



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets³ : C01F 7/60	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 82/ 02191 (43) Date de publication internationale: 8 juillet 1982 (08.07.82)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR81/00169 (22) Date de dépôt international: 23 décembre 1981 (23.12.81) (31) Numéros des demandes prioritaires: 80/27945 80/27946 81/23791 (32) Dates de priorité: 24 décembre 1980 (24.12.80) 24 décembre 1980 (24.12.80) 17 décembre 1981 (17.12.81) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ALUMINIUM PECHINEY [FR/FR]; 28, rue de Bonnel, F-69003 Lyon (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GURTNER, Bernard [FR/FR]; 5, boulevard Agutte Sembat, F-38000 Grenoble (FR). COHEN, Joseph [FR/FR]; 199, rue du Faubourg Saint Honoré, F-75008 Paris (FR). ANDRIOLY, Jean [FR/FR]; 'Les Chazeaux', F-38560 Jarrie (FR).		(74) Mandataire: GAUCHERAND, Michel; Péchiney Ugine Kuhlmann, 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cedex 3 (FR). (81) Etats désignés: AU, BR, JP, NO, US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: IMPROVED METHOD OF CARBOCHLORINATION OF ALUMINA IN A BATH OF MELTED SALTS (54) Titre: PROCEDE AMELIORE DE CARBOCHLORATION DE L'ALUMINE EN BAIN DE SELS FONDUS (57) Abstract Method for the production by carbochlorination of anhydrous aluminium chloride comprising contacting an alumina source comprised of agglomerates and a chlorination agent in the presence of a reduction agent in a bath of melted salts containing at least an alkaline and/or alkaline-earth halide, which is characterized in that, in order to cause an intimate contact between the gas, liquid and solid phases, a lining of the bath of melted salts is formed by means of said agglomerates. The application of this method leads to an hour production of aluminum chloride which is considerably improved, without requiring complex and costly technological solutions. (57) Abrégé Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre consistant à mettre en contact une source d'alumine constituée par des agglomérats et un agent de chloration en présence d'un agent réducteur dans un bain de sels fondus contenant au moins un halogénure alcalin et/ou alcalinoterreux, qui se caractérise en ce que, dans le but de provoquer un contact intime entre les phases gazeuse, liquide et solide, on constitue un garnissage du bain de sels fondus au moyen desdits agglomérats. L'application de ce procédé conduit à une production horaire de chlorure d'aluminium très améliorée, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à des solutions technologiques complexes et coûteuses.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	KP	République populaire démocratique de Corée
AU	Australie	LI	Liechtenstein
BE	Belgique	LK	Sri Lanka
BR	Brésil	LU	Luxembourg
CF	République Centrafricaine	MC	Monaco
CG	Congo	MG	Madagascar
CH	Suisse	MW	Malawi
CM	Cameroun	NL	Pays-Bas
DE	Allemagne, République fédérale d'	NO	Norvège
DK	Danemark	RO	Roumanie
FI	Finlande	SE	Suède
FR	France	SN	Sénégal
GA	Gabon	SU	Union soviétique
GB	Royaume-Uni	TD	Tchad
HU	Hongrie	TG	Togo
JP	Japon	US	Etats-Unis d'Amérique

-1-

PROCEDE AMELIORE DE CARBOCHLORATION DE
L'ALUMINE EN BAIN DE SELS FONDUS

L'invention concerne un procédé amélioré de formation de chlorure
5 d'aluminium anhydre par carbochloration de l'alumine en bains de
sels fondus.

Depuis longtemps déjà, il est connu de produire du chlorure d'alumi-
nium par carbochloration d'un minerai alumineux ou bien par carbo-
10 chloration de l'alumine obtenue par l'attaque d'un minerai en conte-
nant. L'importance économique que revêt l'obtention industrielle
du chlorure d'aluminium pour les applications catalytiques ou pour
la production électrolytique de l'aluminium, a conduit l'homme de
l'art à effectuer des recherches approfondies en ce domaine. C'est
15 ainsi que de nombreux procédés ont été décrits dans la littérature
spécialisée, qui concernent les procédés de production du chlorure
d'aluminium anhydre par carbochloration de l'alumine en phase tour-
billonnaire, ou en bains de sels fondus.

20 Le premier type de procédé, illustré par le brevet français 1 481 390
décrit la carbochloration de l'alumine avec l'obtention du chlorure
d'aluminium anhydre. Selon ce procédé, le chlorure d'aluminium anhy-
dre est obtenu par réaction avec de l'alumine en couche tourbillon-
naire de chlore et de charbon à faible teneur en cendres, à des tem-
25 pératures comprises entre 450°C et 600°C en utilisant le caractère
exothermique de la réaction :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{ C} + 3 \text{ Cl}_2 \longrightarrow \text{Al}_2\text{Cl}_6 + 3/2 \text{ CO}_2 + Q \text{ millithermies}$$

les réactifs solides pouvant être introduits séparément ou en mélange.

On peut ainsi produire, en régime continu, du chlorure d'aluminium
30 anhydre qui est entraîné à l'état gazeux avec les gaz d'échappement
pour être condensé dans une zone refroidie à cet effet.

Bien qu'il soit ainsi possible d'obtenir, de manière simple du chlorure
d'aluminium anhydre en un seul stade par réaction du chlore et du char-
35 bon avec de l'alumine en couche tourbillonnaire, ce procédé exige que
l'on utilise un charbon à faible teneur en cendres, celle-ci ne de-
vant pas être supérieure à 1 %. De plus, pour assurer un cours correct

-2-

de la réaction précitée, les granulométries de l'alumine et du charbon mis en oeuvre, doivent être similaires et, de préférence, identiques, de telle sorte qu'il ne se produise pas une démixtion du lit au cours de la carbochloration.

5

En outre, la pratique d'un tel procédé exige l'usage d'une alumine à haute surface spécifique, en particulier de l'alumine γ , pour disposer d'une réactivité suffisante. Mais, cette alumine particulière à haute surface spécifique, est plus fortement hydratée qu'une alumine α , par exemple, et, de ce fait, est à l'origine d'une perte importante de chlore par formation d'acide chlorhydrique.

10

Enfin, comme l'alumine utilisée est généralement d'origine Bayer, elle est accompagnée, en tant qu'impureté de sodium sous une forme oxydée, qui se combine, lors de la réaction de carbochloration en lit fluidisé, en formant du chloroaluminate de sodium dont une fraction est entraînée par tension de vapeur avec les effluents gazeux, tandis que l'autre fraction restant dans le réacteur, provoque des agglutinations des matériaux formant le lit fluidisé et une démixtion dudit lit.

15

20

Le deuxième type de procédé, qui concerne la carbochloration de l'alumine en bains de sels fondus, illustré par le brevet français 2 334 625, consiste à mettre en contact, dans un bain de sels fondus formé d'au moins un chlorure de métal alcalin et/ou alcalino-terreux et de chlorure d'aluminium, de l'alumine avec une source de chlore en présence d'un agent réducteur non gazeux, tel que le carbone, le chlorure d'aluminium anhydre étant recueilli à la sortie du bain sous une forme gazeuse.

25

30

Cependant, ce type de procédé, bien que produisant du chlorure d'aluminium anhydre d'une pureté suffisante pour la production électrolytique de l'aluminium, n'est pas assez efficace pour disposer d'un rendement en production horaire du chlorure d'aluminium qui puisse satisfaire pleinement l'homme de l'art. En effet, l'alumine est introduite dans le bain de sels fondus sous sa forme la plus habituelle, c'est-à-dire sous la forme d'une fine poudre blanche, ainsi que

35



-3-

l'agent réducteur tel que le carbone, réduit à une dimension similaire,

Le chlore destiné à la carbochloration de l'alumine est alors insufflé en continu dans le bain de sels fondus en proportion stoechiométrique, dans lequel ont été immergés des diffuseurs gazeux, de types connus, tels que, par exemple, des anneaux de quartz, ces diffuseurs provoquant la formation d'un très grand nombre de bulles gazeuses de très petites dimensions qui entrent en contact avec les grains élémentaires d'alumine et de carbone en suspension dans le bain soumis à une agitation. Malgré la présence de ces diffuseurs pour la phase gazeuse, une fraction seulement du chlore introduit dans le bain pourrait réagir avec l'alumine et le carbone, tandis que l'autre fraction serait évacuée de l'enceinte de carbochloration avec le chlorure d'aluminium vaporisé, si l'on n'utilisait pas des solutions coûteuses, telles que, par exemple, celle qui consisterait à pratiquer une agitation forcée dans un milieu à haute température et particulièrement agressif, tout en respectant des conditions d'étanchéité difficilement compatibles avec les impératifs d'une production industrielle : sécurité, fiabilité, maintenance.

En dehors des difficultés précitées, ce manque de contact intime entre les matériaux solides, liquides et gazeux, serait à l'origine d'une production horaire de chlorure d'aluminium anhydre par mètre cube de bain relativement faible, malgré toutes les tentatives faites jusqu'à ce jour.

Consciente de l'intérêt que peut offrir à l'homme de l'art un procédé d'obtention de chlorure d'aluminium par carbochloration de l'alumine en bains de sels fondus, mais consciente également des inconvénients attachés aux procédés décrits antérieurement dans la littérature spécialisée, la demanderesse, poursuivant ses recherches, a trouvé et mis au point un procédé perfectionné de carbochloration de l'alumine, dont la production horaire est très améliorée, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à des solutions complexes et coûteuses.

Selon l'invention, le procédé de production de chlorure d'aluminium par carbochloration, qui consiste à mettre en contact une source



d'alumine constituée par des agglomérats confectionnés par agglutination et un agent de chloration en présence d'un agent réducteur dans un bain de sels fondus contenant au moins un halogénure alcalin et/ou alcalinoterreux, se caractérise par le fait que le garnissage du-
5 dit bain est constitué par lesdits agglomérats dans le but d'assurer un contact très intime entre les phases gazeuses, liquides et solides en présence lors de la réaction.

Le bain de sels fondus, dont les compositions ont été très largement
10 divulguées par la littérature spécialisée, se compose en général d'un mélange d'au moins un halogénure alcalin et/ou alcalinoterreux avec du chlorure d'aluminium. Parmi les halogénures qui peuvent être introduits, il a été remarqué comme souhaitable d'utiliser les chlorures de métaux alcalins et/ou alcalinoterreux, de préférence les chlo-
15 rures de lithium, de sodium, de potassium, ainsi que les chlorures de calcium, de baryum et de magnésium.

Le bain de sels fondus comprend également dans sa masse fondue de 2 à 60 %, mais, de préférence, entre 10 % et 50 % en masse molaire de
20 chlorure d'aluminium anhydre.

La température du bain de sels fondus destiné à la carbochloration selon l'invention, se situe entre son point de fusion et son point d'ébullition dans les conditions d'utilisation. La demanderesse a
25 constaté que l'intervalle de températures pratiquées se situait entre 450°C et 900°C, mais que la zone de température préférentielle se situait entre 600°C et 800°C.

L'agent chloré utilisé dans le cadre de l'invention est généralement
30 le chlore gazeux. Cependant, d'autres sources chlorées peuvent être également utilisées telles que, par exemple, CCl_4 , C_2Cl_6 , etc... ou leurs mélanges. L'agent chloré est introduit dans le milieu réactionnel en une quantité au moins stoechiométrique par rapport à l'alumine à carbochlorer introduite dans le bain.

35

L'agent réducteur employé dans le cadre de la carbochloration peut l'être sous une forme gazeuse ou solide et selon une quantité au moins



-5-

stoechiométrique par rapport à l'alumine à carbochlorer introduite dans le bain.

Quand l'agent réducteur est sous une forme gazeuse, il est constitué par de l'oxyde de carbone ou du dioxyde de carbone (C_2O_3). Dans ce cas, le chlorure d'aluminium anhydre obtenu est particulièrement pur, et peut être utilisé dans le domaine de la catalyse par exemple, car il est bien connu que le chlorure d'aluminium obtenu par la carbochloration de l'alumine sous une haute température, par l'action simultanée de gaz de chlore et d'un agent réducteur tel que le carbone (coke, charbon de bois ...) contient une certaine quantité de composés organiques polychlorés tels que l'hexachlorobenzène, hexachloréthane, le dècachlorobiphényle, etc..., qui se forment lors de la réaction de carbochloration de l'alumine, et qui peut atteindre une teneur pondérale importante, allant jusqu'à 1 % à 5 % de la teneur en $AlCl_3$. De tels composés organiques peuvent être d'une grande gêne dans le domaine de la catalyse des synthèses organiques et sont d'autant plus gênants qu'ils possèdent des propriétés physiques relativement voisines de celles du chlorure d'aluminium anhydre en particulier, quand il s'agit de l'hexachlorobenzène et qu'ils sont très difficilement séparables du chlorure d'aluminium par les moyens connus de l'homme de l'art, tel que par exemple la sublimation.

Quand l'agent réducteur est sous une forme solide, cet agent est préférentiellement du carbone, mais peut être éventuellement choisi parmi d'autres réducteurs bien connus. Quand le réducteur est le carbone, il provient des sources habituelles bien connues de l'homme de l'art, c'est-à-dire les charbons, le pétrole et leurs dérivés. Cet agent réducteur est mis en oeuvre après avoir éventuellement subi un traitement de purification ainsi qu'un traitement de broyage, de telle manière qu'il se présente sous l'aspect de particules solides de faibles dimensions, comprises par exemple entre 0,2 et 200 μm mais, de préférence, entre 0,5 et 8 μm .

Comme cela a déjà été exprimé, la source d'alumine destinée à la carbochloration est introduite dans le bain de sels fondus, sous une forme élaborée d'agglomérats confectionnés par agglutination.



En effet, lors des nombreuses expériences l'ayant conduit à l'objet de l'invention, la demanderesse a constaté que l'introduction, dans le bain de sels fondus, de l'alumine sous sa forme la plus habituelle, c'est-à-dire sous la forme d'une fine poudre blanche, nécessitait
 5 l'usage de diffuseurs gazeux de type connu immergés dans ledit bain, tels que, par exemple, des anneaux de quartz, pour le mélange gazeux de chloration insufflé en continu dans le milieu de carbochloration, ces diffuseurs provoquant la formation d'un très grand nombre de bulles gazeuses de très petites dimensions qui entrent en contact avec
 10 les grains élémentaires d'alumine et de carbone en suspension dans le bain soumis à agitation.

En l'absence de solutions techniques complexes et/ou coûteuses, telles que, par exemple, une agitation forcée ou une augmentation conséquente de la hauteur du bain, la seule présence des diffuseurs gazeux est insuffisante pour assurer une production horaire acceptable de chlorure d'aluminium.

Le manque de contact intime entre la fraction gazeuse insufflée, formée par exemple de chlore ou de chlore et d'oxyde de carbone, la fraction liquide de sels fondus et la fraction solide constituée d'alumine ou du mélange d'alumine et de carbone, a conduit la demanderesse à constater que le rendement réactionnel entre l'alumine, l'agent réducteur et l'agent de chloration, est très fortement amélioré, même en l'absence des diffuseurs gazeux précités, quand la source
 25 d'alumine est introduite dans le bain de sels fondus sous la forme élaborée d'agglomérats confectionnés par agglutination.

Dans ce cas, les agglomérats d'alumine, constituant le garnissage du bain de sels fondus diffusant les agents gazeux introduits, sont mis en oeuvre de façon à former un garnissage contenant intégralement le bain de sels fondus, c'est-à-dire que le volume total occupé par les agglomérats d'alumine et le bain de sels fondus est égal au volume apparent occupé par les agglomérats seuls pour une même section de
 30 réacteur.

Mais, il est également possible d'obtenir des productions horaires



-7-

équivalentes de chlorure d'aluminium anhydre même quand le garnissage du bain de sels fondus constitué par les agglomérats, contient seulement une fraction dudit bain, et non plus son intégralité, c'est-à-dire que, pour une même section de réacteur de carbochloration, la demanderesse a constaté que le volume total occupé par les agglomérats d'alumine et le bain de sels fondus peut être supérieur au volume apparent occupé par les agglomérats seuls, mais au plus deux fois le volume apparent occupé par ces agglomérats seuls, et est, de préférence, au plus de 1,5 fois ce même volume apparent.

10

L'alumine, destinée à être agglomérée en vue de la carbochloration selon l'invention, est généralement de l'hydrargillite ou de la boehmite, alumines hydratées découlant de l'attaque alcaline de la bauxite. Mais, elle peut provenir également de la décomposition du chlorure d'aluminium hexahydraté, des sulfates, des sulfites ou de nitrates d'aluminium hydratés, résultant de l'attaque acide de minerais silico-alumineux. De même, les alumines diverses correspondant à des transformations de phases, telles que l'alumine amorphe ou cristalline, par exemple sous la forme alpha, gamma, delta, theta, iota, eta, chi et kappa, peuvent être agglomérées et subissent avec succès la carbochloration selon l'invention. Outre ces diverses origines, la demanderesse a également constaté que la surface spécifique, que présentent ces diverses formes d'alumine, n'a aucune influence néfaste sur la carbochloration de l'alumine agglomérée. En d'autres termes, la carbochloration d'agglomérats d'alumines offrant une surface spécifique de 2 m²/g s'effectue avec d'aussi bons résultats que ceux obtenus lors de la carbochloration d'agglomérats d'alumine à 160 m²/g. Ainsi, la carbochloration offre pratiquement la même efficacité, non seulement avec divers types d'alumine, mais également avec un mélange de ces divers types d'alumines.

30

Les agglomérats d'alumine, destinés à être soumis à la carbochloration selon l'invention, sont généralement préparés par les procédés connus de l'homme de l'art.

35

Ainsi, quand est pratiquée l'agglomération d'une alumine amorphe, le procédé consiste, comme le décrit le brevet français n° 1 190 094, à



agglomérer avec de l'eau une poudre sèche d'un mélange intime de trihydrate d'aluminium et d'aluminate de soude, ou bien à utiliser le mélange obtenu par séchage d'un gâteau de trihydrate non lavé, à une température comprise entre 80°C et 150°C et à broyer ledit gâteau après séchage. La poudre sèche du mélange alumine-aluminate de sodium est introduite dans un granulateur, en même temps qu'une quantité adéquate d'eau. Les granulés obtenus ont un diamètre compris, par exemple, entre 4 et 6 mm, et sont soumis à un traitement thermique. Mais, quand est pratiquée l'agglomération d'une alumine provenant de la décomposition de chlorure d'aluminium hexahydraté, de sulfates, de nitrates, de sulfites d'aluminium hydratés, cette agglomération peut être réalisée par exemple selon le procédé décrit dans le brevet français n° 2 359 094, qui consiste à compacter un "produit intermédiaire" provenant de la décomposition incomplète d'un des sels d'aluminium hydraté, à granuler le produit compacté et à le traiter thermiquement.

Toutefois, la demanderesse a constaté que les agglomérats se prêtant le mieux à la carbochloration en bain de sels fondus en procurant un rendement horaire élevé de chlorure d'aluminium, sont ceux de formes compactes sensiblement sphériques ou cylindriques, obtenus selon le procédé décrit dans le brevet français n° 1 077 163. Ce procédé consiste, d'abord, à déshydrater une alumine hydratée, à une température comprise entre 150°C et 600°C, dans des conditions telles que la vapeur d'eau est éliminée au fur et à mesure de son dégagement, puis à broyer le produit déshydraté afin d'obtenir la granulométrie la plus favorable au mode d'agglomération envisagé, ensuite, à former les granulés par pressage, filage ou granulation au drageoir, en utilisant comme liant de l'eau dans laquelle de l'acide fluorhydrique et/ou un ou plusieurs sels métalliques peuvent être éventuellement en solution, à durcir les agglomérats en les maintenant en atmosphère humide, à élever la température du milieu pour accélérer le durcissement sans pour autant dépasser la température de 150°C, enfin, à soumettre à un traitement thermique les agglomérats ainsi obtenus, suivant l'usage auquel on les destine.

Mais, la demanderesse a constaté avec intérêt qu'il était possible



-9-

d'alimenter le bain de sels fondus au moyen d'agglomérats mixtes formés d'un mélange d'alumine et de l'agent réducteur, tel que le carbone ou ses dérivés.

- 5 Enfin, l'alumine peut être introduite dans le bain de sels fondus sous la forme, également élaborée, de barres d'alumine réalisées selon les techniques connues, à partir d'agglomérats d'alumine ou d'agglomérats mixtes de carbone et d'alumine, liés, par exemple, au moyen d'un agent cokéfié ou au moyen de sels entrant dans la composition du bain
10 de carbochloration, lesdites barres ayant la propriété de se désagréger dans le bain de sels fondus en libérant les agglomérats d'alumine.

- La plus grande dimension des agglomérats d'alumine ou des agglomérats mixtes d'alumine et d'agent réducteur, doit être comprise entre 0,2
15 et 200 mm, mais de préférence, entre 0,5 et 8 mm.

- En pratique, il est souhaitable que les agglomérats d'alumine seule ou d'alumine et de carbone et de ses dérivés soient bien déshydratés et déshydrogénés selon les procédés de calcination connus, pour éviter, lors de la carbochloration, la formation d'acide chlorhydrique
20 gazeux, au détriment de la carbochloration elle-même, qui consommerait une fraction de l'agent chloré introduit dans le milieu réactionnel.

- 25 Comme le garnissage du bain constitué par les agglomérats est consommable, il est nécessaire d'assurer une alimentation régulière du milieu réactionnel en agglomérats, de telle manière qu'ils soient non seulement source d'alumine à carbochlorer, mais aussi maintien du garnissage afin que le volume total occupé par les agglomérats d'alumine
30 et le bain de sels fondus soit au plus deux fois le volume apparent occupé par les agglomérats seuls et, de préférence, au plus de 1,5 fois ce même volume apparent.

- Enfin, la carbochloration de l'alumine peut être effectuée sous pression de gaz réactionnels, permettant ainsi une meilleure diffusion du
35 mélange gazeux dans le bain de sels fondus. Un tel procédé de carbochloration sous pression permet d'augmenter le rendement de transfor-



mation de l'alumine en chlorure d'aluminium.

Le bain de carbochloration s'enrichissant en AlCl_3 , celui-ci est vaporisé dès que la composition du bain le permet. Il est alors entraîné
5 par les effluents gazeux. Le chlorure d'aluminium est séparé de cette fraction gazeuse par tout moyen approprié et connu de l'homme de l'art, tel que, par exemple, par condensation de la vapeur du chlorure d'aluminium dans une chambre de condensation.

10 EXEMPLE 1 :

Cet exemple, qui illustre l'art antérieur, consiste à alimenter le bain de sels fondus, avec une alumine sous forme de poudre. Il illustre également l'amélioration de la qualité du chlorure d'aluminium produit quand l'agent réducteur utilisé est sous une forme gazeuse.
15 plutôt que sous une forme solide.

On a préparé un bain de sels constitué par un mélange de chlorure de sodium, et chlorure d'aluminium, ayant la composition suivante exprimée en % de masse molaire :

20 Chlorure de sodium 50 %
Chlorure d'aluminium 50 %

Ce bain a été soumis à un chauffage externe afin de provoquer la fusion du mélange de sels, puis il a été introduit dans un réacteur de laboratoire approprié préalablement garni d'anneaux de quartz, de
25 diamètre externe 6 millimètres, de telle façon que ce garnissage contienne intégralement le bain liquide introduit. La hauteur totale du bain garni était de 2,5 mètres environ. La température du bain était maintenue à 650°C.

30 On a ajouté de l'alumine à l'état de fine poudre présentant une surface spécifique de 77m²/g, à raison de 128 g par litre de bain de sels fondus, que l'on a dispersée par agitation jusqu'à former une suspension avec le bain.

Puis, on a insufflé dans le bain de sels fondus un mélange gazeux de
35 CO et Cl_2 , de composition stoechiométrique, à raison de 1,36 normaux litres par heure et par gramme d'alumine introduite, au moyen d'un diffuseur de gaz permettant le contact intime au sein du bain agité,

-11-

entre les grains d'alumine et les gaz de carbochloration dispersés au sein du bain de sels fondus. L'alumine consommée était remplacée au fur et à mesure.

5 Après que le bain de sels fondus ait été saturé en chlorure d'aluminium, le produit ainsi formé se vaporisait, était entraîné par les effluents gazeux et était recueilli dans une chambre de condensation à raison de 105 g/h par litre de bain réel de sels fondus. Dans ces conditions, le rendement de carbochloration a dépassé 95 %.

10 L'analyse du chlorure d'aluminium ainsi produit, a permis de constater que celui-ci était pratiquement exempt de produits organiques polychlorés tels que l'hexachlorobenzène, l'hexachloréthane et le décachlorobiphényle.

On a trouvé dans le chlorure d'aluminium ainsi produit :

	Hexachloréthane	: 40 ppm
15	Hexachlorobenzène	: 10 ppm
	Décachlorobiphényle	: 2 ppm

20 En vue de comparer l'usage de l'oxyde de carbone et du carbone solide, on a réalisé la préparation de chlorure d'aluminium anhydre par carbochloration en bains de sels fondus, l'élément réducteur étant le carbone, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs.

Le chlorure d'aluminium produit contenait :

	Hexachloréthane	: 100 ppm
	Hexachlorobenzène	: 2500 ppm
25	Décachlorobiphényle	: 300 ppm

EXEMPLE 2 :

30 Cet exemple illustre l'objet de l'invention. Pour ce faire, on a préparé, comme dans l'exemple 1, un bain de sels constitué par un mélange de chlorure de sodium et de chlorure d'aluminium selon les proportions précédemment indiquées, qui a été soumis à la fusion de ses composants et introduit dans le réacteur de l'exemple 1, préalablement garni d'agglomérats d'alumine, dont la plus grande dimension était comprise entre 2 et 5 millimètres, de telle façon que ces agglomérats constituent le garnissage du réacteur et que le volume total occupé par les
35 agglomérats d'alumine et le bain de sels fondus soit le même que le volume apparent occupé par les agglomérats seuls pour une même section de réacteur. La hauteur totale du bain garni était de 2,5 mètres environ.

La température du bain était alors maintenue à 650°C. Puis, on a insufflé dans le bain de sels fondus un mélange gazeux de CO et Cl₂ de composition stoechiométrique à raison de 1,36 normaux litre par heure et par gramme d'alumine introduite, et on a ajouté 51 g d'agglomérats d'alumine par heure et par litre de bain réel de sels fondus.

Après que le bain de sels fondus ait été saturé en chlorure d'aluminium, le produit formé se vaporisait, était entraîné par les effluents gazeux et était recueilli dans une chambre de condensation à raison de 132 g/h, par litre de bain réel de sels fondus.

L'analyse du chlorure d'aluminium ainsi produit a permis de constater que celui-ci était pratiquement exempt de produits organiques polychlorés tels que l'hexachlorobenzène, l'hexachloréthane et le décachlorobiphényle.

En outre, l'introduction de l'alumine sous la forme d'agglomérats; dont la plus grande dimension des grains était comprise entre 2 mm et 5 mm, a permis d'améliorer la production horaire de 25 % par litre de réacteur.

EXEMPLE 3 :

En pratiquant les mêmes conditions que dans les exemples 1 et 2, cet exemple illustre l'influence bénéfique de la pression, établie dans l'enceinte où s'effectue la carbochloration, sur les rendements de transformation de l'alumine en chlorure d'aluminium.

Pour ce faire, la demanderesse a effectué dans le réacteur de laboratoire précité, des essais en fonction de la pression régnant à l'intérieur dudit réacteur :

- pour des aluminés sous forme poudreuse et sous forme d'agglomérats,
- pour un débit de gaz de carbochloration de 1,36 normaux litre par heure et par gramme d'alumine introduite.

Les augmentations en pourcentage de la production horaire par litre de réacteur ont été déterminées pour chacun des essais de carbochloration de l'alumine, en utilisant des bains de sels fondus de même composition, portés à la même température de carbochloration et recevant une quantité d'Al₂O₃ ajustée à cette production.



-13-

Les résultats expérimentaux ont été réunis dans le tableau I ci-après :

TABLEAU I

5	Matériaux utilisés	Pression absolue en kg/cm ² dans l'enceinte de carbochloration		
		1,0	2,0	2,5
10	% d'augmentation de la production horaire d'AlCl ₃ par litre de réacteur			
	Al ₂ O ₃ poudre	Base 100	158	176
	Al ₂ O ₃ aggloméré	125	182	212
15				

Ainsi, le tableau révèle l'importance de la pression des gaz de carbochloration dans l'enceinte par l'augmentation importante des pourcentages de la production horaire de AlCl₃ par litre de réacteur.

20

EXEMPLE 4 :

On a préparé un bain de sels constitué par un mélange de chlorure de sodium et de chlorure d'aluminium ayant la composition suivante, exprimée en pour cent de masse molaire :

25

Chlorure de sodium 50 %

Chlorure d'aluminium ... 50 %

30

Ce bain a été soumis à un chauffage externe afin de provoquer la fusion du mélange de sels, puis il a été introduit dans un réacteur de laboratoire approprié, préalablement garni d'agglomérats d'alumine, de forme sphérique et des agglomérats de carbone, dont les plus grandes dimensions étaient comprises entre 2 et 5 mm, de telle façon que ces agglomérats constituent le garnissage du réacteur et que le volume total occupé par les agglomérats d'alumine de carbone et le bain de sels fondus soit le même que le volume apparent occupé par les agglomérats seuls pour une même section de réacteur.

35

La hauteur totale du bain garni était de 1,2 m environ. La température du bain était maintenue à 650°C.



Puis, on a insufflé dans le bain de sels fondus du chlore gazeux à raison de 65 normaux litres par heure et par litre de bain réel de sels fondus. Le carbone et l'alumine consommés étaient remplacés au fur et à mesure. Après que le bain de sels fondus ait été saturé en chlorure d'aluminium, le produit ainsi formé se vaporisait, était entraîné par les effluents gazeux et était recueilli dans une chambre de condensation à raison de 260 g/h et par litre de bain réel de sels fondus. En vue de comparer ce procédé avec l'art antérieur, on a réalisé la préparation de chlorure d'aluminium anhydre par carbochloration en bains de sels fondus, l'alumine et le carbone étant introduits sous la forme d'une fine poudre de granulométrie comprise entre 10 et 200 microns, tandis que toutes les autres conditions étaient égales, par ailleurs, hormis le fait que le réacteur était garni d'anneaux de quartz de diamètre externe de 6 mm. La production de chlorure d'aluminium n'était que de 163 g/par heure et par litre de bains réel.

EXEMPLE 5 :

On a préparé, comme dans l'exemple 1, un bain de sels constitué par un mélange de chlorure de sodium et de chlorure d'aluminium selon les proportions précédemment indiquées, qui a été soumis à la fusion de ses composants.

Puis, l'on a introduit dans le réacteur de l'exemple 1, des agglomérats mixtes d'alumine et de carbone, de forme sensiblement cylindrique, obtenus par cokéfaction d'une pâte réalisée par malaxage de brai de houille et d'alumine à la température de 160°C. Cette pâte a ensuite été thermiquement traitée à la température de 900°C pour lui conférer une bonne réactivité. Ces agglomérats comportaient en poids 46 % d' Al_2O_3 et 54 % de C, dont la plus grande dimension était comprise entre 3 mm et 7 mm. Ces agglomérats constituaient le garnissage du réacteur de telle façon que le volume total occupé par les agglomérats mixtes d'alumine et de carbone et le bain de sels fondus soit le même que le volume apparent occupé par les agglomérats seuls pour une même section de réacteur.

La hauteur totale du bain garni était de 1,2 m environ. Puis, l'on a ajouté 1450 g d'agglomérats mixtes d'alumine et de carbone par litre de bain réel de sels fondus. La température du bain était alors maintenue à 650°C.

-15-

Enfin, on a insufflé dans le bain de sels fondus le chlore à raison de 62 normaux litres par heure et par litre de bain réel de sels fondus. L'alumine et le carbone étaient remplacés au fur et à mesure. Après que le bain de sels fondus ait été saturé en chlorure d'aluminium, le produit formé se vaporisait, était entraîné par les effluents gazeux et était recueilli dans une chambre de condensation à raison de 245 g par heure et par litre de bain réel.

EXEMPLE 6 :

- 10 On a préparé un bain de sels constitué par un mélange de chlorure de sodium et de chlorure d'aluminium ayant la composition suivante, exprimée en pour cent de masse molaire :

Chlorure de sodium 50 %

Chlorure d'aluminium ... 50 %

- 15 Ce bain a été soumis à un chauffage externe afin de provoquer la fusion du mélange de sels, puis il a été introduit dans un réacteur de laboratoire approprié, préalablement garni d'agglomérats mixtes d'alumine et carbone.

- 20 Ces agglomérats, de forme sensiblement cylindrique, ont été obtenus par cokéfaction d'une pâte réalisée par malaxage de brai de houille et d'alumine, à la température de 160°C. Cette pâte a ensuite été thermiquement traitée à la température de 900°C pour lui conférer une bonne réactivité. Ces agglomérats comportent en poids 46 % d'Al₂O₃ et
25 54 % de C. Leur plus grande dimension était comprise entre 3 mm et 7 mm.

La hauteur totale du bain garni était de 1,2 m et la température du bain était de 650°C.

- 30 Trois essais ont été effectués dans les conditions précitées, dont les volumes totaux occupés simultanément par les agglomérats mixtes d'alumine et de carbone et le bain de sels fondus, pour une même section de réacteur, sont définis ci-après :

- 35 Essai 1 : volume total égal au volume apparent occupé par les agglomérats seuls.

Essai 2 : volume total égal à 1,2 fois le volume apparent occupé par



les agglomérats seuls.

Essai 3 : volume total égal à 1,5 fois le volume apparent occupé par les agglomérats seuls.

- 5 Enfin, on a insufflé dans le bain de sels fondus le chlore à raison de 62 normaux litres par heure et par litre de bain réel de sels fondus:

L'alumine et le carbone consommés étaient remplacés au fur et à mesure.

- 10 Après que le bain de sels fondus ait été saturé en chlorure d'aluminium, le produit formé se vaporisait, était entraîné par les effluents gazeux et était recueilli dans une chambre de condensation.

- 15 Les quantités de chlorure d'aluminium produites par heure et par litre de réacteur pour chaque essai ont été consignées dans le tableau ci-après, en fixant une base arbitraire de 100 pour l'essai 1, les résultats des essais 2 et 3 étant exprimés comparativement à cette base :

20		Essai		
		1	2	3
25	Production horaire de AlCl_3 par litre de réacteur	Base 100	96	89

- 30 Ainsi, ce tableau révèle la possibilité de diminuer le volume d'agglomérats jouant le rôle de garnissage en conservant des productions horaires de AlCl_3 satisfaisantes, ce qui permet, dans le cas d'un procédé continu de carbochloration, d'assurer une circulation du bain sans entraînement des agglomérats, grâce à la présence d'une zone de bain, ou d'une réserve, démunie de garnissage.

35 EXEMPLE 7 :

On a préparé un bain de sels constitué par un mélange de chlorure de sodium et chlorure d'aluminium, ayant la composition suivante expri-

-17-

mée en % de masse molaire :

Chlorure de sodium 50 %

Chlorure d'aluminium ... 50 %

- 5 Ce bain a été soumis à un chauffage externe afin de provoquer la fusion du mélange de sels, puis il a été introduit dans un réacteur de laboratoire approprié préalablement garni d'agglomérats d'alumine, dont la plus grande dimension était comprise entre 2 et 5 mm. Ces agglomérats, de forme sensiblement sphérique, ont été préparés selon les techniques connues de l'homme de l'art.
- 10 La hauteur totale du bain garni était de 2,5 m environ. Puis, on a ajouté 51 g d'agglomérats d'alumine par heure et par litre de bain réel de sels fondus. La température du bain était alors maintenue à 650°C.
- 15 Enfin, on a insufflé dans le bain de sels fondus un mélange gazeux de CO et Cl₂ de composition stoechiométrique à raison de 1,36 normaux litres par heure et par gramme d'alumine introduite. L'alumine consommée était remplacée au fur et à mesure.
- 20 Trois essais ont été effectués dans les conditions précitées dont les volumes totaux occupés simultanément par les agglomérats d'alumine et le bain de sels fondus pour une même section de réacteur, sont définis ci-après :
- Essai 4 : volume total égal au volume apparent occupé par les agglomérats seuls,
- 25 Essai 5 : volume total égal à 1,2 fois le volume apparent occupé par les agglomérats seuls.
- Essai 6 : volume total égal à 1,5 fois le volume apparent occupé par les agglomérats seuls.
- 30 Après que le bain de sels fondus ait été saturé en chlorure d'alumine, le produit formé se vaporisait, était entraîné par les effluents gazeux et était recueilli dans une chambre de condensation.

- 35 Les quantités de chlorure d'aluminium produites par heure et par litre de réacteur pour chaque essai, ont été consignées dans le tableau ci-après en fixant une base arbitraire de 100 pour l'essai 4, les ré-



sultats des essais 5 et 6 étant exprimés comparativement à cette base.

5		Essai		
		4	5	6
10	Production horaire par litre de réacteur	Base 100	91	82

Ainsi, le tableau révèle, à son tour, la possibilité de diminuer le volume d'agglomérats jouant le rôle de garnissage du bain, en donnant des productions horaires de AlCl_3 encore acceptables.

REVENDEICATIONS

1°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre consistant à mettre en contact une source d'alumine
5 constituée par des agglomérats et un agent de chloration en présence d'un agent réducteur dans un bain de sels fondus contenant au moins un halogénure alcalin et/ou alcalinoterreux, caractérisé en ce que, dans le but de provoquer un contact intime entre les phases gazeuse, liquide et solide, on constitue un garnissage du bain de sels fondus
10 au moyen desdits agglomérats.

2°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre selon la revendication 1, caractérisé en ce que le volume total occupé par les agglomérats d'alumine et le bain de sels
15 fondus est égal au volume apparent occupé par les agglomérats seuls pour une même section de réacteur de carbochloration.

3°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
20 volume total occupé par les agglomérats d'alumine et le bain de sels fondus est supérieur au volume apparent occupé par les agglomérats seuls pour une même section de réacteur de carbochloration.

4°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le volume total occupé par les agglomérats
25 d'alumine et le bain de sels fondus est au plus deux fois le volume apparent occupé par les agglomérats seuls pour une même section de réacteur de carbochloration.

5°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le volume total occupé par les agglomérats
30 d'alumine et le bain de sels fondus est, de préférence, au plus 1,5 fois le volume apparent occupé par les agglomérats seuls pour une même section de réacteur de carbochloration.

- 6°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les agglomérats d'alumine anhydre ont leur plus grande dimension comprise entre 0,2 et 200 mm et, de préférence, entre 0,5 et 8 mm.
- 7°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les agglomérats d'alumine anhydre sont de forme sensiblement sphérique ou cylindrique.
- 8°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la source d'alumine introduite dans le bain de sels fondus se présente sous la forme de barres, réalisées à partir d'agglomérats d'alumine liés entre eux par un agent cokéfié ou au moyen de sels entrant dans la composition du bain de carbochloration.
- 9°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les agglomérats d'alumine sont obtenus par agglomération mixte de poudres d'alumine et d'agent réducteur.
- 10°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'alumine anhydre selon l'une quelconque des revendications 1 à 9; caractérisé en ce que le bain de sels fondus comprend dans sa masse, en dehors de l'halogénure alcalin, de 2 à 60 %, mais de préférence, de 10 à 50 % en masse molaire de chlorure d'aluminium anhydre.
- 11°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre, selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'agent de chloration est introduit dans le bain de sels fondus en proportion stoechiométrique par rapport à l'alumine introduite à carbochloration.
- 12°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'al-

-21-

minium anhydre, selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'agent de chloration est le chlore gazeux, le CCl_4 , le C_2Cl_6 , ou un mélange de ces agents.

- 5 13°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre, selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'agent réducteur appartient au groupe constitué par le carbone, l'oxyde de carbone et le dioxalène.
- 10 14°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre, selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la carbochloration est effectuée sous pression des gaz réactionnels.
- 15 15°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre, selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'halogénure alcalin et/ou alcalinoterreux appartient au groupe constitué par les chlorures de lithium, sodium, potassium, calcium, baryum et magnésium.
- 20 16°/ - Procédé de production par carbochloration de chlorure d'aluminium anhydre, selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la température de carbochloration se situe dans l'intervalle de 450°C à 900°C mais, de préférence, entre 600°C et
- 25 800°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 81/00169

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl.3 : C 01 F 7/60		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ³	C 01 F 7/60; C 01 F 7/58; C 01 F 7/56. C 01 F 7/62; C 01 G 1/06	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
Y	US, A, 3835554 (WILLIAM A. PARDEE), 20 May 1958, see columns 9, 10, claim 1	
Y	FR, A, 1069243 (BASF), 6 July 1954, see page 1, left hand column, lines 34-39 and right hand column, line 1	
Y	DE, B, 1061757 (BASF), 23 July 1959, see columns 3, 4, claims 1, 2	
Y	FR, A, 2336349 (ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA), 22 July 1977, see page 8, claim 1	
A	LU, A, 39124 (PECHINEY), 1 March 1961	
A	GB, A 807116 (HORIZONS TITANIUM CORPORATION)	
A	DE, A, 830787 (BASF), 10 January 1952	
* Special categories of cited documents: ¹⁵ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ¹		Date of Mailing of this International Search Report ²
25 March 1982 (25.03.82)		2 April 1982 (02.04.82)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ¹⁰
European Patent Office		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 81/00169

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ³

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB. ³: C 01 F 7/60

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée ⁴

Système de classification

Symboles de classification

CIB. ³: C 01 F 7/60; C 01 F 7/58; C 01 F 7/56;
C 01 F 7/62; C 01 G 1/06

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁵

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁴

Catégorie ⁶	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹⁷	N° des revendications visées ¹⁸
Y	US, A, 3835554 (WILLIAM A. PARDEE), 20 mai 1958, voir colonnes 9,10, revendication 1 ----	
Y	FR, A, 1069243 (BASF), 06 juillet 1954, voir page 1, colonne de gauche, lignes 34-39 et colonne de droite, ligne 1 ----	
Y	DE, B, 1061757 (BASF), 23 juillet 1959, voir colonnes 3,4, revendications 1,2 ----	
Y	FR, A, 2336349 (ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA), 22 juillet 1977, voir page 8, revendication 1 ----	
A	LU, A, 39124 (PECHINEY), 1er mars 1961 ----	
A	GB, A, 807116 (HORIZONS TITANIUM CORPORATION ----	
A	DE, A, 830787 (BASF), 10 janvier 1952 -----	

* Catégories spéciales de documents cités: ¹⁵

« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

« & » document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée ¹

25 mars 1982

Administration chargée de la recherche internationale ¹

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale ²

02 avril 1982

Signature du fonctionnaire autorisé ¹⁹

G.L.M. [Signature]