

NORGE

[B] (11) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 130940



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 01 b 21/06
C 01 b 31/30

(52) Kl. 12i-21/06
12i-31/30

(21) Patentsøknad nr. 3165/70

(22) Inngitt 20.8.1970

(23) Løpedag 20.8.1970

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 22.2.1972

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 2.12.1974

(30) Prioritet begjært fra: -

- (71)(73) N.V. Hollandse Metallurgische Industrie Billiton,
Westervoortsedijk 67 d,
Arnhem, Nederland.
- (72) Servaas Middelhoek, Laan van Klarenbeek 94,
Arnhem, Nederland.
- (74) Siv.ing. Rolf Dietrichson.
- (54) Fremgangsmåte til fremstilling av
vanadiumkarbonitrid- og/eller
vanadiumnitrid.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til fremstilling av vanadiumkarbonitrid- og/eller vanadiumnitrid. Det er kjent fra litteraturen (ULLMANN, bind 5 (1954), side 94) at karbonholdige vanadiumforbindelser kan fremstilles fra vanadiumoksyd ved innføring av karbonet ved temperaturer på ca. 1500°C eller høyere ved hjelp av forbindelser som inneholder karbon i fast form eller fast karbon som f.eks. kjønrrøk. En temperatur på 1800°C er endog nevnt for oppnåelse av et karbid med tilstrekkelig karbon.

Det er nå funnet at vanadiumkarbonitrid og vanadiumnitrid kan fremstilles enkelt ved anvendelse av et gassformet hydrokarbon, fortrinnsvis naturgass. Ifølge oppfinnelsen gis der således anvisning på en fremgangsmåte til fremstilling av vanadium(karbo)nitrid som angitt i krav 1.

Vanadium(karbo)nitridene kan anvendes i stål for å øke dettes vanadium- og eventuelt karboninnhold.

Omsetningen i henhold til oppfinnelsen kan utføres på mange måter. Valget av utførelsesmåte kan være bestemt av det ønskede karboninnhold i det ferdige produkt, som kan bestå hovedsakelig av vanadiumkarbonitrid, hovedsakelig av en blanding av vanadiumkarbonitrid og vanadiumkarbid og/eller vanadiumnitrid, hovedsakelig av en blanding av vanadiumkarbid og vanadiumnitrid eller hovedsakelig av vanadiumnitrid. Hvis det ønskes, kan det fremstilte sluttprodukt inneholde fritt karbon.

Fremgangsmåten kan f.eks. utføres ved at det gassformede hydrokarbon (eventuelt blandet med hydrogen, nitrogen og/eller ammoniakk) føres over eller gjennom det oksydiske vanadiumpentoksyd på en slik måte at materialet omdannes hovedsakelig til oksykarbider og/eller oksykarbonitrid, hvorefter nitrogen eller ammoniakk, eventuelt blandet med hydrogen, føres over eller gjennom det således omdannede materiale. Denne fremgangsmåte er særlig egnet ved fremstilling av vanadiumnitrid som er praktisk talt fritt for karbon.

Det er også mulig å utføre fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen ved å anvende en eneste gassblanding som hovedsakelig består av metan og nitrogen og/eller ammoniakk og eventuelt hydrogen, idet metaninnholdet, hvis det er ønskelig, kan reduseres under prosessen. Det er også mulig å omdanne utgangsmaterialet først hovedsakelig til vanadiumoksykarbider med en gass som i det vesentlige består av hydrokarbon, hvorefter det således omdannede materiale ytterligere bringes til å reagere med en gassblanding som inneholder hydrokarbon og nitrogen og/eller ammoniakk som kan ha fått tilsatt hydrogen.

De hydrokarboner som fortrinnsvis anvendes, er de med ett til tre karbonatomer. Spesielt er metan best egnet.

De gasser og gassblandinger som anvendes ved den foreliggende fremgangsmåte, behøver avgjort ikke bestå bare av de ovenfor angitte bestanddeler (hydrokarbon, nitrogen, ammoniakk og hydrogen), men kan i tillegg inneholde andre bestanddeler som ikke vesentlig hemmer prosessen. Det er således funnet at selv gassblandinger som inneholder opp til 20 volumprosent CO, fremdeles er brukbare.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen utføres som nevnt ved en temperatur på mellom 800 og 1250°C. Fortrinnsvis er temperaturen på mellom 900 og 1100°C. En eventuell forreduksjon av f.eks. V_2O_5 til V_2O_3 kan finne sted ved lavere temperaturer. En slik forreduksjon kan med fordel utføres med gasser som føres ut fra hovedprosessen.

Videre er det mulig å fremstille det oksydiske vanadium på stedet sammen med én eller flere av de gasser som er innblandet i reaksjonen, fra en forbindelse som er ustabil ved reaksjonstemperaturen,

f.eks. ammoniummetavanadat.

Den fremstillingsmetode som foretrekkes, er den hvor der anvendes en eneste gassblanding som består hovedsakelig av metan og nitrogen og/eller ammoniakk og også kan ha fått tilsatt hydrogen. Atomforholdet mellom karbon og nitrogen skal som nevnt være mindre enn 2, og et forhold på mindre enn 1 er enda bedre.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen utføres fortrinnsvis kontinuerlig. Der kan anvendes prosesser med fluidiserte eller bevegede skikt, og også sjaktovner kan anvendes. Fremgangsmåten kan også passende finne sted i en roterende rørovn. I mange tilfelle er det fordelaktig at gass-strømmen beveger seg i samme retning som materialstrømmen.

Oppfinnelsen vil bli ytterligere beskrevet ved hjelp av følgende eksempler:

Eksempel I

En blanding av hydrogen, nitrogen og naturgass i forholdet 1:1:0,075 ble i 7 timer ført over 10 g vanadiumpentoksyd av teknisk kvalitet ved en temperatur av 1050°C. Det oppnådde produkt hadde følgende sammensetning:

77,5 vektprosent vanadium
13,8 vektprosent karbon
7,2 vektprosent nitrogen
0,35 vektprosent oksygen.

Eksempel II

En blanding av hydrogen, nitrogen og naturgass i forholdet 1:1:0,2 ble i 2 timer ført over 10 g vanadiumpentoksyd og teknisk kvalitet ved en temperatur av 1050°C. En blanding av hydrogen og nitrogen i forholdet 1:1 ble deretter ført over blandingen ved samme temperatur. Det oppnådde produkt hadde følgende sammensetning:

78,0 vektprosent vanadium
6,5 vektprosent karbon
12,5 vektprosent nitrogen
1,6 vektprosent oksygen.

Eksempel III

En serie av kontinuerlige forsøk ble utført i et oppvarmet roterende rør som dannet en liten vinkel med horisontalplanet for å lette transporten av materialet. Materialet ble matet inn og fjernet kontinuerlig. Strømmen av gass beveget seg i samme retning som

130940

materialstrømmen. I alle forsøkene ble materialet holdt på reaksjonstemperaturen i $1\frac{1}{2}$ time.

Den anvendte gassblanding besto enten bare av naturgass og ekstra nitrogen eller bare av naturgass og ammoniakk.

Resultatene er angitt i den nedenstående tabell:

Innmatet V_2O_5 av teknisk kvalitet, g/h	Naturgass l/h	Nitrogen l/h	Ammoniakk l/h	Temp. °C	Analyse			
					% O	% V	% N	% C
12,5	29	15	-	1050	0,5	76,4	4,2	18,0
ca. 13	60	25	-	975	0,6	78,7	4,3	14,9
12 - 13	32	25	-	1050	1,6	77,2	6,0	14,4
13,3	30	-	30	1050	0,7	77,8	6,1	13,9
12 - 13	35	-	30	1000	1,1	75,5	10,0	12,2 ⁺
12 - 13	44	-	60	950	1,4	74,2	16,2	6,7 ⁺

+) Størstedelen av karbonet (nesten 5%) var fritt, d.v.s. ikke kjemisk bundet.

Alle disse eksempler ble utført med naturgass fra Slochteren som inneholder ca. 85% metan og ca. 15% nitrogen.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til fremstilling av vanadiumkarbonitrid og/eller vanadiumnitrid, k a r a k t e r i s e r t ved at vanadiumpentoksyd ved en temperatur på mellom 800 og 1250°C omsettes med et gassformet hydrokarbon med 1-4 karbonatomer og med nitrogen og/eller ammoniakk og om ønskelig med hydrogen, idet atomforholdet C:N mellom karbon og nitrogen er mindre enn 2 og gassene bringes i berøring med vanadiumpentoksydet etter tur eller helt eller delvis samtidig.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at fremstillingen hovedsakelig utføres ved en temperatur på mellom 900 og 1100°C.

130940

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i -
s e r t ved at fremstillingen utføres ved anvendelse av en eneste
gassblanding som hovedsakelig består av metan og nitrogen og/eller
ammoniakk og eventuelt hydrogen.

4. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t ved at atomforholdet mellom karbon og
nitrogen er mindre enn 1.

(56) Anførte publikasjoner: Ingen.