-gruppen i det periodiske sytem (Chemiker-Kalender 1956 - Springer Verlag, side 2), fortrinnsvis gjennom den omtalte fordeler og den oksyderende gasstrøm sentralt ovenifra og inn i blande- og reaksjonsrommet, i det følgende kalt blandekammeret.

Fremgangsmåten hvor innretningen ifølge oppfinnelsen benyttes er ved fremstilling av faste stoffer ikke begrenset til anvendelse av rene gasser, men det kan også anvendes gassblandinger for å komme til blandingsforbindelser, således f.eks. blandede nitrider, karbider, oksyder eller for å forebygge avleiringer av finfordelte faststoffer, kan man omgi de gjennom fordeleren (fordelerplaten) inntredende gasser dessuten med et inert gasslør. Som nevnt innledningsvis har det vist seg at anvendelsen av et inertgasslør praktisk talt ikke forstyrrer ved blandeprosessens tverrstrømsammenblanding og produktet influeres ikke i dets kornstørrelse og partikkelstørrelsesfordeling. Ved anvendelsen av en ringspalte som innløpsåpning for den ene komponent befinner det seg derfor i fordeleren under og eventuelt også over halogenidinntreden en ytterligere resp. ytterligere ringspalter, som drives med inertgass. Anvendes det som innføring for den ene komponent dyser så anvendes rundt innløpsåpningene hver gang dessuten et konsentrisk rør, hvorigjennom inertgassen innblåses.

Som inertgass anvendes under reaksjonsbetingelsene i den egentlige reaksjon ikke deltagende gasser som f.eks. nitrogen, klor eventuelt i blanding med karbonmonooksyd eller tetraklorkarbon.

En fare for avleiringsdannelse består imidlertid ikke bare ved inntredelsesåpningen resp. inntredelsesåpningene for den ene komponent, men også umiddelbart under og i tilfelle tilbake-

.hvirvling også over. Derfor anvendes som blandingskammervegger under og over spalten resp. dysene porøse materialer som likeledes spyles med inertgass.

Blandingskammeret med sideinnføring av gassene består av to metallsylindre og derimellom befinnende fordelerplater. Hver metallsylinder som ved en ende har en flens, er innvendig utstyrt således med et porøst materiale at det mellom det porøse materiale og metallsylindringen forblir et fordelingsrom for inertgassen, hvorfra inertgassen trykkes gjennom de porøse vegger. Som porøst materiale kommer det av metaller f.eks. på tale nikkel, fortrinnsvis lar det seg også anvende grafitt. Grafitt kittes på de eventuelle frontflater med metallveggen, eventuelt kan man også utstyre i tillegg begge materialer med gjenger og dreie i hverandre. Spesielt egnet har det vist seg å forbinde den porøse grafittdel under utsparing av et tilstrekkelig stort ringrom for fordeling av spylegassen med en bakvegg av tett grafitt og å innsette den tette grafittdel passende og eventuelt med gjenger i metallsylindringen.

Til spesielle avtetteringer på frontflaten egner det seg elektrolytiske metallutskillelser på metallveggen og grafitt, idet fortrinnsvis metallet utskilles av det metall som metallsylindringen er fremstilt av, f.eks. nikkel. Det lønner seg for beskyttelse av kitningen å avkjøle flensene. Mellom disse to metallsylindre legges fordelingsplaten som inneholder inntredelsesåpningene for den ene komponent og de tre elementer holdes sammen over flensen med skruer.

Til blandekammerne slutter det seg det egentlige reaksjonsrør resp. oppholdskammeret. Velger man for reaksjonsrøret en større diameter enn for blandekammeret så kan man utforme overganger konisk, derved unngås hjørner og kanter som ville innvirke på gassføringen.

Blandingskammeret resp. fordeleren vises på figurene 1 til 5.

Fig. 1 viser den samlede blandingskammerkonstruksjon i horisontalt snitt. Til dette blandekammeret slutter det seg på den ene side det egentlige reaksjonsrør resp. oppholdstidsrøret, mens det på den annen side befinner seg tilførsel for de aksialt innførte reaksjonskomponenter.

Fig. 2 er et snitt gjennom fordelerplaten.

Fig. 3 viser en delbar fordelingsplate med ringsslisser.

Fig. 4 viser en fordelingsplate som som inntredelsesåpninger har dyser, mens

120421

fig. 5 viser en variant av den på fig. 1 viste fordeler, hvor det bak slissen av oppdemningen 4 i uttredelsesledningen er innsatt en ring 29.

Fig. 1: I midten befinner det seg en fordelerplate 1. Den har utvendig et ringformet fordelerrom 2, hvori de komponenter som skal omsettes innføres radielt eller tangentielt gjennom tilførsel 3. Over barriere 4 med tallrike gjennombrudd kommer forbindelsen inn i ringspalte 5 og trer ved 6 inn i blandingsrommet 7. Over og under inntreden for reaksjonsdeltakerne befinner det seg ytterligere ringspalter 8 og 9, som tjener til innføring av klor resp. en annen med hensyn til reaksjonen inertgass, matningen foregår over tilførsel 10 og 11. I ringspaltene kan det være innbygget avstandsholdere 12.

Over og under fordelerplaten befinner det seg identiske bygningsdeler, det er derfor tilstrekkelig å beskrive den ene del. Den består av en metallsylinder 13, som innvendig er foret med porøst materiale 14. Gjennom ledning 15 trykkes inertgass inn i ringrommet 16 og går deretter gjennom porene av veggen 14 inn i reaksjonsrommet 17. På den ene side har metallsylinderen en flens 18 som kan avkjøles, og ved hjelp av utboringer, som 19, kan kjølevæske føres til og fra. Ved hjelp av spenskruer 20 sammenholdes blandingskammeret. Ved 21 trer den varme oksyderende gass inn.

Fig. 2 viser et snitt gjennom kammeret ifølge fig. 1 i planet AA' og viser fordelingsrommet 2, diket 4, ringspalten 5 med avstandsholderne 12 og den - her tangentielt viste - tilførsel 3.

Fig. 3 viser en fordelingsplate med ringspalte, slik den anvendes i blandingskammeret vist på fig. 1. Platen på fig. 3 er imidlertid delbar og sammenholdes ved hjelp av flensene 22 og 23. Den delbare fordelerplate muliggjør også med små deler å sammenholde et antall av plater med de forskjelligste høyder for ringspalten.

Fig. 4 gjengir et snitt gjennom en dyseplate. Uforandret er fordelingsrommet 2 og tilførsel 3, herifra strømmer reaksjonsdeltakerne gjennom utboringer 24 inn i de enkelte dyser, som munnar radialt i blandingsrommet 7.

Inergass inntreer ved 26 i platen, kommer i et eget fordelerrom 27 og deretter i et ringrom 28 som omgir dysene 25 konsentrisk. Herifra inntreer likeledes inertgass i blandingsrommet, idet den fullstendig omgir reaksjonsdeltakerens gasstråle som trer ut gjennom dysene.

120421

Som materiale for fordelerplaten kommer det prinsipielt på tale alle vanlige metalliske materialer som f.eks. jern, stål, titan, nikkel og mange andre temperatur- og korrosjonsfaste materialer, som f.eks. keramikk. Anvendelsesmulighetene bestemmes i enkelttilfelle av reaksjonsmediet og av temperaturen. Overraskende har det vist seg at i nærvær av klor og også varmt oksygen angripes nikkel ikke eller omtrent ikke, således at nikkel lar seg anvende som materiale ved reaksjoner av metall- eller metalloïdhalogenider med oksygen ved høye temperaturer.

Alt ettersom gasshastigheten og trykkforholdene er i fordelerplaten kan det være mulig at ved anvendelse av en ringspalte på tross av fordelerrom og et dike med slisser er gassfordelingen ikke helt jevn i spaltrommet og ved inntreden i blandingsrommet (5 og 6 på fig. 1) og strengedannelse begunstiges hvilket kan ha tilfølge tilbakevirvling og dermed produktavleiring i spaltrommet. Denne vanskelighet lar seg overvinne når man (sett i gassens strømningsretning) bak dikets slisser dessuten anvender en ring 29 som brekker strålene. Denne variant er vist på fig. 5.

For blandingene er de enkelte gasstrålers impuls resp. deres impulsforhold medavgjørende. Med impulsforhold skal det her forstås forholdet mellom impulsen av den gjennom dysene resp. ringspaltene inntredende gass til impulsen av den loddrett ovenifra kommende gass. Impulsen av den fra dysene resp. fra ringspaltene uttredende gass skal alltid være større enn for den sentralt ovenifra kommende gass, impulsforholdet skal altså være større enn 1, fortrinnsvis større enn 2. Forholdet kan imidlertid også være meget høyere, f.eks. inntil 50, fortrinnsvis inntil 40.

Eksempel 1.

Titantetraklorid ble omsatt til oksyd i en innretning som er gjengitt i fig. 1. 70 liter flytende titantetraklorid ble fordampet i en varmeutveksler og deretter oppvarmet til 500°C. Oppvarmingen av $TiCl_4$ til maksimalt 500°C muliggjør å utføre reaktor og ledningen i nikkel.

Titantetrakloridet trådte inn ved 3 i en fordelerplate, fordelte seg i fordelerrommet 2, passerte diket 4 gjennom et flertall slisser og strømmet gjennom ringspalten 5 inn i blandekammeret 7.

Oksygenet i forholdet 1,25:1 referert til $TiCl_4$, ble foroppvarmet til 700°C og ved forbrenning av et brennstoff i denne O_2 -strøm videreoppvarmes gassen, innføres ved 21 i blandekammeret og blandes ved 7 med tetrakloridstrømmen. Oksygenstrømmens opp-

varmning foregikk så høyt at det for blandingen av reaksjonsgassene oppnådde en temperatur på 1030°C uten hensyn til reaksjonsvarmen.

Gjennom tilførsler 10 og 11 ble det hvert sted innført $1 \text{ Nm}^3/\text{time}$ klor som gjennom ringspalte 8 og 9 trådte inn i blandekammeret.

De porøse vegger 14 ble under forsøket spylt med klor som ble trykket gjennom veggen fra ringrommet 16.

Før inntreden i overoppheteren ble det til TiCl_4 -dampen dessuten tilblandet dampformet aluminiumklorid, nemlig i en slik mengde at produktet inneholder 1 vektprosent Al_2O_3 .

Konsentrasjonen av TiCl_4 i reaksjonsblandingen utgjorde 28 volumprosent.

Det dannede produkt var TiO_2 -rutil i pigmentfin fordeling. Pigmentegenskapene var meget gode, således utgjorde lysgjøringssevnen ifølge DIN 53.192 865 enheter, Reynoldtallet var 1800, den hyppigste partikkelstørrelse var ca. $0,24 \mu$ ved en snever partikkelstørrelsesfordeling, pigmentet hadde utmerket dekkraft og en meget god hvithetsgrad.

Eksempel 2.

Denne gang ble det anvendt et blandekammer med dyser slik det er gjengitt på fig. 4.

Titantetraklorid ble fordampet med en hastighet på 41 liter pr. time og oppvarmet i en innretning ved hjelp av motstandsoppvarmning ved ca. 500°C . Deretter ble det tilblandet dampformet aluminiumklorid, nemlig i en slik mengde at det dannede TiO_2 inneholder ca. 1 vektprosent Al_2O_3 . $\text{TiCl}_4/\text{AlCl}_3$ -blandingen trådte gjennom 3 inn i fordelerrommet 2 og gjennom dysene 25 inn i blanderrommet 7, den i fordelerrommet 2 målte temperatur utgjorde 455°C . Uttredelseshastigheten fra dysene utgjorde 9,1 m/sek. Ved 26 ble det innført kaldt klor som fordelte seg over ringrommet 27 og gjennom det koaksiale ringrom 28 likeledes trådte inn i blanderommet. Inntredelseshastigheten utgjorde 4 m/sek. Derved ble halogenidgassstrømmen omgitt av en mantel av klogass og hindret en reaksjon ved dysemunningen.

Den oksyderende gass trådte inn loddrett ovenifra i blanderommet 7, den besto av oksygen som ble anvendt med 30% i støkiometrisk overskudd og $4 \text{ Nm}^3/\text{time}$ nitrogen.

Den oksyderende gass ble oppvarmet ved hjelp av en plasmabrenner ved en slik temperatur at den samlede gassblandings

120421

temperatur utgjorde i blandesonen ca. 990°C.

Blandekammerets porøse vegger ble spylt med 4 Nm³/time klor.

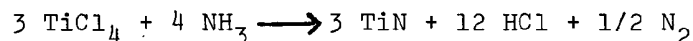
Det på denne måte fremstilte titandioksyd besto av rutil i pigmentfin fordeling av utmerkede optiske egenskaper. Lysgjøringssevne ifølge DIN utgjorde 830, lysgjøringssevnen ifølge Reynolds 1750. Produktet var mykt og lot seg meget lett male opp. Den hyppigste partikkeldiameter av primærpartiklene utgjorde 0,234, partikkelstørrelsesfordelingen var forholdsvis snever. Pigmentets dekkraft og hvithetsgrad var utmerket.

Eksempel 3.

Det ble anvendt en innretning som vist på fig. 3. Den frie diameter av blandesonen 7 i høyden av ringspalten 5 utgjorde 50 mm, høyden av ringspalten 5 utgjorde 1 mm.

Titantetraklorid ble fordampet med en hastighet på 10 liter pr. time og oppvarmet ved hjelp av en elektrisk motstandsoppvarmning ved ca. 500°C. Over ledning 3 ble halogenidet ført inn i innretningen, fordelte seg i ringrommet 2 og trådte inn gjennom ringspalten 5 ved 6 i blanderommet 7. Halogenidets temperatur ble i 2 målt med 470°C, følgelig var inntredelseshastigheten ved 6 ca. 9,75 m/sek.

Ammoniakk ifølge formel



i 100%-ig støkiometrisk overskudd, ble sammenblandet med 1,5 Nm³/time i plasmabrenner høyoppvarmet nitrogen og innført sentralt ovenifra i blanderommet 7, inntredelseshastigheten utgjorde ca. 6 m/sek. Med plasmabrenneren ble det innført så meget varme i systemet at reaksjonsgassblandingen hadde en temperatur på 1050°C.

Gjennom tilførsler 10 og 11 ble det innført nitrogen som beskyttelsesgass. Gjennom blandekammerets porøse vegger ble det likeledes trykket inn nitrogen.

Den reaktor som tilknytter seg etter blandekammeret ble minst holdt ved 220°C for å unngå en utfelling av dannet NH₄Cl.

Det dannede titannitrid ble samlet og deretter vasket. Pr. time ble det dannet 3,83 kg TiN, hvilket tilsvarer en 68%-ig omsetning av TiCl₄.

120421P a t e n t k r a v .

1. Innretning til gjennomføring av gassfasereaksjoner med en reaktor som i det vesentlige består av et blande- (7) og reaksjonsrom (17) såvel som et dertil knyttet kjølerom (19) og ved en ende er utstyrt med en sentral innløpsåpning for en reaksjonskomponent, samt en sideinnløpsåpning (6) for ytterligere reaksjonskomponenter, og ved den annen ende med en utløpsåpning for reaksjonsproduktene, k a r a k t e r i s e r t ved at den består av et ringformet fordelerrom (2) for reaksjonsdeltakerne anordnet koaksialt rundt blandekammeret (7) med spalte- eller dyseformede utløpsåpninger (6,25) forsynt med delvis brutt barriere (4) anordnet i nevnte åpninger mellom rommet (2) og blandekammeret (7) og med et fordelerrom (27) for inertgass med utløpsåpninger (8,9,28) til blandekammeret (7) anordnet koaksialt om nevnte åpninger (6) og med et ytterligere fordelerrom (16) for inertgass anordnet over og under åpningene (6,8,9) og med porøse vegger (14) mellom rom (16) og kammer (7).
2. Innretning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at innretningen består av keramisk eller metallisk materiale, fortrinnsvis nikkel.
3. Innretning ifølge et av kravene 1-2, k a r a k t e r i s e r t ved at de porøse vegger (14) består av keramisk materiale, grafitt eller porøst materiale, fortrinnsvis nikkel.

Anførte publikasjoner:

Norsk utl.skrift nr. 116.198
Britisk patent nr. 764.082
U.S. patent nr. 2.915.367

120421

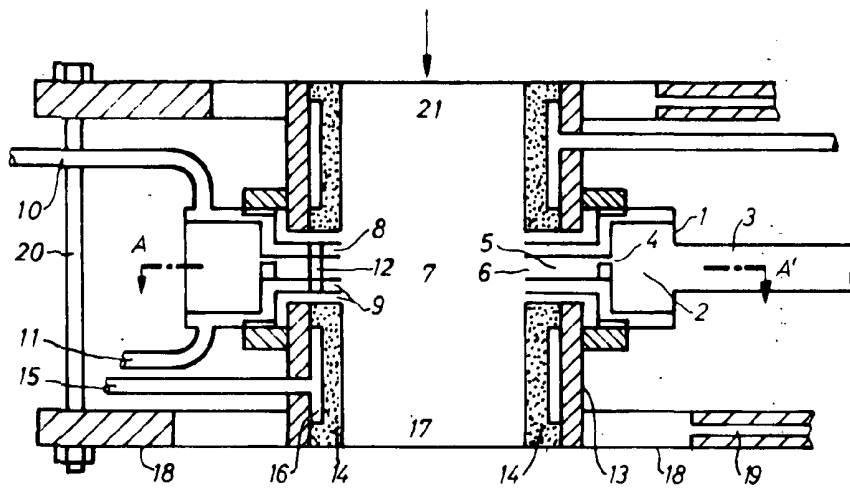


FIG. 1

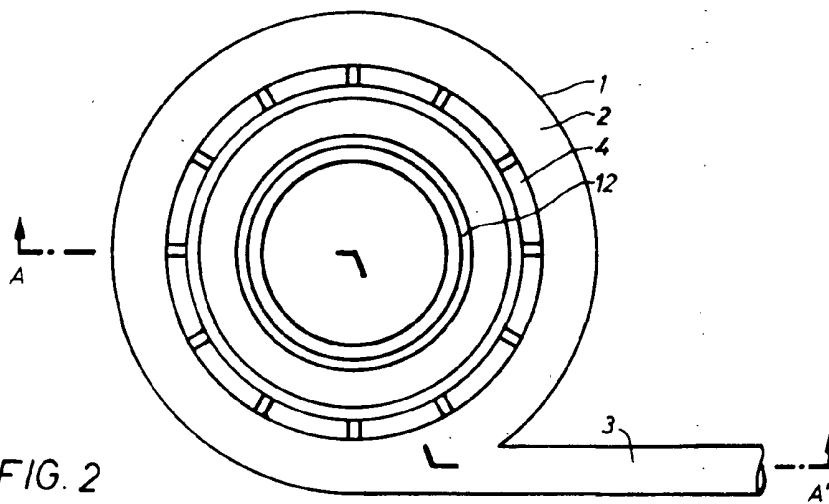


FIG. 2

120421

