

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 120071

Int. Cl. B 01 j 1/14 Kl. 12g-5/01
C 01 g 23/04 12n-23/04

Patentsøknad nr. 161.275 Inngitt 17.I 1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 24.VIII 1970

Prioritet begjært fra: 18.I-65 Storbritannia,
nr. 2135/65

British Titan Products Company Limited,
Billingham, Teesside, County Durham, England.

Oppfinner: Denis Cleaver, 116 Carlton Road,
Reigate, Surrey, England.

Fullmektig: Siv.ing. Karsten B. Halvorsen.

Fremgangsmåte og apparat for fremstilling av et
metall- eller metalloidd-oksyd ved oksydasjon av
et tilsvarende halogenid i dampfase med en
oksyderende gass.

Foreliggende oppfinnelse angår fremstilling av et metall- eller
metalloidd-oksyd ved dampfaseomsetning mellom metall- eller metalloidd-
halogenider og en oksyderende gass.

I norsk patentskrift 111.896 er det beskrevet en fremgangsmåte for
fremstilling av metall- eller metalloiddoksyder ved dampfaseomsetning
mellom et metall- eller metalloidd-halogenid og en oksyderende gass
idet der i reaksjonssonen innføres en gass som kan være oppvarmet
ved passasje gjennom en elektrisk lysbue.

120071

De metall- eller metalloiddoksyder som vanligvis kommer i betraktning er titandioksyd, aluminiumoksyd, silisiumoksyd og zirkoniumoksyd.

Det er under prosessen blitt iaktatt at en del av det fremstilte metall- eller metalloiddoksyd vil avsette seg på veggen i reaktoren i form av en skorpe som kan være hard og vanskelig å fjerne. Bortsett fra den kjensgjerning at dannelsen av en slik skorpe representerer et tap av metall- eller metalloiddoksyd, kan dannelsen av en slik skorpe hindre eller gjøre det umulig å arbeide tilfredsstillende over lengere tid. Eksempelvis kan skorpen etter hvert bygge seg opp i en slik grad at den blokkerer reaktoren. En annen fare er at ved den fremgangsmåte hvor reaksjonssonen befinner seg i det feltet som er fremkalt av en høyfrekvens-induksjonsspole, kan skorpen av metall- eller metalloiddoksyd på reaktorveggen, til tross for at veggen normalt har en temperatur hvor den ikke vil svikte, bli dielektrisk oppvarmet til en slik temperatur at skorpen blir voldsomt oppvarmet og smelter inn i veggen, eventuelt ødelegger veggen.

I tysk utlegningsskrift DAS 1.183.482 er det omhandlet en prosess hvor metall- eller metalloiddoksyder omdannes til oksyder i gassfase ved hjelp av oksygen eller vanndamp, idet elektrisk energi omdannes til varme i reaksjonsgassene eller i en ekstra tilført inert gass. Det er oppdaget at store vanskeligheter opptrer ved denne prosess, særlig hvis den elektriske oppvarming bevirkes ved hjelp av induksjonsoppvarming med en spole som er anordnet rundt reaksjonssonen. Således vil for eksempel faste reaksjonsprodukter gjerne feste seg på veggene av reaktoren og de vil lett oppvarmes til smeltetemperaturen og tilslutt ødelegge reaktorveggene. Forsøk på å overvinne dette problem har hittil ikke hatt særlig heldig resultat.

Innen et annet område av teknikken er det foreslått å innføre en reaksjonskomponent i en reaksjonssone gjennom en porøs vegg (U.S. patentskrift 2.957.753). Det er imidlertid ingen ting som tyder på at dette ville overvinne det nevnte problem.

120071

Videre, hvis det gjøres et forsøk på å overvinne problemet ved å anvende en dobbeltvegg reaktor med en indre porøs vegg hvorigjennom en reaksjonskomponent innføres, idet induksjonsspolen er anordnet rundt reaktoren, så vil ytterligere problemer oppstå, idet det vil være meget vanskelig å lokalisere oppvarmingsområdet slik at dette fullstendig ligger innenfor reaksjonssonen.

Den foreliggende oppfinnelse muliggjør at de nevnte vanskeligheter overvinnes.

Foreliggende oppfinnelse angår således en fremgangsmåte for fremstilling av et metall- eller metalloidoksyd ved oksydasjon av et metall- eller metalloid-halogenid i dampfase med en oksyderende gass i en reaksjonssone omgitt av en dobbelt vegg hvorav den indre vegg er porøs, og en inert gass eller den ene eller begge reaksjonskomponenter oppvarmes i det minste til oksydasjonstemperaturen ved hjelp av et radiofrekvensindusert plasma dannet av en induksjonsspole, idet temperaturen for oksydasjonen i reaksjonssonene opprettholdes i det minste delvis ved hjelp av den oppvarmede gass som inneholdes deri, og oksydasjonene utføres mens en ytterligere gass eller fordampbar væske siver gjennom den indre porøse vegg inn i reaksjonssonene for å hindre eller hemme av-setning av faste oksydasjonsprodukter på den porøse vegg, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at en inert gass eller en eller begge reaksjonskomponenter bringes til reaksjonstemperaturer ved hjelp av et plasma som genereres ved hjelp av en induksjonsspole anordnet i det ringformede hulrom dannet mellom den ytre kompakte vegg og den indre porøse vegg i reaksjonssonen.

Oppfinnelsen angår også et apparat for utførelse av den fremgangsmåte som er angitt ovenfor, omfattende en reaktor med en plasmaoppvarmet reaksjonssone omgitt av en dobbelt-vegg hvorav den indre vegg er porøs, innretninger for innføring av en gass eller fordampbar væske i mellomrommet mellom de to vegger for at gass kan sive gjennom den porøse vegg og inn i reaksjonssonen, samt innretninger for innføring av et metall- eller metalloid-halogenid og en oksyderende gass i reaksjonssonen, og det særegne ved apparatet i henhold til oppfinnelsen er en induksjonsspole anbragt

120071

mellom de to vegger for dannelse av et radiofrekvensindusert plasma for opprettholdelse av den forhøyete temperatur i reaksjonssonen.

Andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Temperaturen i reaksjonssonen er fortrinnsvis minst 700°C , spesielt foretrukket minst 900°C . Temperaturen til hvilken den inerte gass eller den ene eller begge reaksjonskomponenter oppvarmes ved hjelp av plasmaet kan være den samme eller høyere enn den for den aktuelle oksydasjonsreaksjon. Det vil være spesielt ønskelig at temperaturen er høyere hvis plasmaet ikke befinner seg i reaksjonssonen.

Den ytterligere gass eller fordampbare væske (heretter benevnt "den gjennomslivende gass") kan være hvilken som helst gass eller fordampbar væske som vil sive gjennom porene i den porøse vegg og som ikke nevne-verdig vil påvirke oksydasjonsreaksjonen eller oksydasjonsproduktene. Et eksempel på en egnet gjennomslivende gass er en inert gass, for eksempel nitrogen. Det er ønskelig å anvende som gjennomslivende gass en gass som ikke vil gjøre det vanskelig å gjenvinne fra avgassen det halogen som er frigjort ved oksydasjonsreaksjonen for derved å muliggjøre å anvende slikt halogen for fremstilling av nytt metall- eller metalloïdhalogenid. Hvis således metall- eller metalloïdhalogenidet er et klorid, kan det være ønskelig å anvende klor som gjennomslivende gass og dette klor kan spesielt foretrukket være i form av avgass fra reaksjonssonen etter at den er blitt kjølt og de faste reaksjonsprodukter er fraskilt.

Den porøse vegg kan utformes av hvilket som helst passende motstandsdyktig material, frittet silisiumoksyd er blitt funnet å være tilfredsstillende. Porøsiteten må være slik at den tilveiebringer et flertall av baner for den gjennomslivende gass og veggens porøsitetsgrad er viktig. Hvis porestørrelsen er for stor og spesielt hvis den ikke er tilnærmet jevn, vil den gjennomslivende gass følge et antall foretrukne baner med minst motstand og vil ikke

120071

hindre avsetning av faste stoffer over hele veggflaten. Følgelig må for enhver gitt gass-ström, porestörrelsen være slik at den gir et vesentlig jevnt trykktap over hele veggen og således fremmer en jevn fordeling av den gjennomsivende gass.

Plasmaet kan fremstilles ved hjelp av en induksjonsspole som kan være viklet enten som en enkeltlags solenoid eller som en flattrykk (ettplans) spiralvikling. Spolen kan være anordnet rundt selve reaksjonssonen eller ved et sted slik at gassen som skal oppvarmes, passerer gjennom plasmaet rett før den strömmen inn i reaksjonssonen. Spolen kan være fremstilt av metall og består vanligvis av kobber-rör som kan kjøles ved å lede et fluidum som for eksempel vann gjennom röret. Det er mulig å forvarme en av reaksjonskomponentene, fortrinnsvis den oksyderende gass, ved å lede den gjennom röret for å bevirke kjøling av dette.

Det anvendes en dobbeltvegget reaktor hvor innerveggen er porös, idet spolen plasseres mellom de to vegger og nærmest den indre poröse vegg. Den gjennomsivende gass kan innføres da i mellomrommet mellom de to vegger slik at den derpå siver gjennom den poröse vegg inn i reaksjonssonen.

Den gjennomsivende gass, som for eks. klor, kan ha tilbøyelighet til å virke korroderende på spolen, og hvis spolen er fremstilt av et material som for eks. kobber, som lett angripes, kan det være ønskelig å skjerme spolen mot den gjennomsivende gass, for eks. ved å omhylle spolen i en hul spole av silikatholdig material.

Imidlertid er ikke denne skjerming av spolen alltid nødvendig, spesielt hvis den gjennomsivende gass er relativt kald. Det er eksempelvis funnet at en kobberspole ikke behöves å skjermes mot den gjennomsivende gass selv om denne er klor, forutsatt at klorgassen er relativt kald.

Gassen som oppvarmes av plasmaet, kan bekvemt være en av reaksjonskomponentene for eks. den oksyderende gass, men den kan være (eller innbefatte) en annen gass, for eks. en inert gass slik som argon.

120071

Stabiliteten av plasmaet påvirkes av den fremgangsmåte som anvendes ved innføring av gassen eller gassene som skal oppvarmes. Tangential innføring av hele eller deler av gassen i en ende av beholderen som inneholder plasmaet, skaper en spiralformet strømning som på en effektiv måte stabiliserer plasmaet og samtidig kjøler veggen i beholderen. En skiktliknende strømning, hvori deler av gassen tvinges til å strømmme i aksial retning som en tynn hinne med høy hastighet nær innsiden av beholderveggen, er også en effektiv måte til å stabilisere plasmaet på.

Hvis gassen strømmmer meget hurtig gjennom plasmaet, vil den ha tendens til å forskyve plasmaet i nedstrømsretning av dets normale stilling. For å minske denne påvirkning, kan spolen som tilveiebringer plasmaet, være forsynt med en reverserende vikling ved nedstrømsenden for å holde plasmaet igjen ved magnetisk påvirkning.

Ennu mer ønskelig enn den reverserende vikling ved nedstrømsenden er en reverserende vikling ved oppstrømsenden av spolen. Uten en slik oppstrøms reverserende vikling kan det være fare for at gassinnføringshodet blir oppvarmet til en slik grad at det smelter. Den oppstrøms reverserende vikling har en tendens til magnetisk å hindre hvirvelstrømmer som induseres av spolen som strekker seg til dette innløp.

Der må tilføres tilstrekkelig gjennomsivende gass til å hemme eller hindre avsetningen av faste reaksjonsprodukter. I tillegg til gassens virkning med å hemme eller hindre avsetning av faste reaksjonsprodukter har den gjennomsivende gass en ytterligere nyttig virkning ved kjøling av den porøse vegg som den siver gjennom og det kan være ønskelig å oppdele rommet mellom veggene i flere soner langs reaktoraksen og å bruke forskjellige gjennom-sivningshastigheter i de forskjellige soner for derved å tilpasse de forskjellige varmestrømsnivåer.

Avgassen fra reaksjonssonen kan kjøles og metall- eller metalloiddoksydene som er revet med, kan da oppsamles.

Avgasskjøleren kan være en eller annen form for vanlig varmeveksler og kjølingen kan fremmes ved innføring av en kald gass. Den

120071

nödveddige grad av kjöling avhenger av det anvendte utstyr for oppsamling av oksydene fra gassen men enhver önsket grad av kjöling kan oppnåas ved innströyting av den riktige mengde kald gass. Den kalde gass er fortrinnsvis noe av avgassen som tidligere har strömmet ut fra reaksjonssonen og som allerede er blitt avkjölt.

Metall- eller metalloksydet kan skilles fra den kjölete avgass på hvilken som helst önsket måte, for eksempel ved hjelp av tekstil-filtre, sykloner eller ved elektrostatisk utfelling.

Hvis plasmaet er dannet i selve reaksjonssonen, kan plasmaets karakteristika ha innflytelse på partikkelstörrelsen av metall- eller metalloksydet. Temperatur forskjellen etter at reaksjonsgassene har forlatt plasmaet, kan være av noen betydning. Hurtig kjöling av gass-strömmen umiddelbart etter at den har forlatt plasmaet, kan således begunstige frembringelse av meget små partikler. Hvis noe större partikler önskes, kan det være fordelaktig å kjöle gass-strömmen relativt langsomt for å begunstige gjenværende reaksjon som leder til en ökning av partikkelstörrelsen. Et annet styrende trekk er hastigheten hvormed gass-strömmen forlater plasmaet og denne kan bekvemt reguleres.

Det er funnet fordelaktig å utföre reaktorhodet (d.v.s anordningen for innføring av gassen i reaktoren) av et elektrisk isolerende material, som for eks. en fluorholdig polymer, som kan være et tilfredsstillende material. Metall er vanligvis ikke å foretrekke.

Ved igangsetting av prosessen kan man innlede plasmadannelsen ved först å anvende en lav strömstyrke og en liten strömningshastighet på gassen som skal oppvarmes, og så heve disse samtidig til arbeidsverdiene. Fortrinnsvis dannes plasmaet ved å slippe en lett ioniserbar gass som argon inn i reaktoren og etter at plasmaet er dannet, tilføres den nödvendige gass.

Den medfölgende tegning viser en type av apparatur som kan anvendes i overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse.

Fig. 1 er et skjematisk snitt av en reaktor og dens reaktorhode.

120071

I fig. 1 omfatter reaktoren 1 to konsentriske vegger 2 og 3, hvor den indre vegg er porøs. En gjennomsivende gass kan mates inn i mellomrommet mellom veggene 2 og 3 ved hjelp av innløpene 4 hvor-etter den kan sive gjennom veggen 3 og inn i reaksjonssonen 5. En gass som skal oppvarmes, kan sprøytes inn gjennom innløpet 7, mens et metall- eller metalloiddhalogenid kan innføres gjennom innløpene 9. Innløpene 4, 7, 8 og 9 fører alle gjennom et reaktorhode 10. En spole 11 er plassert i mellomrommet mellom veggene 2 og 3 for å muliggjøre frembringelse av et plasma i reaksjonssonen 5. Avgass fra reaksjonssonen 5 kan forlate reaksjonskaret gjennom utløpet 12. Spolen består av ti viklinger av et vannkjølt kobberør med en reverserende vikling på spolen ved oppstrømsenden.

Oppfinnelsen er belyst ved hjelp av det følgende eksempel:

Eksempel.1.

Apparatet som vist i fig. 1, ble brukt, idet spolen var tilknyttet en kilde for radiofrekvensenergi på 4 megacykler pr. sekund. Plasmadannelsen ble innledet ved å la strømmen passere gjennom spolen 11 og ved å innføre en metallstang gjennom innløpet 7 inn i spolens felt. Metallstangen ble hurtig oppvarmet til en meget høy temperatur og energisert argongass som tidligere var innført i reaksjonssonen 5. Stangen ble så fjernet og argon fikk strømme inn gjennom innløpet 7 med en hastighet av 0,25 mol/min mens økende strøm ble matet gjennom spolen. Når plasmaet således var dannet ble oksygen innført gjennom innløpene 9 med en hastighet av 1,5 mol/min og strømmen ble påny øket. Titan-tetraklorid ble så matet med en hastighet av 1 mol/min gjennom innløpet 8 og klorgass ble matet gjennom innløpene 4 til den gassgjennomtrengelige reaktorvegg 3 med en hastighet av 3 mol/min. Så snart reaksjonen var satt ordentlig igang, ble argonstrømmen stoppet og strømmen øket påny. Reaksjonen fortsatte med jevn hastighet og der ble ingen oppbygning av trykk på grunn av tilmatet klor, hvilket viste at der ikke inntraff nevneverdig avsetning av titan-dioksydpigment på reaktorveggen 3. Produktet som strømmet ut fra utløpet 12 ble oppsamlet på konvensjonell måte og titandioksydet utvunnet.

120071

PATENTKRAV.

1. Fremgangsmåte for fremstilling av et metall- eller metalloidoksyd ved oksydasjon av et metall- eller metalloid-halogenid i dampfase med en oksyderende gass i en reaksjonssone omgitt av en dobbelt vegg hvorav den indre vegg er porøs, og en inert gass eller den ene eller begge reaksjonskomponenter oppvarmes i det minste til oksydasjonstemperaturen ved hjelp av et radiofrekvensindusert plasma, dannet av en induksjonsspole, idet temperaturen for oksydasjonen i reaksjonssonene opprettholdes i det minste delvis ved hjelp av den oppvarmede gass som inneholdes deri, og oksydasjonen utføres mens en ytterligere gass eller fordampbar væske siver gjennom den indre porøse vegg inn i reaksjonssonene for å hindre eller hemme avsetning av faste oksydasjonsprodukter på den porøse vegg, k a r a k t e r i s e r t v e d at en inert gass eller en eller begge reaksjonskomponenter bringes til reaksjonstemperaturen ved hjelp av et plasma som genereres ved hjelp av en induksjonsspole anordnet i det ringformede hulrom dannet mellom den ytre kompakte vegg og den indre porøse vegg i reaksjonssonen.

2. Apparat for utførelse av den fremgangsmåte som er angitt i krav 1, omfattende en reaktor (1) med en plasmaoppvarmet reaksjonssone (5) omgitt av en dobbelt-vegg (2,3) hvorav den indre vegg (3) er porøs, innretninger (4) for innføring av en gass eller fordampbar væske i mellomrommet mellom de to vegger (2,3) for at gass kan sive gjennom den porøse vegg (3) og inn i reaksjonssonen (5), samt innretninger (7,8,9) for innføring av et metall- eller metalloid-halogenid og en oksyderende gass i reaksjonssonen, k a r a k t e r i s e r t v e d en induksjonsspole (11) anbragt mellom de to vegger (2,3) for dannelselse av et radiofrekvensindusert plasma for opprettholdelse av den forhøyete temperatur i reaksjonssonen (5).

3. Apparat som angitt i krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den porøse vegg (3) er fremstilt av et frittet silisiumoksyd.

120071

4. Apparat som angitt i krav 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t
v e d at induksjonsspølen (11) er utført som en ettlagssolenoid.

5. Apparat som angitt i krav 4, k a r a k t e r i s e r t
v e d at induksjonsspølen (11) er utformet med en reverserende
vikling ved sin oppstrømsende.

6. Apparat som angitt i krav 4, k a r a k t e r i s e r t
v e d at induksjonsspølen (11) er utformet med en reverserende
vikling ved sin nedstrømsende.

Anførte publikasjoner:

Tysk utl. skrift nr. 1.183.482
U.S. patent nr. 2.957.753

120071

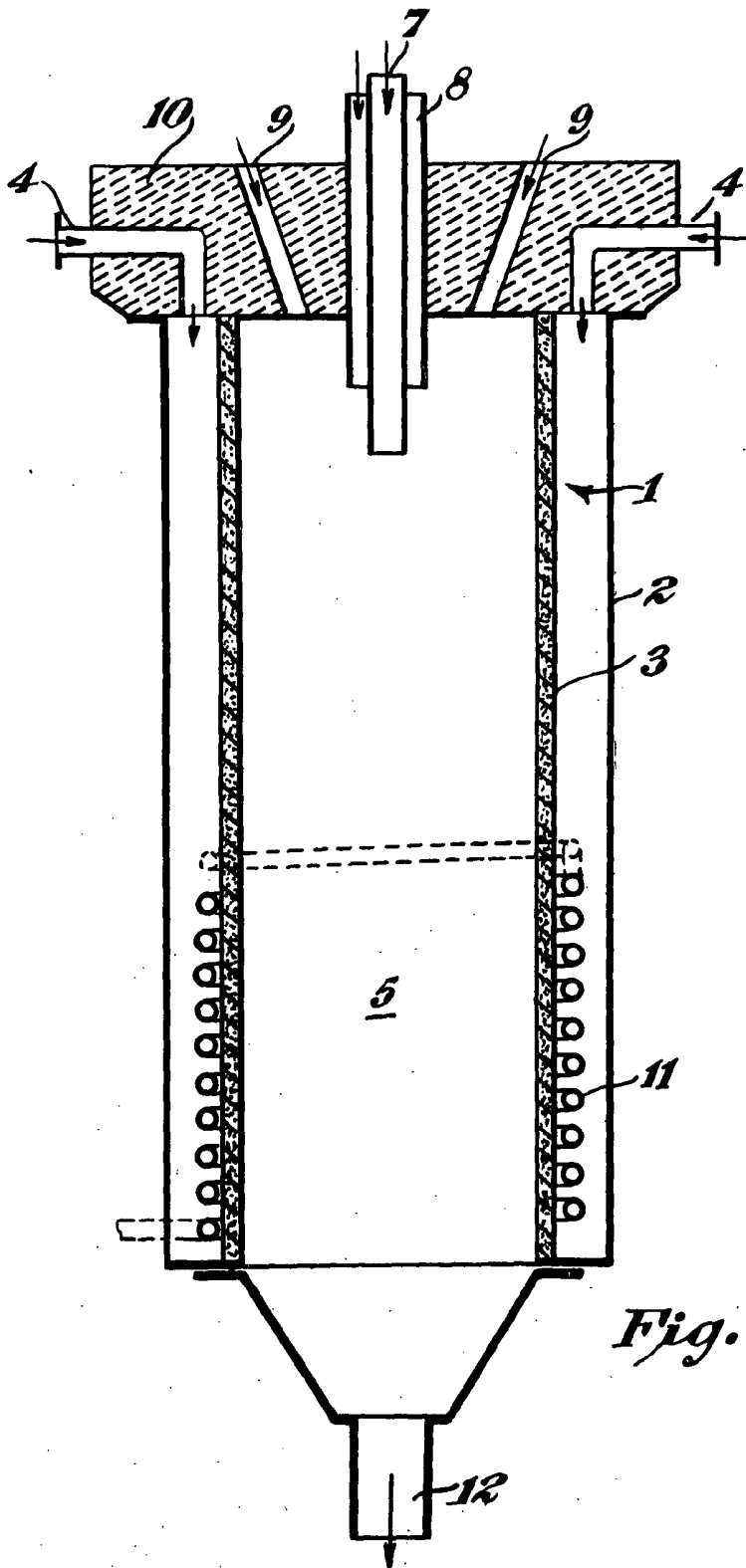


Fig. 1.