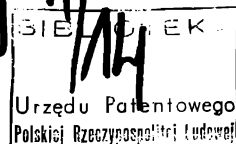


Opublikowano dnia 8 listopada 1961 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45139

Kl. 12 g, 1/01

Pechiney Compagnie de Produits
Chimiques et Electrometallurgiques

MKP B01g 1/14

Paryż, Francja

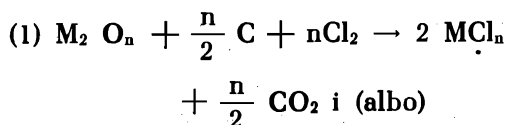
Sposób wytwarzania haloidków metali

Patent trwa od dnia 20 kwietnia 1960 r.

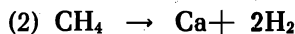
Pierwszeństwo: 23 kwietnia 1959 r. dla zastrz. 1 — 7 i 9;

19 lutego 1960 r. dla zastrz. 8 i 10 (Francja)

Wiadomo, że chlorki metali lub podobne do nich związki, między innymi chlorki glinu, żelaza, krzemu, manganu wapnia, tytanu, cyrkonu tantalu, niobu, berylu itd., przy czym wyliczenia tego nie należy traktować jako ograniczającego, wytwarza się przez reakcję gazowego chloru na mieszaninę tlenku danego metalu lub podobnego związku i węgla, ewentualnie ogrzewając do temperatury potrzebnej do zapoczątkowania i (albo) zachodzenia reakcji chlorowania, takiej jak np. przedstawiona za pomocą równań:

w których M oznacza metal o wartościowości n .

Wiadomo jednakże, że ogrzewając węglowodory nasycone lub nienasycone do mniej lub więcej wysokiej temperatury, na ogół wyższej od kilkuset stopni, wywołuje się na ich rozkład. Na przykład przez termiczne krakowanie metanu, otrzymuje się wprost węgiel i wodór, według następującej endotermicznej reakcji:



Jednakże oprócz takich reakcji rozkładu węglowodorów na ich pierwiastki, mogą występować reakcje prowadzące do otrzymania nowych węglowodorów, szczególnie przy krakowaniu węglowodorów o większej liczbie atomów węgla.

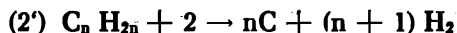
Jest to dobrze znane, np. przy wytwarzaniu sadzy handlowej przez termiczny kraking lekkich węglowodorów, która następnie jest usuwana przez strumień gazowy i odzyskiwana

w znany sposób, np. przez filtrowanie w filtrach workowych lub przeprowadzenie przez cyklony itd.

Ażeby wyżej podana reakcja (1) mogła zachodzić łatwo, szybko i całkowicie, potrzeba żeby uprzednie zetknięcie między tlenkiem i węglem w stanie stałym było tak ścisłe jak tylko to jest możliwe. Obecnie stosuje się w tym celu wszystkie znane sposoby takie jak kruszenie, gniecenie, mieszanie, spiekanie itd., które wykazują między innymi tę niedogodność, że są mało wydajne i dają mało skuteczne zetknięcie między tlenkiem metalu i czynnikiem redukującym, gdy oba reagenty są w stanie stałym.

W sposobie wytwarzania haloidków metali, czynnik redukujący do traktowania tlenku metalu pochodzący z krakingu węglowodorów w stanie gazowym, doprowadza się do ścisłego zetknięcia z tlenkiem metalu unikając wyżej wspomnianych niedogodności.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania haloidków metali, który jest praktycznie biorąc procesem termicznie samodzielnym, w którym z jednej strony prawie całość zastosowanego węglowodoru daje węgiel, wchodzący w ścisłe zetknięcie z traktowanym tlenkiem metalu, według reakcji termicznego rozkładu:

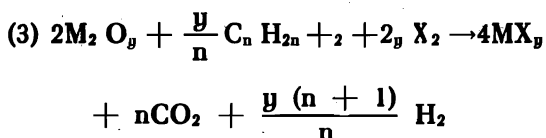


przy czym prawie całość w ten sposób utworzonych związków gazowych jest doprowadzana do wyższego stopnia utlenienia.

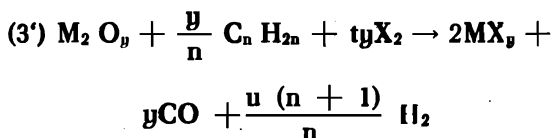
Sposobem według wynalazku otrzymuje się czyste i bezwodne haloidki metali, które praktycznie nie zawierają odpowiednich tlenochlorków.

Sposób wytwarzania haloidków metali według wynalazku obejmuje wprowadzenie w zetknięcie w wysokiej temperaturze związków węglowodorowych w stanie gazowym z cząstkami tlenku metalu, krakowanie tych węglowodorów i wprowadzenie w zetknięcie w wysokiej temperaturze chlorowca w postaci gazu z tymi cząstkami i produktami otrzymanymi w trakcie krakowania. Stwierdzono, że przez termiczny kraking węglowodorów w zetknięciu ze stałymi cząstkami tlenku np. glinu, magnezu, wanadu, tytanu, cyrkonu, tantalu, niobu, berylu itd., przy czym wyliczenie to nie może być uważane jako ograniczenie, i przez reakcję gazowego chlorowca takiego jak chlor, brom lub jod, w temperaturze wystarczającej do zapoczątkowania i (albo) przebiegania reak-

cji chlorowcowania otrzymuje się bezpośrednio haloidek metalu. Proces zachodzi tak, jak gdyby w przypadku krakowania nasyconych węglowodorów, przebiegała następująca reakcja:



i (albo)



w której M oznacza metal o wartościowości y , a X oznacza chlorowiec taki jak chlor, brom lub jod; jedna i (albo) druga z tych dwóch reakcji zachodzi jako funkcja temperatury, w której prowadzi się proces będący przedmiotem wynalazku.

Jednakże w trakcie reakcji potrzebne są takie warunki, żeby ilość chlorowca wchodząca w zetknięcie z daną ilością węgla i tlenku metalu była praktycznie w nadmiarze w porównaniu z ilością teoretyczną węgla, określoną w równaniu (3) i (albo) (3').

Ilość węglowodorów wprowadzonych do danej masy tlenku jest wyliczona w taki sposób, żeby cała ilość atomów węgla otrzymanych przez krakowanie była co najmniej równa, a nawet wyższa od ilości wymaganej zgodnie z równaniami (3) i (albo) (3'). Znakając objętość i skład traktowanych węglowodorów, ilość atomów węgla jest łatwa do zmierzenia, np. za pomocą analizy ilościowej lub z ilości atomów wodoru zawartych w gazach wychodzących ze strefy krakowania, po odjęciu wolnego węgla, który mógłby być porwany z tymi gazami.

Według najkorzystniejszej postaci wynalazku, stosuje się szczególnie nasycone węglowodory alifatyczne, o nie więcej niż 4 atomach węgla, takie jak między innymi metan, w celu otrzymania specjalnie przez kraking węgla redukującego i wodoru. Stosowanie takich węglowodorów umożliwia zasadniczo zapobieganie powstawania lżejszych węglowodorów, co ograniczałoby tworzenie redukującego węgla oraz znacznie zmniejszałoby regenerowaną mieszaninę gazową.

Krakowanie węglowodorów z jednoczesnym tworzeniem redukującego węgla, otrzymuje

się w sposobie według wynalazku, przez bezpośrednie wprowadzenie w zetknięcie tych węglowodorów z traktowanym tlenkiem. Krakowanie prowadzi się w wysokiej temperaturze, ażeby otrzymać odpowiednią szybkość reakcji i wydajność prawie ilościową; ściślej w temperaturach wyższych od 900°C, korzystnie w granicach 1100 – 1400°C.

W sposobie według wynalazku, zazwyczaj gazowe węglowodory wprowadza się do urządzenia, w którym następuje zetknięcie z traktowanym tlenkiem albo zimne lub korzystnie wstępnie ogrzane lub doprowadzone do temperatury bliskiej lecz nieco niższej od temperatury, w której zaczyna się kraking węglowodorów.

Węglowodory wprowadza się do urządzenia, w którym następuje zetknięcie z tlenkiem albo czyste lub, jak to będzie wyjaśnione później, zmieszane z obojętnymi gazami i (albo) z chlorowcem wymagany do reakcji chlorowcowania.

W specjalnej postaci prowadzenia sposobu według wynalazku, do węglowodorów dodaje się gaz zawierający tlen i (albo) parę wodną w celu spalania węglowodorów, jednakże w tym przypadku, ilość wprowadzanego tlenu, niższa od wymaganej do całkowitego spalania węglowodorów jest obliczona w taki sposób, żeby ilość kalorii dostarczonych przez egzotermiczną reakcję spalania odpowiadała częściowo lub całkowicie ilości wymaganej do reakcji krakowania węglowodorów.

Według nieograniczającej postaci wynalazku, węglowodory krakuje się wprost w zetknięciu z traktowanym tlenkiem, w temperaturze w przybliżeniu odpowiadającej temperaturze reakcji chlorowcowania tego tlenku w obecności węgla. Obie te fazy krakowania węglowodorów i chlorowcowania tlenku w obecności węgla można prowadzić jedną po drugiej lub nawet jednocześnie, np. w tym samym urządzeniu, przy czym strefa chlorowcowania, według wynalazku, może następować lub być częściowo albo całkowicie wspólna ze strefą krakowania węglowodorów i tlenkiem co prowadzi do ścisłego zetknięcia węgla redukującego z tlenkiem.

Gazowe węglowodory i (albo) gazowy chlorowiec można więc wprowadzić w zetknięcie z traktowanym tlenkiem, który może być w postaci albo stałego łoża albo łoża ruchomego albo w postaci ciekłego łoża.

Według metody zwanej metodą „łoża stałego” traktowany tlenek, w postaci cząstek, korzystnie o jednakowych wymiarach rzędu np. paru

milimetrów, np. mniej niż 200 mm umieszcza się wprost w komorze reakcyjnej, której ściany są wyłożone materiałem ogniotrwałym, odpornym na wytworzony haloidek i korzystnie nie reagującym ani z węglem, ani z chlorowcem w temperaturze procesu. Masa tlenku jest doprowadzona przez bezpośrednie lub pośrednie ogrzewanie znanymi sposobami, do temperatury wymaganej do krakowania węglowodorów i (albo) reakcji chlorowcowania sposobem według wynalazku.

W przypadku krakowania metanu, temperatura masy produktu utleniania może być co najmniej w strefie krakowania, rzędu 900°C i więcej, nawet do 1200° – 1400°C. Gdy masa traktowanego tlenku zostanie ogrzana do pożądanej temperatury wprowadza się do komory kontaktowej węglowodory, które mają być krakowane oraz chlorowiec, jednocześnie lub oddzielnie.

Szybkości wprowadzania gazów są takie, że z jednej strony utrzymuje się kraking węglowodorów w zetknięciu z traktowanym na gorąco tlenkiem, tak całkowity jak tylko to jest możliwe, z drugiej strony, reakcja chlorowcowania tlenku w obecności w ten sposób wytworzonego węgla zachodzi z wysoką wydajnością chlorowca i wreszcie zapobiega się porywaniu, przez gaz wychodzący z tej komory, węgla redukującego, otrzymanego przez krakowanie. Ilość potrzebnych kalorii jest dostarczana przez zwykle ogrzewanie i (albo) przez wymienniki ciepła albo bezpośrednio albo pośrednio w znany sposób.

Wskutek na ogół raczej niskich temperatur wrzenia lub sublimacji znacznej ilości haloidek metali – często haloidek otrzymany sposobem według wynalazku jest zmieszany ze strumieniem gazu wychodzącym z komory reakcyjnej. Odzyskuje się więc go przez prowadzenie tych gazów przez jeden lub szereg kondensatorów, w których temperatura lub temperatury są ustalone w zależności od stałych fizycznych otrzymanego haloideku i innych składników gazowych, regenerowanych po wyjściu z komory reakcyjnej, co pozwala na wyosobnienie tego haloideku w stanie czystym.

Według korzystnej, lecz nieograniczającej postaci wynalazku, prowadzony proces obejmuje następujące fazy:

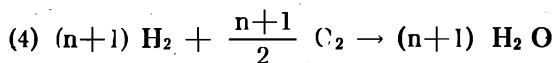
— Krakowanie normalnie gazowych węglowodorów w zetknięciu z cząstkami tlenku metalu, wstępnie ogrzanymi do wysokiej temperatury, wyższej od 900°C korzystnie w granicach od około 1100 do 1400°C, w taki sposób, żeby

tak traktowane cząstki tlenku zostały wprowadzone w ścisłe zetknięcie z węglem wytworzonym przez kraking.

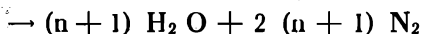
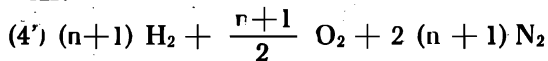
— Wprowadzenie w zetknięcie, w temperaturze niższej od około 1300°C, korzystnie niższej od około 1100 – 1200°C, gazowego chlorowca z cząstkami, składającymi się obecnie zasadniczo z tlenku metalu i węgla.

— Spalanie gazów, składających się zasadniczo z wodoru, który został uwolniony w trakcie reakcji krakowania, przez zmieszanie ich z gazem zawierającym tlen w zetknięciu z cząstkami traktowanego tlenku metalu w taki sposób, żeby uwolnione w trakcie reakcji spalania ciepło, zostało dostarczone tym cząstkom, które w ten sposób doprowadza się do temperatury wyższej od 900°C.

Stwierdzono, że przez rozkład termiczny, według równania (2'), normalnie gazowych węglowodorów, zawierających 4 atomy węgla lub mniej i korzystnie składających się zasadniczo z metanu, w temperaturze wyższej od 900°C, korzystnie w granicach od 1100 do 1400°C, w zetknięciu ze stałymi cząstkami tlenku metalu o wysokiej temperaturze topnienia, korzystnie rzędu 1600°C lub wyższej i następnie przez spalanie gazów utworzonych w obecności gazów zawierających tlen, korzystnie powietrze według równań:



lub:



ilość uwolnionych kalorii w trakcie egzotermicznej reakcji spalania według (4) lub (4') jest dostateczna do ogrzania stałych cząstek tlenku metalu do temperatury termicznego rozkładu węglowodorów i następnie do temperatury reakcji chlorowcowania, w obecności otrzymanego węgla redukującego, a z drugiej strony do spowodowania endotermicznej reakcji krakowania według (2'), a następnie reakcji chlorowcowania. W ten sposób, że w trakcie tego termicznie niezależnego i zrównoważonego procesu wychodząc z zimnych, o temperaturze pokojowej cząstek tlenku metalu, otrzymuje się cząstki haloidku metalu, o temperaturze w przybliżeniu normalnej lub wyższej, wychodząc zaś z węglowodorów zimnych, normalnie w stanie gazowym w temperaturze pokojowej i zimnego chlorowca, otrzymuje się na końcu mniej lub więcej gorące gazy.

Według tej postaci wynalazku, strefa krakowania węglowodorów z zetknięcia z cząstkami tlenku metalu z jednoczesnym tworzeniem węgla, strefa chlorowcowania tych cząsteczek i strefa spalania gazów utworzonych w trakcie krakowania są oddzielne. Ponadto gazy otrzymane ze spalania nie mogą wchodzić do strefy krakowania i (albo) strefy chlorowcowania, ani gazy wytworzone przez kraking węglowodorów nie mogą wejść do strefy chlorowcowania, ani w końcu gazy uwolnione w trakcie chlorowcowania nie mogą wejść do strefy krakowania i (albo) spalania. Ma to na celu zapobieganie wszelkiemu zetknięciu pomiędzy parą wodną utworzoną przez spalanie wodoru i wytworzonego chlorowca, który w tym przypadku otrzymuje się bezwodny tylko z wielkim trudem lub pomiędzy wodorem uwolnionym przez kraking węglowodoru i chlorowcem, które dałoby kwas beztlenowy i ryzykowałoby się powstawanie tlenohaloidków przez reakcję z tlenkiem metalu lub w końcu pomiędzy węglem z krakowania i parą wodną utworzoną przez spalanie wodoru, który reagowałby według równania:



powodując straty węgla.

To można osiągnąć przez zetknięcie i kraking węglowodorów w zetknięciu z cząstkami tlenku metalu, przez spalanie w obecności tlenu gazów uwolnionych w trakcie reakcji termicznego rozkładu, w zetknięciu z tymi cząstkami i przez chlorowcowanie nasyconych węglem cząstek wprowadzonych w ścisłe zetknięcie i powleczonych węglem redukującym, otrzymanym z krakowania, przy czym cząstki te znajdują się w postaci ruchomego łoża albo ciekłego łoża.

Według szczególnej, lecz nieograniczającej wynalazku postaci postępowania, takiej jaką np. przedstawia schematycznie fig. 1, ruchome łoże z cząstek tlenku jakiegokolwiek metalu kolejno wprowadza się w zetknięcie w przeciwnym kierunku z trzema strumieniami gazowymi. W pośredniej strefie krakowania 2, wstępnie ogrzane cząstki tlenku metalu doprowadzane przez 5 wprowadza się w zetknięcie ze strumieniem węglowodoru wprowadzanym w 8, który ogrzewa się i krakuje w zetknięciu z nimi, węgiel z krakowania osadza się na cząstkach tlenku, a uwolnione gazy 9 składają się zasadniczo z wodoru, według równania (2'). W strefie początkowej spalania 1, wódór wprowadza się w 10 z dodatkiem gazu zawierającego

tlen, wtryskiwany w 11 i spalany również w zetknięciu z cząstkami tlenku metalu, wprowadzanymi w 4, zgodnie z równaniami (4) lub (4'). Uwolnione przez tę reakcję ciepło ogrzewa wstępnie te cząstki przed wejściem ich do strefy krakowania. Według tej metody energia potrzebna do ogrzewania i krakingu węglowodorów jest dostarczona w całości lub w większej części przez ciepło utajone nagromadzone w tych cząstkach w trakcie spalania, w ich zetknięciu z gazami wytworzonymi przez rozkład termiczny węglowodorów. W następnej strefie chlorowcowania 3, te cząstki otoczone warstwą węgla, mające temperaturę co najmniej równą temperaturze wymaganej do chlorowcowania, wprowadza się w 6, po czym wchodzi one w zetknięcie z gazowym chlorowcem, wtryskiwanym w 13. Haloidek metalu albo spuszcza się w 7 w postaci stałej albo usuwa jako gaz z gazami utworzonymi w fazie chlorowcowania i regenerowanymi w 15, a następnie wyosabia się go z nich w znany sposób, np. przez frakcjonowaną kondensację, jeśli haloidek jest w stanie stałym, utworzone gazy regeneruje się w 14. Ewentualnie te gorące gazy można wykorzystać do ogrzewania wstępnego chlorowca, przed doprowadzeniem do strefy chlorowcowania 3, np. za pomocą wymiennika ciepła 16. Gazy i chlorowiec zostają wprowadzone odpowiednio do 14 i 17 i wyciągane w 18 i 13. Podobnie gazy otrzymane w strefie spalania 1, które zbierają się 12 można użyć ewentualnie do ogrzewania wstępnego węglowodoru przed doprowadzeniem go do strefy krakowania 2, np. za pomocą wymiennika ciepła 19. Gazy te i węglowódor wprowadza się w 12 i 20 i wyciąga odpowiednio z 21 i 8.

Tak traktowane cząstki powinny być otrzymane uprzednio korzystnie w postaci granulek, powodujących z jednej strony jedynie stosunkowo małą stratę ciężaru gazu, ściślej o wymiarach mniejszych od 20 mm, korzystnie 2 — 10 mm, a z drugiej strony dostatecznie porowatych i posiadających dostatecznie dużą powierzchnię właściwą, np. w postaci kuleczek.

Według innego, również nieograniczającego sposobu realizowania wynalazku, polegającego na stosowaniu znanej metody „ciekłego łoża” lub „fluidyzacji”, strefa spalania gazów utworzonych w trakcie rozkładu termicznego węglowodorów, w zetknięciu z zimnymi cząstkami tlenku metalu, strefa krakowania tych węglowodorów w zetknięciu z wstępnie ogrzanyimi cząstkami tlenku metalu i strefa chlorow-

cowania tych cząstek otoczonych węglem redukującym, utworzonym przez krakowanie i wprowadzonych w ścisłe zetknięcie z gazem, są ujęte w trzy równoległe pracujące cykle tak jak to np. przedstawione jest schematycznie na fig. 2 i 3.

Fig. 2 przedstawia schemat prowadzenia procesu sposobem według wynalazku, za pomocą metody „ciekłego łoża”.

Fig. 3 przedstawia schemat prowadzenia procesu sposobem według wynalazku za pomocą metody całkowitej fluidyzacji.

Części identyczne na obu rysunkach, lub odpowiadające sobie, są oznaczone tymi samymi numerami.

W strefie pośredniej krakowania 32 wstępnie podgrzewane cząstki tlenku metalu wprowadza się w 35 i utrzymuje w stanie fluidyzacji za pomocą strumienia gazów składających się zasadniczo z węglowodoru, ewentualnie rozcieńczonego gazem obojętnym, takim jak np. wodór ewentualnie z dodatkiem pary wodnej, wtryskiwanych w 38; węglowódor krakuje się w zetknięciu z nimi, umożliwiając osadzenie się węgla, a uwolnione gazy składają się zasadniczo z wodoru, według równania (2'). Gazy wychodzące ze strefy krakowania w 52 filtruje się w celu oddzielenia stałych cząstek porywanych w postaci zawiesiny, przeprowadzając przez separator typu cyklonu 53; stałe cząstki zawraca się do obiegu w 57, a gazy usuwa się w 42. W następnej strefie chlorowcowania 33 cząstki nasycone węglem, w temperaturze co najmniej równej temperaturze wymaganej do chlorowcowania wprowadza się w 36 i wprowadza w zetknięcie z gazowym chlorowcem, wtryskiwanym w 43. Następnie haloidek metalu albo wyciąga się w 37 w postaci stałej lub usuwa jako gaz, z gazami utworzonymi w fazie chlorowcowania i regeneruje w 45, po czym oddziela od tych ostatnich w znany sposób, np. przez frakcjonowaną kondensację. Wytworzone gazy, wychodzące w 58 filtruje się w celu usunięcia stałych cząsteczek porwanych w postaci zawiesiny, przepuszczając przez separator typu cyklonu 59; stałe cząsteczki zawraca się z powrotem do obiegu w 60, a gazy usuwa się w 44 (lub w 45), jak to już wyżej wyjaśniono. Te gorące gazy można stosować ewentualnie do wstępnego ogrzewania chlorowca przed doprowadzeniem go do strefy chlorowcowania 33, np. za pomocą wymiennika ciepła 46. Gazy te i chlorowiec wprowadza się w 44 i 47, a wyciąga odpowiednio z 48 i 43. Podobnie, gazy otrzymane w strefie spalania;

które zbiera się w 42, można stosować ewentualnie do podgrzewania wstępnego węglowodoru, przed wprowadzeniem go do strefy krakowania 32, np. za pomocą wymiennika ciepła 49, gazy te i węglowodor wprowadza się w 42 i 50 a wyprowadza odpowiednio z 51 i 38.

W takim procesie roboczym wymiany ciepłej między gazem i substancjami stałymi można ewentualnie prowadzić pośrednio, np. strefa krakowania może być ogrzewana zewnętrznie przez wymianę ciepła, w zetknięciu z gorącymi gazami opuszczającymi komorę spalania.

Stwierdzono poza tym, że szybkość i (albo) wydajność reakcji chlorowcowania może wzrosnąć przez wtryskiwanie tlenu lub gazu zawierającego tlen np. powietrza, do strefy chlorowcowania. Ilość tak dodanego tlenu jest rzędu paru procent w stosunku do objętości chlorowca korzystnie poniżej 20%. W przypadku wprowadzania tlenu jednocześnie z chlorowcem w zetknięcie z cząstkami tlenku metalu otoczonymi powłoką z węgla, ilość węgla wprowadzonego w zetknięcie z tlenkiem metalu powinna być co najmniej równa ilości wymaganej do zredukowania traktowanego tlenku metalu oraz ilości spalanej przez tlen w fazie chlorowcowania.

Następujące przykłady nieograniczające wynalazku mają na celu wyjaśnienie różnych możliwości prowadzenia procesu sposobem według wynalazku.

Przykład 1. Przez wierzchołek pleca starannie izolowanego cieplnie i wyposażonego w jedną lub kilka lekko nachylonych komór reakcyjnych, wewnątrz, wyłożonych ogniotrwałymi cegłami albo z tlenku glinowego lub krzemionki lub stopionego tlenku berylu i ogrzewanych z zewnątrz do temperatury powyżej 900°C, korzystnie 1100 – 1300°C, wprowadza się w sposób ciągły czysty i suchy subtelnie rozdrobniony tlenek berylu o gęstości masy rzędu 0,8. Tlenek berylu ogrzany do temperatury 900°C, powoli opada w dół pod wpływem siły ciężkości na porowatą płytę, przez którą wtryskuje się wzdłuż części wyższej komory reakcyjnej, uprzednio wstępnie ogrzany gaz ziemny, o następującym składzie:

metan	92,6% wagowych
etan	6,5% "
propan	0,7% "
butan	0,2% "

Gaz utrzymujący tlenek berylu w zawiesinie krąży się w zetknięciu z ziarnami tlenku

berylu, które zostają powleczone zdolnym do reakcji węglem, przez co zostanie zapewnione ścisłe zetknięcie tlenku berylu z węglem.

Jednocześnie wprowadza się przez porowatą płytę wzdłuż dolnej części komory reakcyjnej, o temperaturze rzędu około 900°C, chlor wstępnie odpowiednio ogrzany. Strumień chloru, utrzymując sproszkowany tlenek berylu, powleczonego zdolnym do reakcji węglem, reaguje dając chlorek berylu tak, że w praktyce reakcja zachodzi w sposób ujęty wzorami (2) i (albo) (3').

Gazy wychodzące z komory reakcyjnej zawierają chlorek berylu wytworzony sposobem według wynalazku, ponieważ temperatura komory jest wyższa od temperatury wrzenia BeCl_2 (480°C). Te gazy kieruje się do rekuperatora, w którym utrzymuje się temperaturę około 350 – 390°C, w którym chlorek berylu regeneruje się, a pozostałe gazy przeprowadza się do drugiego rekuperatora, nieogrzewanego, w którym kondensują się zanieczyszczenia w postaci chlorków, takich jak FeCl_3 , AlCl_3 i SiCl_4 . Gazy wychodzące z drugiego kondensatora przemycia się starannie w odpowiednich skрубach.

Przykład II. Do urządzenia przedstawionego schematycznie na fig. 3, wprowadza się w sposób ciągły do strefy spalania czysty i suchy sproszkowany tlenek tytanu (TiO_2).

Cząstki tlenku utrzymuje się zawieszone w strumieniu gazowym, składającym się z gazów z następnej strefy krakowania i powietrza, ogrzanych do temperatury 1600°C, a nawet wyższej, przez prawie całkowite spalanie tych gazów.

Ogrzane cząstki tlenku wprowadza się do strefy krakowania i utrzymuje w zawiesinie za pomocą strumienia gazowego, składającego się z węglowodorów, o następującym składzie:

metan	92,6% wagowych
etan	6,5% "
propan	0,7% "
butan	0,2% "

Węglowodory są ewentualnie rozcieńczone mniej lub więcej obojętnym gazem, korzystnie wodorem i dodaną w tym przypadku małą ilością pary wodnej. Węglowodory krąży się w temperaturze wyższej od 1200°C w zetknięciu z cząstkami tlenku, które zostają dokładnie powleczone węglem redukującym. Ilość węgla wchodząca w zetknięcie z tlenkiem tytanu jest co najmniej równa, a nawet wyższa od ilości wymaganej do redukcji tlenku do metalu oraz

od ilości straconej przez spalanie w strefie chlorowcowania.

Cząstki składające się zasadniczo z tlenku tytanu i węgla redukującego, o temperaturze około 1000 — 1200°C, wprowadza się w strefę chlorowcowania, w której zostają one zawieszane w strumieniu gazu, składającego się z chloru i tlenu, przy czym ilość tlenu jest niższa o 20% objętościowych od ilości chloru.

Z mieszaniny gazów wychodzących ze strefy chlorowcowania wyciąga się przez frakcjonowaną kondensację, praktycznie czysty czterochlorek tytanu, w temperaturze niższej od 170°C, korzystanie w 150 — 110°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania haloidków metali przez traktowanie w wysokiej temperaturze tlenku metalu gazowym chlorowcem w obecności węgla, znamienny tym, że normalnie znajdujące się w stanie gazowym węglowodory wprowadza się w zetknięcie w temperaturze wyższej od około 900°C, korzystnie 1110 — 1400°C z cząstkami składającymi się zasadniczo z tlenku metalu i krakuje, po czym cząstki tlenku metalu powleczone wydzielonym w trakcie krakingu węglem wprowadza się w zetknięcie z chlorowcem w temperaturze poniżej 1400°C, korzystnie 1120 — 1200°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako chlorowiec stosuje się chlor, brom lub jod.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się tlenek metalu z grupy obejmującej magnez, wanad, tantal, tytan, glin, cyrkon, niob, beryl.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się węglowodory zawierające nie więcej niż 4 atomy węgla, korzystnie metan.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się węglowodory w mieszaninie z tlenem.
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję chlorowcowania prowadzi się w temperaturze tego samego rzędu co temperatura reakcji krakowania lub w niższej od temperatury reakcji krakowania.
7. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że proces chlorowcowania tlenku metalu w obecności węgla prowadzi się jednocześnie z procesem krakowania węglowodorów.
8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że uwolniony w trakcie krakowania gaz zawierający wodór, spala się przez zmieszanie z gazem zawierającym tlen, w zetknięciu z cząstkami tlenku metalu, poddawanego traktowaniu.
9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że spalanie, krakowanie i chlorowcowanie prowadzi się kolejno metodą „ruchomego łoża” lub metodą „ciepłego łoża” lub „fluidyzacji”.
10. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w trakcie chlorowcowania wprowadza się tlen, przy czym ilość tlenu wchodzącego w reakcję wynosi najwyżej 20% objętościowych ilości chlorowca.

Pechiney Compagnie de Produits
Chimiques
et Electrometallurgiques

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

