

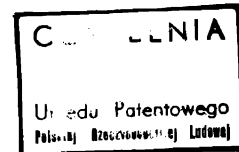
POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 112320



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 03.02.78 (P. 204430)

Pierwszeństwo: 03.02.77 Stany Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 06.11.78

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1981

Int. Cl.<sup>2</sup>. C01F 7/62

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Aluminum Company of America,  
Pittsburgh (Stany Zjednoczone Ameryki)

## Sposób wytwarzania chlorku glinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorku glinowego o kontrolowanej wielkości cząstek i odpowiedniej czystości.

W procesie produkcji chlorku glinowego, odpowiedniego do elektrolitycznej redukcji do glinu metalicznego, polegającym na chlorowaniu surowców zawierających związki glinu i inne materiały, takie jak krzem, tytan i żelazo, otrzymane chlorki muszą być rozdzielane w celu uzyskania chlorku glinowego o czystości wystarczająco wysokiej dla prowadzenia w zadowalający sposób procesu elektrolizy. W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 786 135 opisano sposób odzyskiwania chlorku glinowego o wysokiej czystości z gazów wypływających po chlorowaniu związków glinu. W pierwszym etapie tego sposobu gorące gazy wylotowe ochładza się odpowiednio w celu selektywnego wykroplenia chlorku sodowo-glinowego i innych chlorków o wysokiej temperaturze topnienia, po czym oddziela się skroplone związki wraz z porwanymi cząstkami stałymi, a następnie gazy wylotowe ochładza się dalej do wyznaczonej uprzednio temperatury, co ma na celu wykroplenie większości pozostałych lotnych składników ulegających skraplaniu powyżej temperatury skraplania chlorku glinowego. Ostatni etap powyższego procesu polega na bezpośredniej desublimacji chlorku glinowego o wysokim stopniu czystości, w złoże fluidalne chlorku glinowego, w temperaturze 30–100°C. Tego właśnie trzeciego etapu dotyczy sposób według wynalazku.

2

W omawianym wyżej opisie patentowym przedstawiono złoże fluidalne zawierające zawieszone cząstki chlorku glinowego, przez które przepuszcza się pary z niesprecyzowaną szybkością. Pary przechodzą przez złoże fluidalne w temperaturze 30–100°C i ulegają skropleniowi na cząstkach stałego chlorku glinowego. Umieszczone powyżej złoże fluidalne filtry zapobiegają ucieczce ze skraplacza cząstek, zwłaszcza bardzo drobnych. Stały chlorek glinowy jest usuwany z miejsca w pobliżu dna skraplacza. Jak wspomniano powyżej, temperatura robocza w skraplaczu powinna wynosić 30–100°C, lepiej 60–90°C, korzystnym zaś jest wąski przedział wynoszący 50–70°C. W opisach patentowych opisano wpływ temperatury skraplania na wielkość cząstek, stwierdzając, że w dolnej części zakresu temperatur 30–100°C średnia wielkość cząstek skroplonego produktu jest z reguły mniejsza. W opisach tych stwierdza się także, że nawet w zakresie temperatur 30–100°C pewna ilość gazowego chlorku glinowego nie ulega desublimacji. Wskazuje to na konieczność stosowania temperatury skraplania położonej w dolnej części wskazanego zakresu 30–100°C.

Chociaż prowadzenie procesu skraplania w niższej temperaturze daje, jak to wynika z cytowanego opisu patentowego, zadowalającą wielkość cząstek i dobrą wydajność chlorku glinowego, to stwierdzono jednak, że w takich warunkach może następować niepożądane wykrapanie się produktów ubocznych, takich jak czteroch-

lorek tytanu. Poza tym, od czasu opracowania w roku 1971 cytowanego wyżej opisu patentowego, uzyskano więcej informacji o warunkach pracy złoza fluidalnego podczas procesu skraplania.

Mogło by się wydawać, że proste podwyższenie temperatury skraplania rozwiązuje problem zanieczyszczeń, ale stwierdzono jednak, że inne parametry procesu, zwłaszcza szybkość wejściowa, muszą być przy tym odpowiednio dobierane.

Przedmiotem wynalazku jest dobór ulepszonych parametrów prowadzenia procesu skraplania chlorek glinowy w złożu fluidalnym, pozwalający np. otrzymywać chlorek glinowy o czystości i wielkości cząstek odpowiedniej do elektrolitycznej redukcji do glinu metalicznego.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, ulepszenia w procesie wytwarzania chlorku glinowego w złożu fluidalnym polegają na przepuszczaniu gazowego chlorku glinowego przez złoże fluidalne cząstek chlorku glinowego, z szybkością wejściową wynoszącą 18–90 m/sek.

Na fig. 1 przedstawiono pionowy przekrój aparatury do skraplania, pracującej w sposób według wynalazku.

Na fig. 2 pokazano przekrój pionowy ilustrujący inną postać wykonania wynalazku, polegającą na zastosowaniu dwóch złożeń fluidalnych.

Według fig. 1, pary chlorku glinowego, wstępnie oczyszczone w dwóch pierwszych etapach opisanych we wspomnianym uprzednio opisie patentowym nr 3786135 wchodzi do komory kondensacji 18 z linii 6, wlotem 30. Wlot 30 gazów zawierających pary chlorku glinowego jest korzystnie zaopatrzony w urządzenie pozwalające na utrzymywanie w podwyższonej temperaturze wchodzących gazów. Może to być np. dodatkowe urządzenie ogrzewcze i/lub izolacja, np. z kwarcu, tlenku glinu, grafitu, azbestu lub podobnego materiału. Ma to na celu spowodowanie do minimum lub całkowite wyeliminowanie przedwczesnego ochładzania i wykrapiania lub zestalania dochodzącego gazowego chlorku glinowego, co może powodować zatykanie wlotu i przeszkadzać lub oddziaływać niekorzystnie na prowadzenie procesu kondensacji lub desublimacji.

Ze względu na konieczność zapobiegania zjawiska przedwczesnego kondensowania się gazowego chlorku glinowego w miejscach innych niż złoże fluidalne, pod wpływem warunków otoczenia, pożądane jest umieszczenie wejścia wlotu 30 głęboko wewnątrz złoza i odsunięcie końcówki od wszystkich powierzchni, takich jak ściany komory i chłodnica 26, znajdująca się w komorze.

Gazy wprowadza się do komory kondensacji 18 dla uzyskania kondensacji lub desublimacji na zawieszonych cząstkach tworzących złoże fluidalne 16. Złoże fluidalne 16 zawiera cząstki chlorku glinowego o wielkości 1–500 mikronów, zawieszone w gazie tworzącym fazę fluidalną i wchodzącym do komory 18 linią 8. Określenie „desublimacja” i „desublimować” oznaczają w opisie bezpośrednio powstawanie stałego chlorku glinowego z fazy gazowej, bez zauważalnego tworzenia się przejściowej fazy ciekłej. Określenia „kondensacja” i „kondensować” oznaczają przejście z fazy gazowej do fazy ciekłej (skraplanie) lub stałej (zestalanie).

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, pary chlorku glinowego, korzystnie o temperaturze około 250°C, wprowadza się do złoza z zalecaną szybkością 18–90 m/sek. Chociaż nie chcemy tworzyć żadnej teorii prowadzenia procesu, to szybkość wejściowa powinna

być dopasowana do mieszaniny gorących par i zimnych cząstek złoza, tak by strefa kondensacji powstawała w części złoza przyległej do dyszy.

Takie położenie strefy kondensacji wynika z odkrycia, że wielkość cząstek może być co najmniej częściowo regulowana zmianami szybkości wejściowej. Przyjmuje się, że zwiększenie szybkości może pozwolić parom chlorku glinowego o temperaturze 250°C głębiej wchodzić w złoże i tym samym powodować znaczne obniżenie temperatury w strefie kondensacji. Wnioski te oparte są na obserwacji faktu, iż wzrost szybkości bez zmiany temperatury złoza, prowadzi do zmniejszania wielkości cząstek.

Przyjęcie 250°C za korzystną temperaturę podawania par chlorku glinowego jest wynikiem kompromisu pomiędzy szeregiem czynników. Niższa temperatura grozi zatykaniem wlotu 30 stałym chlorkiem glinowym. W przypadku stosowania wyższej temperatury niedogodnością jest odbieranie większej ilości ciepła ze złoza fluidalnego. Wyższa temperatura utrudnia także usuwanie w etapie wstępnego ochładzania chlorku sodoglinowego, jak to zostało opisane w cytowanym opisie patentowym nr 3786135. W jednym z wariantów sposobu według wynalazku stosuje się szybkość wprowadzania gazów wynoszącą 18–19 m/sek, nie stawiając żadnych ograniczeń temperaturowych. Jeśli przyjmuje się szeroki zakres temperatur, to mieści się on w granicach od temperatury nieco wyższej od temperatury kondensacji chlorku glinowego do 350°C, korzystnie 150–300°C, korzystnie 220–300°C.

Tego rodzaju kontrola wielkości cząstek za pomocą regulowania szybkości, pozwala na kontrolowanie i zmniejszanie wielkości cząstek bez obniżania temperatury całego złoza, co mogło by zwiększać ilość kondensowanego czterochlorku tytanu, a tym samym pogarszać czystość chlorku glinowego.

Pary chlorku glinowego dochodzące do złoza ulegają kondensacji na cząstkach a pozostałe pary innych zanieczyszczeń, takich np. jak czterochlorek tytanu, przechodzą na szczyt złoza linią 38. Część tych gazów zawraca się linią 8 i stosuje jako gaz fluidyzujący a pozostałość przesyła do płuczki. Przechodzeniu cząstek stałego chlorku glinowego do linii 38 zapobiega się stosując filtr 36, na którym wszystkie stałe cząstki są wychwytywane i usuwane.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, czystość chlorku glinowego utrzymuje się na poziomie 99,5% wagowych lub wyższym, przy zawartości czterochlorku tytanu niższej niż 0,008% wagowego, jeśli temperatura złoza wynosi 60–80°C. Temperaturę złoza fluidalnego 16 utrzymuje się w granicach 60–80°C stosując wężownicę chłodzącą, przez którą przepływa woda o temperaturze wystarczająco niskiej dla utrzymania złoza w podanym powyżej zakresie temperatur. Chociaż tak podwyższona temperatura może prowadzić do otrzymywania większych cząstek, jak to zostało podane w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3786135, to zachowanie szybkości wejściowej według wynalazku pozwala na uzyskiwanie cząstek o wielkości odpowiedniej do zastosowania podczas redukcji elektrolitycznej. Przy wyższej temperaturze złoza, wynoszącej nawet ponad 80°C, także uzyskuje się cząstki o odpowiedniej wielkości. Należy wspomnieć, że ograniczenie górnego zakresu temperatury nie ma na celu otrzymywania cząstek o odpowiedniej wielkości lecz raczej zmniejszenia strat chlorku

glinowego, występujących w wyższych temperaturach.

Utrzymywanie wielkości cząstek w korzystnym zakresie, nie przekraczającym 500 mikronów, jest osiągnięte także za pomocą okresowego usuwania cząstek chlorku glinowego przez otwór wylotowy 40, znajdujący się w miejscu przyległym do dolnej części złoża fluidalnego 16. Za okresowe uważa się usuwanie 5–20% złoża w ciągu jednej godziny. W korzystnej odmianie praktycznego wykonania sposobu według wynalazku ważnym jest by cząstki były odbierane z dolnej części złoża, gdyż pozwala to na usuwanie większych cząstek trudniej utrzymujących się w fazie fluidalnej. Określenie „miejsce przyległe do dolnej części złoża” oznacza miejsce przyległe do dna złoża lub miejsce odpowiadające dolnym 10% wysokości złoża.

Do kontroli wielkości cząstek można stosować także inne sposoby, zastępujące lub uzupełniające odbiór cząstek z dolnej części złoża.

W przykładowym wykonaniu, przez złożo fluidalne 16 przepuszcza się okresowo gaz obojętny, np.  $\text{CO}_2$  lub  $\text{N}_2$ , z szybkością np. 90 m/sek, doprowadzając go przez dyszę umieszczoną w dnie złoża 16 lub w miejscu przyległym do jego dna, np. miejscu odpowiadającym położeniu otworu wylotowego 40 (fig. 1). Takie wdmuchiwanie gazu wywołuje wzajemne rozcieranie się cząstek i rozdrabnianie ich na mniejsze, a tym samym uzyskuje się efekt taki sam jak przy odbieraniu cząstek z dna złoża.

Alternatywnie, cząstki chlorku glinowego można usuwać poprzez górną lub środkową część złoża i następnie rozdzielać cząstki małe od dużych. Cząstki małe, np. o wielkości poniżej 100 mikronów, lub korzystnie poniżej 40 mikronów, zawraca się do złoża. Cząstki większe można stosować bezpośrednio do elektrolizy lub do innych celów, np. jako katalizator, lub rozdrabniać do odpowiednich rozmiarów i zawracać do złoża fluidalnego. Oczywiście i w tym przypadku stosuje się okresowe odbieranie większych cząstek z dolnej części złoża, jeśli odbiór z górnej lub środkowej części złoża nie jest wykonywany dostatecznie często.

Innym sposobem kontrolowania wielkości cząstek jest umieszczenie bezpośrednio w złożu mechanicznego rozdrabniacza. W złożu umieszcza się wtedy łopatki a mechanizm napędzający znajduje się na zewnątrz ścian bocznych skraplacza. Wał napędowy przechodzi przez ścianę boczną lub dno skraplacza.

Dla zilustrowania sposobu przedstawionego na fig. 1, pary chlorku glinowego przepuszczano przez złożo fluidalne, zawierające początkowo 50 g cząstek  $\text{AlCl}_3$ , z szybkością wejściową około 90 m/sek, przy temperaturze złoża 60–80°C. W ciągu każdej godziny pobierano próbki po 10 g i analizowano wielkość cząstek i czystość. Średnia wielkość cząstek wynosiła około 300 mikronów, czystość ponad 99,5% wagowych, a zawartość czterochlorku tytanu była mniejsza niż 0,008% wagowego.

Sposób pokazany na fig. 1 w jego korzystnej postaci polega na przeprowadzeniu szeregu operacji w jednym skraplaczu lub aparacie do desublimacji, w wyniku czego uzyskuje się możliwość kontrolowania czystości i wielkości cząstek produktu oraz zmniejsza się straty chlorku, prowadząc proces w temperaturze 60–80°C i regulując zarówno szybkość wejściową par  $\text{AlCl}_3$  i całkowitą objętość przepływu, a także usuwając zbyt duże cząstki  $\text{AlCl}_3$ , korzystnie z dolnej części skraplacza.

Na fig. 2 przedstawiono alternatywny sposób kontro-

lowania czystości chlorku glinowego, przy utrzymywaniu pożądanej wielkości cząstek i minimalnych stratach chlorku.

Zgodnie z tym, co zostało pokazane na fig. 2, pary chlorku glinowego przepuszcza się przez pierwszy skraplacz, utrzymywany w temperaturze 80–110°C, z szybkością wejściową 18–90 m/sek. Korzystnie cząstki  $\text{AlCl}_3$  usuwa się z dolnej części skraplacza. Pozostałe pary przesyła się z szybkością wejściową 18–90 m/sek do drugiego skraplacza utrzymwanego w temperaturze 20–50°C. Niska temperatura w drugim skraplaczu zapewnia wychwytywanie praktycznie całości chlorków przychodzących z pierwszego skraplacza.

Na fig. 2 elementy podobne do elementów z fig. 1 oznaczone są podobnymi numerami. Pierwsze złożo oznaczone jest symbolem 2 i znajduje się w naczyniu o ścianach 4, do którego doprowadza się pary chlorku glinowego przewodem 6 zakończonym dyszą 30, zagłębioną w złożu fluidalnym 2.

Pary chlorku ulegają kondensacji w złożu fluidalnym 2, na cząstkach stałego chlorku glinowego o rozmiarach 1–500 mikronów, zawieszonych w gazie fluidyzującym doprowadzanym przez wlot 8. Gdy pary chlorku glinowego ulegną kondensacji lub desublimacji na cząstkach  $\text{AlCl}_3$ , wielkość tych ostatnich wzrasta i opadają one w pobliże dna złoża. Większe cząstki korzystnie usuwa się okresowo przez otwór wylotowy 40, umieszczony w pobliżu dolnej części złoża fluidalnego 2. Za dolną część złoża uważa się miejsce przyległe do dna złoża lub odpowiadające dolnym 10% jego wysokości. Za okresowe uważa się usuwanie 5–20% złoża w ciągu jednej godziny. Większe cząstki można także usuwać w inny sposób, omawiany uprzednio dla fig. 1.

Zgodnie z wynalazkiem zilustrowanym fig. 2, cząstki zawieszone w złożu 2 utrzymuje się w temperaturze 80–110°C za pomocą chłodnicy 26, ochładzającej złożo do pożądanej temperatury. W tych warunkach zanieczyszczenia, takie jak czterochlorek tytanu i czterochlorek krzemu, pozostają w fazie gazowej i otrzymuje się chlorek glinowy o czystości wyższej niż 99,5%. Należy pamiętać, że pary chlorku glinowego wchodzące do złoża fluidalnego 2, mają przy wlocie temperaturę dochodzącą nawet do 150–200°C. Pary chlorku glinowego ulegają kondensacji na cząstkach złoża fluidalnego 2 a pozostałe gazy, w tym także gaz nośny, przechodzą na szczyt złoża 2, stałe cząstki są zatrzymywane na filtrze 36, a reszta gazów i lotnych chlorków opuszcza złożo 2 linią 38.

Następnie, gorące gazy opuszczające złożo fluidalne 2 linią 38, są wprowadzane do drugiego złoża fluidalnego 52 zawierającego cząstki  $\text{AlCl}_3$ , dyszą 80, podobną do dyszy 30 w złożu 2. Oba złoża fluidalne mogą być identyczne pod względem mechanizmu fluidyzacji, otworu wylotowego, wkładów filtra i węzownic chłodzących. Jednak zgodnie z tą odmianą sposobu według wynalazku, chłodnica 76 w złożu fluidalnym 52 utrzymuje temperaturę 20–50°C, w celu zapewnienia wylapania wszystkich chlorków. Chlorki te można usuwać otworem wylotowym 90, który jak to wspomniano uprzednio jest umiejscowiony podobnie jak otwór 40 w złożu 2. Ilość odbieranych cząstek wynosi tak jak i w złożu pierwszym 5–20% w ciągu godziny. Pozostałe gazy, w tym także gaz nośny, przechodzą przez filtr 86 do linii 88, z której mogą być przesyłane linią 94 do dalszego oczyszczania lub zawracane linią 92 do linii 8 i/lub linii 58, i stosowane

powtórnie jako gazy fluidyzujące w złożach 2 i 52.

Poniższy przykład służy do dalszego zilustrowania zalet sposobu przedstawionego na fig. 2.

Pary chlorku glinowego przepuszcza się z szybkością wejściową około 90 m/sek przez złożo fluidalne zawierające 50 kg cząstek stałego chlorku glinowego, utrzymywane w temperaturze 80–110°C. Nieskondensowane opary przechodzą przez złożo fluidalne i filtr i otworem wylotowym są przesyłane do drugiego złoża, utrzymywanego w temperaturze 20–50°C, na którym następuje kondensacja lub desublimacja pozostałych par  $AlCl_3$ . Z pierwszego złoża usuwa się okresowo 5–20% wagowych cząstek chlorku glinowego, zawierającego poniżej 0,004% wagowego czterochlorku tytanowego. Analiza gazów wylotowych z drugiego złoża fluidalnego wykazuje obecność minimalnej ilości par chlorku glinowego, co wskazuje na zredukowanie jego strat do minimum.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorku glinowego drogą kondensowania gazowego chlorku glinowego na złożu fluidalnym cząstek chlorku glinowego, **znamienny tym**, że gazowy chlorek glinowy wprowadza się do złoża z szybkością wejściową wynoszącą 18–90 m/sek.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze złoża wynoszącej 60–80°C.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że

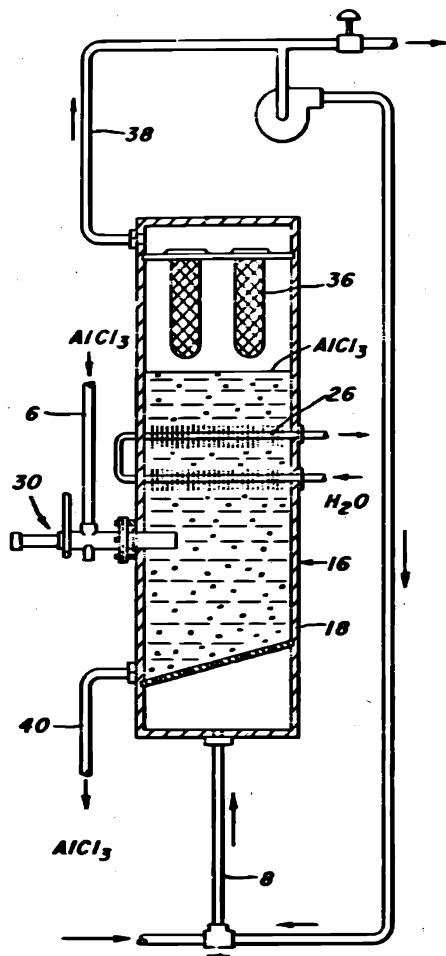


FIG. 1

wprowadzając gaz z szybkością 18–90 m/sek, mierzy się jednocześnie wielkość cząstek chlorku glinowego w złożu fluidalnym, nie dopuszczając by wielkość ta przekroczyła 500 mikronów.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że cząstki skondensowanego chlorku glinowego usuwa się z miejsca położonego w dolnej części złoża.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że w ciągu godziny usuwa się 5–20% wagowych złoża.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pary chlorku glinowego wprowadza się z szybkością 18–90 m/sek do pierwszego złoża fluidalnego zawierającego cząstki chlorku glinowego nie większe niż 500 mikronów i utrzymywanego w temperaturze 80–110°C, mierząc jednocześnie wielkość cząstek stałego chlorku glinowego w złożu fluidalnym podczas procesu kondensacji i nie dopuszczając do powstawania cząstek większych od 500 mikronów, a następnie pozostałe nieskondensowane gazy i pary z pierwszego złoża fluidalnego przesyła się z szybkością wejściową 18–90 m/sek do drugiego złoża fluidalnego zawierającego cząstki o wielkości 1–500 mikronów i utrzymywanego w temperaturze 20–50°C, w celu odzysku pozostałego chlorku z powyższych gazów i par.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że cząstki skondensowanego chlorku glinowego usuwa się w miejscu przyległym do dolnej części złoża fluidalnego.

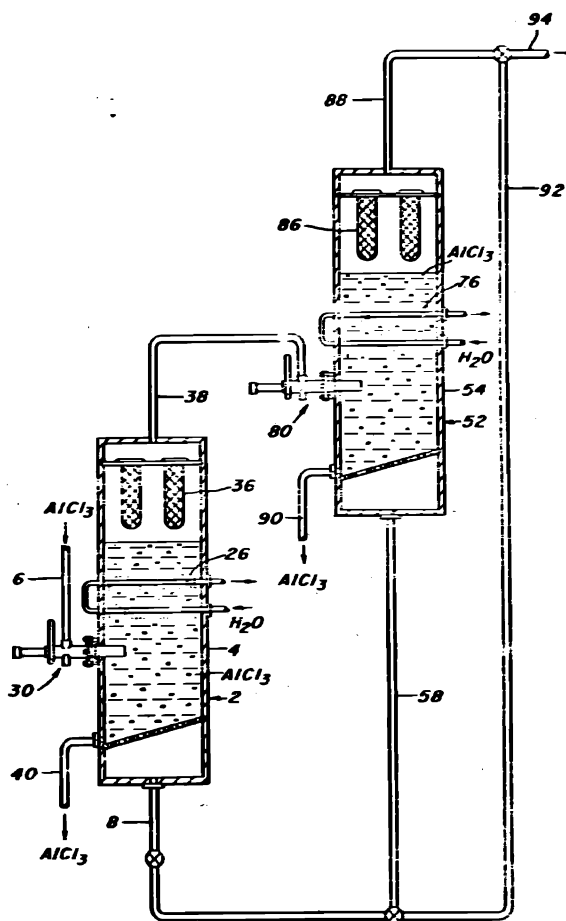


FIG. 2