



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.08.77 (P. 200286)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.78

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1982

Int. Cl.² C01F 7/30

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
Tel. ...

Twórcy wynalazku: Lothar Reh, Ludolf Plass, Philippe Marchessaux

Uprawniony z patentu: Aluminium Pechiney, Lyon (Francja)

Sposób termicznego rozkładu sześciowodnego chlorku glinu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób termicznego rozkładu sześciowodnego chlorku glinu do tlenku glinu i gazowego chlorowodoru przez wprowadzenie sześciowodnego chlorku glinu do ogrzewanej strefy rozkładu i doprowadzenie do tej strefy gazu fluidyzującego dla utrzymania w stanie fluidalnym wprowadzanego $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Znany jest sposób termicznego rozkładu wodzianu chlorku glinu z wypaleniem do tlenku glinu w reaktorze—kalcynatorze o znacznie rozluźnionym złożu fluidalnym wiążącym się ze znacznym spadkiem stężenia substancji stałej od dołu do góry złoża oraz z odbieraniem substancji stałych wraz z gazami w górnej części szybu, w którym uwodniony chlorek glinu, przed wprowadzeniem go do kalcynatora, doprowadza się do kontaktu z gazami, przy czym substancje stałe, uniesione wraz z gazami do górnej części szybu kalcynatora oddziela się i co najmniej częściowo zawraca zaś gotowy, wyprażony tlenek glinu podaje do chłodnicy fluidalnej zasilanej jako gazem fluidyzującym gazem zawierającym tlen. Co najmniej część wychodzącego z chłodnicy fluidalnej ogrzanego gazu fluidyzującego doprowadza się do kalcynatora powyżej rozdzielacza gazu jako gaz wtórny, zaś ogrzewanie kalcynatora prowadzi się poprzez doprowadzenie paliwa do strefy pomiędzy rozdzielaczem gazu a gazem wtórnym. W przypadku termicznego rozkładu uwodnionego chlorku glinu oprócz sposobu z klasycznym złożem fluidalnym,

2

to znaczy takim, w którym faza gęsta oddzielona jest wyraźnym skokiem gęstości od znajdującej się nad nią przestrzeni gazowej lub pyłowej, opisanym w opisie patentowym RFN DOS nr 1 667 195, 2 261 083 znany jest również z opisu patentowego RFN DOS nr 1 767 628 taki, w którym stosuje się tak zwane silnie ekspandowane złożo fluidalne. Strefy rozdziału nie mają przy tym określonej górnej warstwy granicznej i otrzymuje się je wtedy, gdy ustala się znacznie większą prędkość gazu niż to jest dopuszczalne dla podtrzymywania klasycznego złoża fluidalnego. Substancja stała byłaby wtedy szybko przez gaz usunięta z reaktora, jeśli nie byłby on stale zasilany nowym materiałem. Stężenie substancji stałej jest niższe w złożu, ale znacznie wyższe niż w przestrzeni pyłowej klasycznego złoża fluidalnego. Pomiedzy fazę gęstą a znajdującą się nad nią przestrzenią pyłową nie ma skoku gęstości, ale wewnątrz reaktora stężenie substancji stałej zmniejsza się w sposób ciągły od dołu do góry.

Sposobem opisanym w opisie patentowym RFN DOS nr 1 767 628 powiodło się wykorzystanie ciepła odpadowego z gazu odlotowegoi unoszonej substancji stałej tak, że osiągalne stało się maksymalne wykorzystanie paliwa tzn. osiągnięto optymalny współczynnik zużycia ciepła. Spalanie w dwóch etapach, a mianowicie najpierw tylko gazem fluidyzującym w ilości poniżej ilości stechiometrycznej w zakresie dużej gęstości dysper-

sji, a potem w obecności gazu wtórnego w stosunku stechiometrycznym lub nieznacznie powyżej stechiometrycznego, wyklucza przegrzanie poszczególnych obszarów złoża fluidalnego. Możliwa jest duża stałość temperatury i dokładne regulowanie temperatury.

Pomimo zalet sposób ten w przypadku zastosowania do rozkładu uwodnionego chlorku glinu wykazuje pewną wadę wtedy, gdy ze względu na reakcję np. z powodu przemian fazowych lub dla uzyskania produktu o dużej czystości konieczne są duże tzw. minimalne czasy przebywania utworzonego tlenku glinu w układzie reaktora. Wprawdzie w przypadku znanego sposobu można także osiągnąć duży minimalny czas przebywania poprzez zwiększenie wysokości pieca jednakże wzrasta przy tym spadek ciśnienia w reaktorze fluidalnym a przez to i zużycie energii.

Według wcześniejszej, nie należącej do stanu techniki, propozycji niedogodności tej unika się, jeżeli oddzielone od gazu substancje stałe wprowadza się do reaktora stacjonarnego, fluidyzowanego gazem o małej prędkości. Strumień cząstkowy substancji stałej zawraca się; w sposób kontrolowany do pieca fluidalnego celem doprowadzenia zawiesiny do określonej gęstości a dalszy strumień cząstkowy po wystarczająco długim czasie przebywania doprowadza się do chłodnicy fluidalnej.

Sposób prowadzi się więc w układzie składającym się głównie z reaktora fluidalnego oraz reaktora stacjonarnego, przy czym poszczególne fazy reakcji ogólnej są przyporządkowane obu reaktorom odpowiednio do wymagań reakcji. Zużywający w procesie rozkładu główną część zapotrzebowania cieplnego etap nagrzewania cząstek ma miejsce w reaktorze fluidalnym, gdzie zachodzi reakcja główna. Uzyskanie produktu o ostatecznej jakości, co w stosunku do reakcji głównej wymaga porównawczo dłuższego czasu reakcji (reakcja końcowa) np. ze względu na przemiany fazowe lub procesy dyfuzyjne i wymaga tylko niewielkiego doprowadzenia ciepła, odbywa się w reaktorze stacjonarnym.

Jedyną wadą tego znanego sposobu jest to, że wskutek omówionego uprzednio zapotrzebowania na energię tj. zapotrzebowania na paliwo i konieczne do spalania gazy zawierające tlen, otrzymuje się gaz odlotowy, w którym stężenie chlorowodoru jest stosunkowo niewielkie przy dużych objętościach gazu. W rezultacie pod względem aparaturowym konieczne są kosztowne instalacje absorpcyjne oraz duże ilości środka chłodzącego dla odprowadzania ciepła z gazu odlotowego. W porównaniu ze znanym z opisu patentowego RFN DOS nr 1767 628 rozwiązaniem, należy wziąć pod uwagę, że przy wyprężaniu uwodnionego chlorku glinu do tlenku glinu z powodu koniecznego długiego czasu przebywania w reaktorze trzeba się liczyć ze znacznym nakładem energii wskutek częstej recyrkulacji substancji stałych. Celem wynalazku było opracowanie sposobu, który pozwoliłby na uniknięcie uprzednio wymienionych wad i ohok wysokiej jakości wytworzonego

tlenku glinu umożliwiłaby uzyskanie gazu odlotowego o stosunkowo wysokiej zawartości chlorowodoru.

Problem ten można rozwiązać, gdy sposób uprzednio wymieniony zmodyfikuje się tak, żeby uwodniony chlorek glinu w stanie fluidalnym został poprzez pośrednie ogrzewanie w reaktorze co najmniej częściowo uwolniony od chlorowodoru.

Według wynalazku sposób termicznego rozkładu sześciowodnego chlorku glinu do tlenku glinu i gazowego chlorowodoru obejmuje: wprowadzenie sześciowodnego chlorku glinu do ogrzewanej strefy rozkładu, doprowadzenie do tej strefy gazu fluidyzującego dla utrzymania w tej strefie $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w stanie fluidalnym, ogrzewanie pośrednie $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w stanie fluidalnym w celu wywołania rozkładu $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rozdzielanie produktu odebranego ze strefy reakcji rozkładu na fazę gazową zawierającą gazowy chlorowódor i na fazę stałą zawierającą częściowo rozłożony $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zmieszany z otrzymanym Al_2O_3 , przeprowadzanie oddzielonej fazy stałej zawierającej mieszaninę $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i Al_2O_3 do strefy wypalania o złożu fluidalnym, ogrzewanej bezpośrednio dla przeprowadzenia dalszego rozkładu termicznego $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, przeprowadzenie mieszaniny $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i Al_2O_3 ze strefy wypalania do pobytowej strefy reakcji do której doprowadza się gaz w ilości dostatecznej do utrzymania produktu stałego w fazie fluidalnej, zawracanie części produktu stałego z pobytowej strefy reakcji do strefy wypalania i chłodzenie części produktu stałego w fazie fluidalnej i odebranie z tej części wyprodukowanego tlenku glinu.

Dla lepszego wyjaśnienia wynalazku, na załączonych rysunkach fig. 1—4 przedstawiono schemat procesu według wynalazku.

Sześciowodny chlorek glinu wprowadza się do reaktora 4 z grzaniem pośrednim, gdzie przeprowadza się rozkład surowca na gazowy chlorowódor i ciało stałe. Rozłożony w głównej części chlorek glinu wprowadza się do kalcynatora 6 a substancje stałe, oddzielone od gazu po wyjściu z szybu kalcynatora 6 wprowadza się do fluidyzowanego gazem o małej prędkości reaktora stacjonarnego 24. Część strumienia substancji stałej zawraca się w sposób kontrolowany do kalcynatora 6 celem doprowadzenia do określonej gęstości zawiesiny, a drugą część strumienia po wystarczająco długim czasie przebywania w reaktorze 24 stacjonarnym doprowadza się do chłodnicy fluidalnej 28.

Stan fluidalny, w którym poprzez pośrednie ogrzewanie zostaje odszczepiona większa część chlorowodoru może odpowiadać klasycznemu złożu fluidalnemu korzystnie o średniej gęstości zawiesiny 500—1000 kg/m^3 i prędkości gazu fluidyzującego poniżej 0,8 m/sekundę lub też ekspandowanemu złożu fluidalnemu z zawracaniem substancji stałej tj. cyrkulującemu złożu fluidalnemu korzystnie o średniej gęstości zawiesiny 50—400 kg/m^3 i o prędkości gazu fluidyzującego 1,5—5 m/sekundę. Zaletą stosowania klasycznego złoża fluidalnego są wysokie współczynniki prze-

nikania ciepła uwarunkowane dużą gęstością zawiesziny.

Wadą jest to, że wskutek małej intensywności fluidyzowania mogą wystąpić zjawiska przegrzewania w pobliżu powierzchni grzejnych. W przypadku stosowania ekspandowanego złoża fluidalnego z recyrkulacją substancji stałej unika się z-pewnością zjawisk przegrzewania. Oprócz tego problem mniejszych współczynników przenikania ciepła zostaje wyrównany możliwością dużej szybkości zmian cyrkulacji.

Wymieniona uprzednio prędkość gazu fluidyzującego odnosi się do efektywnej prędkości gazu uzyskiwanego przy pośrednim rozkładzie. Składa się on głównie z mieszaniny zastosowanego gazu fluidyzującego, pary utworzonej z wprowadzonej wilgoci i wody krystalizacyjnej oraz chlorowodoru, który powstaje w wyniku reakcji chemicznej z chlorku glinu oraz odparowywania chlorowodoru związanego fizycznie. Prędkość gazu odnosi się do reaktora bez medium poddawanego fluidyzacji. Do zasilania złoża fluidalnego można stosować, ewentualnie wstępnie podgrzane gazy obce. Szczególnie korzystne jest jednak stosowanie gazów odlotowych z kalcynatora. Jeśli odszczepianie większej części chlorowodoru następuje w klasycznym złożu fluidalnym, wówczas korzystnie jest zastosować jako gazy doprowadzane powyżej powierzchni złoża gazy wtórne przedtem obniżony ich temperaturę. Według korzystnego wariantu wynalazku, gaz odlotowy z kalcynatora w bezpośredniej wymianie ciepła styka się z odpowiednimi ilościami świeżego uwodnionego chlorku glinu. Jeśli odszczepianie chlorowodoru przeprowadza się w cyrkulującym złożu fluidalnym, wówczas nie jest konieczne ochładzanie gazu, który może być doprowadzany jako gaz fluidyzujący i/lub gaz wtórny. Jeśli pożądane jest obniżenie temperatury, to celowym jest przeprowadzanie tej operacji w wymiennikach fluidalnych, mających strefę zawieszinową jak np. cyklon Venturiego i ewentualnie strefę oddzielania w postaci cyklonu.

Pośrednie ogrzewanie reaktora, w którym przebiega rozkład odbywa się korzystnie za pomocą zawieszonych w reaktorze powierzchni grzejnych, zasilanych ciekłymi nośnikami ciepła, takimi jak stopione sole lub oleje. Szczególnie korzystne są ścianki rurowe połączone blachami kierunkowymi (rury płetwowe). W przypadku stosowania klasycznego złoża fluidalnego zaleca się wbudowanie ścianek rurowych tak, żeby przebieg rur był poziomy a w przypadku stosowania cyrkulującego złoża fluidalnego, żeby przebieg rur był pionowy ze względu na zmniejszoną erozję. Dopływ nośnika ciepła, gazu fluidyzującego, ewentualnie gazu wtórnego, jak też uwodnionego chlorku glinu i ewentualnie jego części poddawanej recyrkulacji należy przy tym tak wyregulować, żeby temperatura złoża fluidalnego wynosiła korzystnie 200—400°C. Czas przebywania materiału korzystnie obiera się tak, żeby uległo rozkładowi około 70—95% chlorku.

Z reaktora, w którym przeprowadza się rozkład, odciąga się w sposób ciągły strumień zfluidyzo-

wanego materiału i wprowadza do kalcynatora. Tutaj cząstki o uziarnieniu 20—30 μm , przy średnim uziarnieniu 50, wskutek panującej wysokiej temperatury nagrzewają się bardzo szybko i ze względu na swą dużą powierzchnię właściwą bardzo szybko rozkładają pozostały chlorek z wydzielaniem chlorowodoru. Dzieje się to przeważnie już po pierwszym opuszczeniu kalcynatora i przed wprowadzeniem do reaktora stacjonarnego. Szybkie nagrzanie jest wynikiem intensywnego dopływu ciepła wskutek panującego w kalcynatorze stanu fluidalnego, przy czym ze względu na łagodne, gdyż dwustopniowe, ogółem bliskie stechiometrycznemu spalanie równocześnie chroniony jest produkt. Przemiany fazowe, występujące przy prążeniu tlenku glinu i wymagające stosunkowo niewiele energii, ale długich czasów przebywania, przebiegają w reaktorze stacjonarnym ekonomicznie, zapewniając ochronę produktu i aparatury.

Z reaktora stacjonarnego zawraca się dokładnie tyle substancji stałej, ile jej potrzeba dla nastawienia gęstości zawiesziny w kalcynatorze i ewentualnie dla uniknięcia znacznie większych różnic temperaturowych w całym układzie kalcynator/reaktor stacjonarny.

Warunki robocze w kalcynatorze oraz zawracanie substancji stałej z reaktora stacjonarnego z uwzględnieniem świeżo doprowadzanego materiału dobiera się korzystnie tak, żeby w strefie pomiędzy rozdzielaczem gazu a przewodem gazu wtórnego średnia gęstość zawiesziny wynosiła 20—300 kg/m^3 a w strefie powyżej przewodu gazu wtórnego 1—20 kg/m^3 . W przypadku wyżej wymienionych warunków panuje w kalcynatorze spadek ciśnienia około 250—900 mm słupa wody. Przy określeniu warunków roboczych dla kalcynatora za pomocą liczb charakterystycznych Froude'a i Archimedes'a wynikają zakresy:

$$0,1 < 3/4 \cdot \text{Fr}^2 \cdot \frac{q_g}{q_k - q_g} < 10$$

lub

$$0,1 < \text{Ar} < 100$$

przy czym

$$\text{Ar} = \frac{d_k^3 \cdot g \cdot (q_k - q_g)}{q_g \cdot \mu^3}$$

Symbole oznaczają:

Fr — liczba Froude'a

Ar — liczba Archimedes'a

q_g — gęstość gazu w kg/m^3

g — stała grawitacji w m/sekundę

q_k — gęstość cząstki substancji stałej w kg/m^3

d_k — średnica cząstki kulistej w m

μ — lepkość kinetyczna w $\text{m}^2/\text{sekundę}$

Natomiast znacznie wyższa jest gęstość zawiesziny w reaktorze stacjonarnym ze względu na małą prędkość gazu fluidyzującego, który w zasadzie ma spowodować jedynie przemieszczanie substancji stałej. Dla pełnego wykorzystania reaktora stacjonarnego gęstość zawiesziny powinna być większa od 600 kg/m^3 . Przy definiowaniu z liczby Froude'a i Archimedes'a wynika taki sam zakres

liczby Archimedes'a co w kalcynatorze oraz liczba Freude'a odpowiadająca

$$\frac{3}{4} \cdot Fr^3 \cdot \frac{Q_0}{Q_k - Q_0} < 5 \cdot 10^{-3}$$

Wymiary kalcynatora i reaktora stacjonarnego względem siebie określone są głównie przez średni ogólny czas przebywania, konieczny do wytworzenia produktu o określonej jakości. Na ogół korzystnie jest ustalić średni czas przebywania substancji stałych w kalcynatorze na 10–30 minut a w reaktorze stacjonarnym na wielkość od dwu do dziesięciokrotnie większą.

Przy określaniu średniego czasu przebywania wchodzi także w rachubę ilość substancji stałej odprowadzana z reaktora stacjonarnego, którą można wyliczyć z sumy średnich gęstości zawieszin w obu reaktorach w przeliczeniu na ilość produktu na godzinę. Dodatkowe możliwości regulacji daje dobór ilości gazu fluidyzującego i wtórnego a zwłaszcza rozdzielenie obu strumieni gazu i wysokość doprowadzenia gazu wtórnego. W dalszym korzystnym wariacie wynalazku, gaz wtórny doprowadza się na wysokości wynoszącej 10–30% ogólnej wysokości kalcynatora. Stosunek ilościowy doprowadzanego do kalcynatora gazu wtórnego do gazu fluidyzującego nastawia się korzystnie na 10 : 1 — 1 : 2. Jeśli do regulacji niezbędnej gęstości zawiesziny w kalcynatorze konieczne jest tylko niewielkie zawracanie substancji stałej z reaktora stacjonarnego, ale pożądanym jest dość długi ogólny czas przebywania, to korzystne jest wtedy dogrzewanie reaktora stacjonarnego przez bezpośrednie dodanie paliwa.

Ze względu na temperaturę w układzie, cyrkulacja służy nie dla całkowitego pokrycia, np strat reaktora stacjonarnego przez wypromieniowywanie lecz jedynie do precyzyjnej regulacji. Po wystarczająco długim czasie przebywania cząstkowy strumień substancji stałej zostaje doprowadzony do chłodnicy fluidalnej korzystnie mającej kilka kolejno dających się opływać komór chłodzących. Zawierające tlen gazy fluidyzujące użyte do podtrzymywania warunków roboczych doprowadza się co najmniej częściowo do kalcynatora jako gaz wtórny. Chłodnica fluidalna może być dodatkowo wyposażona w zanurzone w komorach urządzenia chłodzące, w których nagrzewa się na przykład gaz fluidyzujący dla kalcynatora i ewentualnie dla reaktora stacjonarnego. Doprowadzane do reaktorów ilości gazu dobiera się korzystnie tak, żeby w kalcynatorze prędkość gazu fluidyzującego wynosiła od 3–15 m/sekundę, korzystnie 4–10 m/sekundę a w reaktorze stacjonarnym 0,1–0,3 m/sekundę, przy czym w obu przypadkach odnosi się to do reaktora pustego.

Temperatura robocza w kalcynatorze i w reaktorze stacjonarnym jest dowolna w szerokich granicach i zasadniczo dostosowuje się ją do wymaganej jakości produktu. Może ona wynosić około 650–1050°C. Jako gaz fluidyzujący i wtórny, zawierający w każdym przypadku tlen, można zastosować powietrze. Celem uzyskania szczególnie dużego stężenia chlorowodoru w gazie odlotowym korzystne jest użycie jako gazu fluidyzującego

i/lub wtórnego gazów bogatych w tlen korzystnie o zawartości tlenu do 70% objętościowych. Gazy odlotowe przed absorpcją zawartego w nich chlorowodoru korzystnie oczyszcza się dokładnie od uniesionych przez nie substancji stałych w elektrolizerze lub płucze Venturiego.

Poniżej wynalazek objaśniony jest bliżej na podstawie rysunków i przykładów wykonania.

Jak pokazano na rysunku fig. 1 uwolniony chlorek glinu podawany jest poprzez podajnik 1 i przenośnikową wagę dozującą 2 przewodem 3 do reaktora fluidalnego 4. Część strumienia można ewentualnie przewodem 5 bezpośrednio doprowadzać do kalcynatora 6. Reaktor fluidalny 4 wykonany jest tak, że ma cyrkulujące złożo fluidalne z oddzielnym 7 i przewodem zwrotnym 8. Jego powierzchnie grzejne 9 połączone są zamkniętym obiegiem nośnika ciepła z podgrzewaczem 11. Jako gaz fluidyzujący można stosować dowolnie albo gazy wstępnie ogrzane w podgrzewaczu 11 albo gazy zawrócone przewodem 12 z przewodu 18 gazów odlotowych lub też gazy odprowadzane przewodem 13 z układu cyrkulacji kalcynator 6 (reaktor stacjonarny 24. Ewentualnie jako gaz wtórny może służyć odprowadzany przewodem 14 gaz odlotowy z wyżej wymienionego układu cyrkulacji.

Gaz odlotowy z reaktora fluidalnego 4 dociera przewodem 15 do elektrofiltra 16 a następnie do zaopatrzonego w dmuchawę 17 przewodu gazów odlotowych 18, który, prowadzi do nie przedstawionej na rysunku instalacji absorbowania chlorowodoru. Pył wydzielony w elektrofiltrze 16 zawracany jest przewodem 19 z powrotem do reaktora fluidalnego 4. Z cyrkulującego złoża fluidalnego 4 cząstkowy strumień częściowo rozłożonego chlorku glinu doprowadza się przez cyklon 7 i przewód 20 do kalcynatora 6. Kalcynator 6 zasilany jest gazem fluidyzującym doprowadzanym przez przewód 21 oraz gazem wtórnym doprowadzanym poprzez przewód 22. Paliwo, zwłaszcza olej opałowy lub gaz opałowy, podawane jest poprzez końcówki 23. Substancja stała, uniesiona z kalcynatora 6 wskutek panujących w nim warunków roboczych, zostaje oddzielona od gazu w górnym obszarze reaktora stacjonarnego 24 i dostaje się do obszaru dolnego słabo fluidyzowanego gazem doprowadzanym poprzez przewód 25. Kontrolowanie zawracanie substancji stałej do kalcynatora 6 odbywa się poprzez przewód 26, zaś odbieranie świeżo wyprażonego tlenku glinu przeprowadza się za pomocą urządzenia odbierającego 27. Ten strumień cząstkowy podawany jest do chłodnicy fluidalnej 28, fluidyzowanej doprowadzanym przez przewód 29 gazem zawierającym tlen. Gaz opuszczający chłodnicę fluidalną przewodem 30 transportuje wyprażony i odebrany przewodem 27 tlenek glinu pneumatycznie do cyklonu 31. Oddzielony tam tlenek wprowadza się rurociągiem 32 do chłodnicy fluidalnej 28. Ogrzany gaz dociera przewodem 22 jako gaz wtórny do kalcynatora 6. Oprócz bezpośredniego chłodzenia tlenku glinu odbywa się chłodzenie pośrednie za pomocą powierzchni chłodzących 33 i 34. Zawierające tlen gazy, transportowane przez przewód 35 i dmuchawę 36 do powierzch-

ni chłodzącej 33 i ulegające tam podgrzewaniu służą jako gaz fluidyzujący dla kalcynatora 6, natomiast zawierające tlen gazy tłoczone poprzez przewód 37 i dmuchawę 38 do powierzchni chłodzącej 34 i tam podgrzewane służą jako gaz fluidyzujący dla reaktora stacjonarnego 24. Schłodzony tlenek glinu odprowadzany jest ostatecznie przewodem 39. Wykonanie wynalazku przedstawione na fig. 2 różni się od wykonania według fig. 1 głównie tym, że reaktor fluidalny 4 pracuje jako klasyczny. Wskutek tego odpada tutaj oddzielnik dla unoszonych z reaktora fluidalnego, w przypadku cyrkulującego złoża, substancji stałych, oraz przewód powrotny do reaktora fluidalnego 4. Po dostatecznie długim czasie przebywania w reaktorze fluidalnym 4 substancja stała przechodzi przewodem 20 do kalcynatora 6. Dalsza różnica polega na tym, że gazy odlotowe z układu cyrkulacyjnego, złożonego z kalcynatora 6, reaktora stacjonarnego 24 i przewodu powrotnego 26 przed wprowadzeniem do reaktora fluidalnego 4 stykają się ze świeżym uwodnionym chlorkiem glinu w wymienniku fluidalnym 40 i przez to zostają ochłodzone do odpowiedniej temperatury. Poza tym także tutaj reaktor fluidalny 4 może być fluidyzowany dowolnie bądź gazami ogrzewanymi w podgrzewaczu 11 albo gazami zawracanymi z przewodu 18 gazów odlotowych poprzez przewód 12. Inne strumienie substancji stałej i gazu są identyczne jak na fig. 1.

Najistotniejsza różnica w wariantach według fig. 3 i 4 w porównaniu z rozwiązaniami przedstawionymi na fig. 1 i 2 polega na tym, że strumienie gazów odlotowych z kalcynatora 6 z jednej strony i z reaktora fluidalnego 4 z drugiej strony odprowadzone są oddzielnymi przewodami 43 lub 18.

Pokazany na fig. 3 i pracujący jako cyrkulujące złoże fluidalne reaktor fluidalny 4 zasilany jest gazem odlotowym z przewodu 18, który odprowadza się przez przewód 12 i wprowadza przewodem 45 do reaktora 4 jako gaz wtórny. Ewentualnie można za pomocą odrębnej dmuchawy wprowadzać jako gaz fluidyzujący strumień cząstkowy przez przewód 44. Część świeżego uwodnionego chlorku glinu doprowadza się jak na fig. 2 do wymiennika fluidalnego 40, wytwarza zawiesinę w gazie odlotowym z układu cyrkulacji i w dwóch kolejno umieszczonych po sobie cyklonach 41 oddziela od gazu. Poprzez przewód 46 dociera on do reaktora fluidalnego 4. Gazy odlotowe z cyklonów 41 odprowadza się przewodem 43 za pomocą dmuchawy 42. Przedstawiony układ daje możliwość oddzielenia ze świeżego uwodnionego chlorku glinu strumienia cząstkowego i bezpośredniego wprowadzenia go przewodem 3 do reaktora fluidalnego 4. Inne strumienie substancji stałej i gazu są analogiczne jak na fig. 1 i 2.

Na figurze 4 do rozkładu większej części uwodnionego chlorku glinu służy znowu klasycznie działający reaktor fluidalny 4. Jak na schemacie z fig. 2 także i tutaj odpada więc oddzielnik substancji stałej oraz przewód powrotny. Reaktor fluidalny 4 można znowu stosownie do wyboru fluidyzować albo gazami ogrzewanymi w podgrzewaczu 11 albo gazem odlotowym, zawracanym z prze-

wodu 18 gazów odlotowych poprzez przewód 12. Świeży uwodniony chlorek glinu wprowadza się częściowo bezpośrednio przewodem 3 do reaktora fluidalnego 4 a częściowo do wymiennika fluidalnego 40, zasilanego gazami odlotowymi z układu cyrkulacyjnego, utworzonego z kalcynatora 6, reaktora stacjonarnego 24 i przewodu powrotnego 26. Stąd chlorek glinu po oddzieleniu w oddzielniku 41 dociera przewodem 46 do reaktora fluidalnego 4. Gaz odlotowy po oddzieleniu chlorku glinu w oddzielniku 41 odprowadzany jest przewodem 43 za pomocą dmuchawy 42. Sposób działania kalcynatora 6, reaktora stacjonarnego 24 i chłodnicy fluidalnej 28 jest analogiczny jak w wariantach według fig. 1—3.

Przykład I. Próby prowadzone w układzie przedstawionym na fig. 1. Poprzez podajnik 1 i przenośnikową wagę dozującą 2 wprowadzono przewodem 3 do reaktora fluidalnego 4 na godzinę 100 ton $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o wilgotności powierzchni około 15% i o przeciętnej średnicy ziarna $d_{p,0.5}$ wynoszącej 150 μm . Materiał podawano przez górną część reaktora 4 lub z boku w dolnej części. Jego średnica wewnętrzna wynosiła 4,9 m a wysokość 16 m. Reaktor fluidalny 4 pracował w temperaturze 830°C z gazami odlotowymi z układu cyrkulacji utworzonego przez kalcynator 6, reaktor stacjonarny 24 i przewód 26. Gazy te uzyskiwano w ilości około 16 000 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$ i doprowadzano przewodem 13 do reaktora fluidalnego jako gaz fluidyzujący. Reaktor fluidalny 4 ogrzewano stopioną mieszaniną chlorków metali alkalicznych, która wchodząc do obiegu 10 miała temperaturę 460°C a wychodząc temperaturę 400°C. Ponowne podgrzanie stopionej substancji prowadzono w podgrzewaczu 11 przez spalanie 5900 $\text{kg}/\text{godzinę}$ ciężkiego oleju opałowego ($H_u = 9300 \text{ kcal/kg}$). W reaktorze fluidalnym 4 ustaliła się temperatura 250°C. Prędkość gazu fluidyzującego wynosiła 2,5 m/sek. Wskutek dużej prędkości gazu znaczna część substancji stałych została uniesiona wraz z gazem do górnej części reaktora fluidalnego. Po oddzieleniu w cyklonie oddzielającym 7 kontrolowany strumień cząstkowy docierał przewodem 8 do reaktora fluidalnego 4, a inny strumień cząstkowy przewodem 20 do kalcynatora 6. Wskutek zawracania substancji stałej do reaktora fluidalnego 4 i dobranych warunków roboczych ustaliła się w reaktorze fluidalnym 4 gęstość zawiesiny około 150 kg/m^3 i spadek ciśnienia 2400 mm słupa wody. Średni czas przebywania wynosił 2,4 godziny. W wyżej podanych warunkach uległo rozkładowi około 90% chlorku glinu.

W kalcynatorze 6 mającym wysokość w świetle 15 m i średnicę wewnętrzną 2,2 m nastąpił całkowity rozkład chlorku glinu z wyprażeniem do tlenku glinu. Do fluidyzowania kalcynatora 6 służyło powietrze doprowadzane przez przewód 21 i rozdzielacz gazu w ilości 3144 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$, która w chłodnicy fluidalnej 28 zostało za pomocą rejestrów chłodzących 33 wstępnie podgrzane do temperatury 500°C.

7 335 Nm^3/godz powietrza doprowadzano przewodami 30, 31 i 22 do kalcynatora 6 po bezpośrednim

Reaktor fluidalny 4 ogrzewano stopioną mieszaniną chlorków metali alkalicznych, która wchodząc do obiegu 10 miała temperaturę 460°C a wychodząc temperaturę 400°C. Ponowne podgrzanie stopionej mieszaniny następowało w podgrzewaczu 11 przez spalanie ciężkiego oleju opałowego (5900 kg/godz; H_U 9500 kcal/kg). W reaktorze fluidalnym 4 ustalono temperaturę 250°C. Prędkość gazu fluidyzującego wynosiła 2,5 m/sekundę. Wskutek dużej prędkości gazu znaczny udział substancji stałych dostawał się wraz z gazem do górnej części reaktora fluidalnego, zostawał oddzielony z połączonym z nim cyklonem oddzielającym 7, częściowo zawrócony przez przewód 8 do reaktora fluidalnego 4 a częściowo przewodem 20 doprowadzony do kalcynatora 6.

Wskutek zwracania substancji stałych do reaktora fluidalnego 4 i obranych tam warunków roboczych ustaliła się w reaktorze fluidalnym 4 średnia gęstość zawiesiny około 150 kg/m³ i spadek ciśnienia 2400 mm słupa wody. Średni czas przebywania wynosił 2,4 godziny. W wymienionych powyżej warunkach ulegało rozkładowi około 90% chlorku glinu. Strumień gazu odlotowego z reaktora fluidalnego 4 został wprowadzony przewodem 15 do elektrofiltra 16, gdzie ulegał odpyleniu i po zawróceniu z niego strumienia cząstkowego, doprowadzany był w ilości 62800 Nm³/godzinę z zawartością 37% objętościowych chlorowodoru przewodem 18 do nie przedstawionej na schemacie instalacji absorbcyjnej.

Warunki robocze i wymiary kalcynatora 6, reaktora stacjonarnego 24, chłodnicy fluidalnej 28 i przynależnych agregatów były takie same jak w przykładzie I. Wielkość produkcji wynosiła również do 18,3 ton/godzinę tlenku glinu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób termicznego rozkładu sześciowodnego chlorku glinu do tlenku glinu gazowego chlorowodoru przez wprowadzenie sześciowodnego chlorku glinu do ogrzewanej strefy rozkładu i doprowadzenie do tej strefy gazu fluidyzującego dla utrzyma-

nia w tej strefie $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ w stanie fluidalnym, **znamienny tym**, że $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ utrzymywany w strefie reakcji rozkładu w stanie fluidalnym ogrzewa się pośrednio, produkt strefy reakcji rozkładu rozdziela się na fazę gazową zawierającą gazowy chlorowódor i fazę stałą zawierającą częściowo rozłożony $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ zmieszany z otrzymanym Al_2O_3 , oddzieloną fazę stałą przeprowadza się do strefy wypalania o złożu fluidalnym ogrzewanym bezpośrednio i wypala mieszaninę przeprowadzając rozkład termiczny zawartego $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, wypaloną mieszaninę $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ i Al_2O_3 ze strefy wypalania przeprowadza się do pobytowej strefy reakcji, do której wprowadza się gaz w ilości potrzebnej do utrzymania produktu stałego w stanie fluidalnym, część produktu stałego z pobytowej strefy reakcji zwraca się do strefy wypalania, zaś część produktu stałego chłodzi się w stanie fluidalnym i z tej części odbiera się tlenek glinu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chlorowódor odszczepia się w pośrednio ogrzewanym klasycznym złożu fluidalnym, przy średniej gęstości zawiesiny korzystnie w zakresie 300—1000 kg/m³ i prędkości gazu fluidyzującego, w zakresie ruchu burzliwego, wynoszącej poniżej 0,9 m/sekundę.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chlorowódor odszczepia się w pośrednio ogrzewanym cyrkulującym złożu fluidalnym, przy korzystnej średniej gęstości zawiesiny w zakresie 50—400 kg/m³ oraz prędkości gazu fluidyzującego w zakresie ruchu burzliwego, wynoszącej 1,5—5 m/sekundę.

4. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że do zasilania pośrednio ogrzewanego złoża fluidalnego stosuje się gazy odlotowe ze strefy wypalania.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w strefie reakcji rozkładu rozkłada się 70—95% chlorku glinu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz fluidyzujący i/lub gaz wtórny stosuje się gazy bogate w tlen korzystnie o zawartości do 70% objętościowych tlenu.

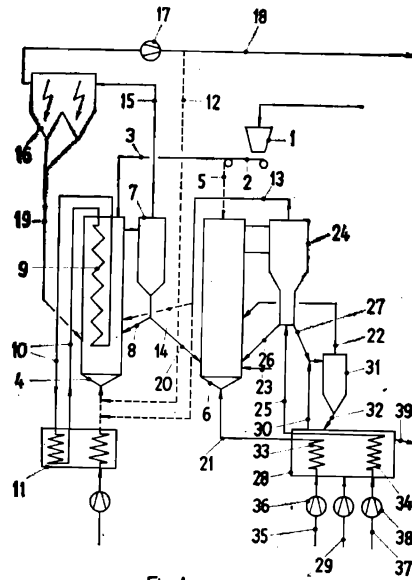


Fig. 1

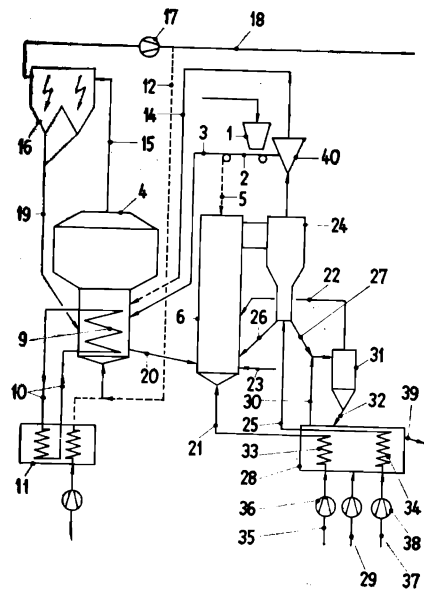


Fig. 2

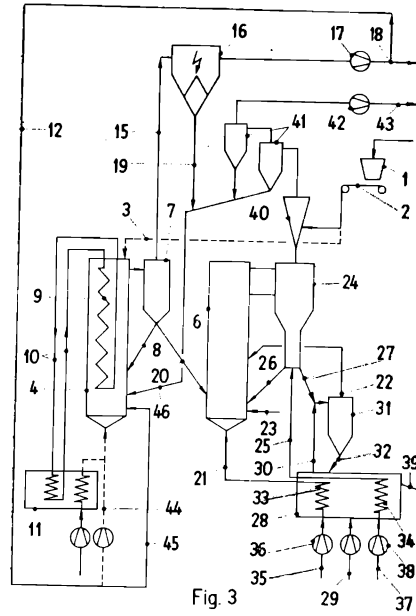


Fig. 3

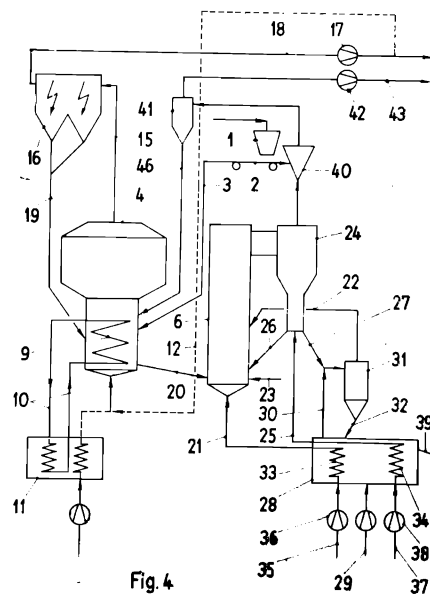


Fig. 4