



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

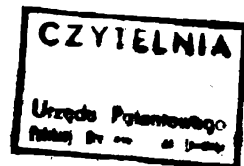
Zgłoszono: 20.05.80 (P. 224362)

Pierwszeństwo: 21.05.79 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 1.07.1985

Int. Cl.³ C01F 7/62



Twórca wynalazku: _____

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

Sposób wyodrębniania chlorku glinowego z mieszaniny gazów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania chlorku glinowego z mieszaniny gazów.

Podczas wytwarzania chlorku glinowego drogą chlorowania takiego materiału jak kaolin otrzymuje się gazową mieszaninę chlorków metali. Mieszanina ta poza przeważającą ilością chlorku glinowego zawiera również chlorek krzemu (SiCl_4), tytanu (TiCl_4) i żelaza (FeCl_3), które to metale znajdują się w kaolinie jako zanieczyszczenia. Gazowy wyciek z reaktora chlorowania zawiera poza wymienionymi poprzednio chlorkami metali również nieskrapające się gazy, takie jak azot, tlenek węgla, dwutlenek węgla, chlorowódór i chlor oraz bardzo małe ilości chlorków innych metali.

W celu odzyskania chlorku glinowego z takiej mieszaniny gazowych chlorków metali należy przeprowadzić proces rozdzielania. Znałe są różne procesy służące do wydzielania jednego lub więcej chlorków metali z gazowej mieszaniny zawierającej różne chlorki metali.

W kilku z tych procesów stosuje się selektywną kondensację lub destylację frakcyjną poszczególnych chlorków metali z mieszaniny. W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 436 211 opisano sposób usuwania chlorku wapniowego i chlorku magnezowego z gazowego chlorku glinowego drogą selektywnej kondensacji chlorku wapniowego i magnezowego. Ponadto w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 786 135 ujawniono sposób, zgodnie z którym gazowy wyciek z reaktora chlorowania

2

(stosowanego w procesie Bayera chlorowania tlenku glinowego) poddaje się selektywnej kondensacji chlorku sodowoglinowego.

Opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2 387 228 ujawnia proces rozdzielania, za pomocą którego z mieszaniny zawierającej chlorek glinowy i chlorek żelazowy można wydzielić chlorek tytanowy i czterochlorek krzemu poprzez ogrzewanie mieszaniny w temperaturze powyżej temperatury wrzenia czterochlorku krzemu (temperatura $57,6^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem atmosferycznym) i chlorku tytanowego (temperatura $136,4^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem atmosferycznym) w celu odpędzenia ich w postaci gazowej. Pozostałość uzyskiwana w tym procesie składa się głównie z chlorku glinowego i chlorku żelazowego. Rozważany opis patentowy ujawnia również dwuetapowy proces destylacji frakcyjnej, za pomocą którego z mieszaniny zawierającej chlorek żelazowy, czterochlorek krzemu i chlorek tytanowy można wydzielić chlorek glinowy. W pierwszym etapie tego procesu usuwa się gazowy czterochlorek krzemu i chlorek tytanowy za pomocą destylacji frakcyjnej pod ciśnieniem większym niż ciśnienie par mieszaniny w jej temperaturze topnienia. W drugim etapie również prowadzi się destylację frakcyjną pod ciśnieniem oraz oddziela się gazowy chlorek glinowy od ciekłego chlorku żelazowego.

Stwierdzono jednak, że trudności rosną, jeżeli proces destylacji frakcyjnej lub selektywnej kon-

densacji stosuje się do oddzielenia chlorku glinowego od mieszaniny zawierającej chlorki innych metali. Na przykład, kondensacja chlorku glinowego z fazy gazowej do fazy stałej koliduje często z etapem destylacji frakcyjnej, w którym oddziela się chlorek tytanowy od stopionej mieszaniny zawierającej chlorek tytanowy, chlorek żelazowy i chlorek glinowy. Ten sposób rozdzielania prowadzi się zwykle w tradycyjnej kolumnie destylacyjnej, zawierającej reboiler, skraplacz, deflegmator i dostateczną ilość półek wypełnienia potrzebną do realizacji wymaganego rozdzielania. U dołu kolumny utrzymuje się taką temperaturę, by jej wartość była wyższa niż temperatura topnienia mieszaniny, natomiast temperatura u szczytu kolumny odpowiada temperaturze wrzenia czterochlorku krzemu pod ciśnieniem pracy kolumny. Tak więc czterochlorek krzemu można usunąć w postaci gazowej lub ciekłej u szczytu kolumny. Jednakże temperatury w kolumnie często odpowiadają temperaturze sublimacji chlorku glinowego lub są do niej zbliżone, w związku z czym znaczne ilości chlorku glinowego mogą kondensować wewnątrz kolumny z fazy gazowej do fazy stałej i oblepiać lub zatykać kolumnę uniemożliwiając jej pracę.

Znany jest również sposób stosowania ciekłych rozpuszczalników chlorkowych w celu rozpuszczenia, a następnie oddzielenia danego chlorku metalu od mieszaniny gazowych chlorków metali. Na przykład, w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2 533 021 ujawniono sposób wydzielania chlorku żelazowego z mieszaniny gazów drogą rozpuszczenia go w rozpuszczalniku, który stanowi mieszanina stopionych chlorków żelazowego i sodowego. W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 294 482 ujawniono sposób wydzielania chlorku żelazowego z gazowej mieszaniny chlorków metali, która zawiera chlorki żelaza, niobu, wolframu, molibdenu i cyrkonu, drogą przemycania mieszaniny stopioną mieszaniną chlorków żelazowego i sodowego.

Ponadto w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 938 969 ujawniono sposób wydzielania chlorku glinowego z mieszaniny zawierającej chlorek żelazowy za pomocą rozpuszczania chlorku glinowego w chlorku tytanowym jako rozpuszczalniku. Z opisu wynika, że rozpuszczalność chlorku glinowego w chlorku tytanowym jest stosunkowo niska oraz że do rozpuszczenia pewnej ilości chlorku glinowego konieczna jest stosunkowo duża ilość chlorku tytanowego. W rozważanym opisie patentowym opisano również sposób oddzielania, zgodnie z którym chlorek glinowy można oddzielić od mieszaniny gazowych chlorków metali przez zastosowanie rozpuszczalnika, który rozpuszcza przede wszystkim chlorek glinowy oraz który może rozpuszczać chlorek żelazowy, a nie rozpuszcza lub rozpuszcza bardzo słabo inne chlorki, takie jak chlorek tytanowy i chlorek krzemowy.

Robert Powell na str. 91 publikacji zatytułowanej „Titanium Dioxide and Titanium Tetrachloride”, Noyes Development Corporation, 1968, opisuje inną korzyść wynikającą z zastosowania ciekłego chlorku metalu w przypadku gazowej mieszaniny chlorków. Opisuje on odparowywanie ciekłego

chlorku tytanowego zawartego w strumieniu gazów poreakcyjnych chlorowania w celu jego ochłodzenia.

Obecnie odkryto, że chlorek glinowy można wyodrębnić z mieszaniny zawierających chlorek glinowy i chlorki innych metali, do których należą chlorek tytanowy, czterochlorek krzemu i chlorek żelazowy. Wyodrębnienie można prowadzić podając mieszaninę chlorków kilkustopniowej destylacji frakcyjnej z użyciem układu kolumn destylacyjnych.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że do pierwszej kolumny wprowadza się 0,5–10 kg $TiCl_4$ w przeliczeniu na 1 kg $AlCl_3$ i w każdej kolumnie, w której prowadzi się oddzielanie co najmniej jednego chlorku metalu, w tym czterochlorku krzemu, od mieszaniny gazów zawierających chlorek glinowy i chlorki innych metali utrzymuje się dostateczną ilość chlorku tytanowego, przy czym zakres temperatur pracy kolumn obejmuje temperaturę topnienia lub sublimacji chlorku glinowego pod ciśnieniem pracy kolumny w celu przeciwdziałania zestalaniu się chlorku glinowego w kolumnie.

Zgodnie z korzystnym wariantem sposobu według wynalazku mieszaninę chlorków wprowadza się do pierwszej kolumny destylacyjnej, która pracuje w temperaturach dostatecznych do oddestylowania czterochlorku krzemu od mieszaniny. Nieoddestylowane chlorki z pierwszej kolumny wprowadza się do drugiej kolumny destylacyjnej pracującej w temperaturach dostatecznych do oddestylowania chlorku tytanowego od pozostałych chlorków i do pierwszej kolumny lub przed nią dodaje się dostateczną ilość ciekłego chlorku tytanowego w celu przeciwdziałania osadzaniu się chlorku glinowego i rozpuszczeniu całej ilości stałego chlorku glinowego kondensującego w pierwszej kolumnie (oblepiającego lub zapychającego kolumnę). Nieoddestylowane chlorki z drugiej kolumny wprowadza się następnie do trzeciej kolumny w celu oddestylowania chlorku glinowego od pozostałych chlorków (które zawierają chlorek żelazowy), i oczyszczony chlorek glinowy odzyskuje się poprzez kondensację par chlorku glinowego oddestylowanych z trzeciej kolumny.

Zgodnie z korzystnym wariantem sposobu według wynalazku co najmniej część chlorku tytanowego odzyskanego w drugiej kolumnie destylacyjnej można zawrócić do pierwszej kolumny destylacyjnej, w której może być ona rozpuszczalnikiem dla chlorku glinowego.

Na rysunku fig. 1 przedstawia schemat procesu realizowanego sposobem według wynalazku z wykorzystaniem układu kolumn destylacyjnych stosowanego w procesie chlorowania ilów, a fig. 2 przedstawia schemat procesu z wykorzystaniem układu kolumn destylacyjnych, który można zastosować w miejsce układu kolumn pokazanego na fig. 1.

Układ na fig. 1 zawiera reaktor 10 chlorowania ilów, w którym poddaje się reakcji odpowiednie ilości rudy, takiej jak il kaolinu, reduktor węglowy i chlor. W reaktorze 10 chlorowania ilów wytwarza się mieszaninę par chlorków metali i nie-

kondensujących gazów. Ze względu na różnice między temperaturami wrzenia różnych chlorków metali, chlorek glinowy można oddzielić poprzez destylację frakcyjną par i gazów w szeregu kolumn destylacyjnych A, B i C.

Gazowy wyciek z reaktora 10 zawiera zwykle następujące chlorki metali:

Chlorek metalu	Ilość (% wagowe)
AlCl_3	30—35
SiCl_4	10—15
TiCl_4	1—2
FeCl_3	1—2

Chlorki innych metali, takie jak chlorek sodowy i chlorek wapniowy, mogą występować w niewielkich ilościach. Jednak, jak podano w dalszej części opisu, te cięższe chlorki metali nie zanieczyszczają chlorków otrzymywanych podczas destylacji frakcyjnej. Przeważnie chlorki cięższych metali, jeżeli występują, pozostają w fazie ciekłej i usuwa się je z kolumn destylacyjnych wraz z chlorkiem żelazowym.

Gazowy wyciek z reaktora 10 zawiera również niekondensujące gazy, to jest azot, tlenek węgla, dwutlenek węgla i chlorowodor.

Powyższe gazy stanowią znaczny procent wagowy gazowego wycieku. Ponadto w wycieku gazowym mogą znajdować się ślady innych nieskondensowanych gazów, takich jak fosgen i chlor.

W procesie wyodrębniania chlorku glinowego drogą destylacji frakcyjnej chlorków metali znajdujących się w gazowym wycieku z reaktora chlorowania strumień gazu oziębia się. Oziębianie prowadzi się zwykle wprowadzając strumień obiegowy 14 chlorków metali z absorbera schładzającego 16 umieszczonego za reaktorem 10 do przewodu 12, którym wprowadza się wyciek gazowy. Powrót taki zwykle obniża temperaturę wycieku gazowego w przewodzie 12 z temperatury około 600°C na wyjściu z reaktora 10 do temperatury około 325°C na wejściu do absorbera schładzającego 16. Strumień oziębionego gazu można także przepuścić w celu jego oczyszczenia przez łapacza pyłów, odpylacze cyklonowe lub podobne (nie pokazane na schemacie) urządzenia. Oziębianie strumienia gazowego do temperatury 325°C nie powoduje kondensacji gazowych chlorków krzemu, tytanu, glinu i żelaza.

W tablicy 1 przedstawiono temperatury topnienia i temperatury wrzenia chlorków metali:

Tablica 1

Chlorek metalu	Temperatura topnienia pod ciśnieniem 98 kPa °C	Temperatura wrzenia pod ciśnieniem 98 kPa
SiCl_4	—70	57,6
TiCl_4	—30	136,4
AlCl_3	*	*
FeCl_3	282	315
NaCl	804	1413
CaCl_2	772	1600

*) AlCl_3 sublimuje w temperaturze około 183°C pod ciśnieniem 98 kPa i topnieje w temperaturze około 193°C pod ciśnieniem 325 kPa.

Przed destylacją frakcyjną oziębiony wyciek gazowy wprowadza się korzystnie przewodem 12 do absorbera schładzającego 16. W absorberze schładzającym 16 można utrzymać górną granicę temperatury około 100°C. Wyciek gazowy wyprowadza się z absorbera schładzającego przewodem 18 i przepuszcza przez co najmniej jeden wymiennik ciepła. W korzystnym wariantcie sposobu według wynalazku pokazanym na fig. 1, wyciek gazowy z absorbera schładzającego 16 przepuszcza się przez wymiennik ciepła 20 i 22. W pierwszym wymienniku ciepła 20 utrzymuje się temperaturę około 60°C, dostateczną dla zajścia kondensacji większości chlorków metali w strumieniu gazu w przewodzie 18. W drugim wymienniku ciepła 22 utrzymuje się temperaturę około —15°C, dostateczną dla zajścia kondensacji zasadniczo całej ilości pozostałego chlorku tytanowego i części czterochlorku krzemu w strumieniu gazu z pierwszego wymiennika ciepła 20. Kondensaty z obu wymienników ciepła 20 i 22 wprowadza się z powrotem do absorbera schładzającego 16 odpowiednio przewodami 24 i 26.

Mniej lotne chlorki metali, a szczególnie chlorek żelazowy, pozostają w stanie skroplonym podczas wprowadzania do absorbera schładzającego i nie przechodzą przez wymienniki ciepła. Skondensowane chlorki metali z absorbera schładzającego 16 zasilają korzystnie pierwszą kolumnę destylacyjną A. Niekondensujące gazy oraz znaczną ilość czterochlorku krzemu wyprowadza się z drugiego wymiennika ciepła 22 przewodem zasilającym 28. W celu rozpoczęcia destylacji frakcyjnej mieszaninę skondensowanych chlorków metali wprowadza się z absorbera schładzającego 16 do pierwszej kolumny destylacyjnej A przewodem zasilającym 30. Prowadząc proces w kolumnie A przy temperaturze na dole kolumny wyższej niż temperatura topnienia mieszaniny, takiej jak temperatura około 200°C pod ciśnieniem 440 kPa i temperatura na szczycie kolumny prawie równej temperaturze wrzenia czterochlorku krzemu pod ciśnieniem pracy kolumny, takiej jak temperatura 100°C pod ciśnieniem 440 kPa, wydziela się z mieszaniny zasadniczo całą ilość czterochlorku krzemu, usuwa się ją z kolumny A przewodem 32 i kondensuje w skraplaczu A'. Część tego skondensowanego czterochlorku krzemu zawraca się do kolumny A jako orosienie przewodem 34, a większość zawraca się do reaktora 10 przewodem 36. Alternatywnie, kolumna może pracować w połączeniu z częściowym skraplaczem (nie pokazanym na schemacie) w celu dostarczenia strumienia ciekłego czterochlorku krzemu jako orosienia. Gdy stosuje się taki skraplacz, to wówczas nieskondensowaną część czterochlorku krzemu zawraca się w postaci pary do reaktora 10 przewodem 36.

Oziębiony gazowy wyciek z reaktora 10 można wprowadzić bezpośrednio do kolumny A bez przepuszczania przez pośredni absorber schładzający 16. Jeżeli proces prowadzi się w ten sposób, to wówczas czterochlorek krzemu wyprowadza się z kolumny A razem z niekondensującymi gazami i wydziela z gazów za skraplaczem A' ewentualnie w drugim skraplaczu pracującym w niższej tempera-

turze. Dzięki usunięciu zasadniczo całej ilości nie-kondensujących gazów w absorberze schładzającym 16, kondensat ze skraplacza A' jest zasadniczo czystym czterochlorkiem krzemu, który zawraca się przewodem 36 do reaktora 10 chlorowania ilów, ponieważ obecność dodatkowej ilości czterochloru krzemu hamuje dalsze wytwarzanie czterochloru krzemu w tym reaktorze.

Temperatura w pierwszej kolumnie destylacyjnej nie jest wystarczająco wysoka do odparowania pozostałych chlorków metali, dlatego mieszaninę ciekłych chlorków glinowego, tytanowego i żelazowego wprowadza się z pierwszej kolumny przewodem 38 do drugiej kolumny destylacyjnej B. Prowadząc proces w kolumnie B przy temperaturze na szczycie kolumny prawie równej temperaturze wrzenia chlorku tytanowego pod ciśnieniem pracy kolumny, np. temperaturze 190—200°C pod ciśnieniem 440 kPa, i nieco wyższej temperaturze na dnie kolumny, np. temperaturze 230—235°C pod ciśnieniem około 440 kPa, zasadniczo całą ilość chlorku tytanowego wyprowadza się z kolumny przewodem 40 w postaci pary do skraplacza B'. Ciekły chlorek tytanowy wyprowadza się ze skraplacza B' przewodem 42. Część tego ciekłego chlorku tytanowego zawraca się do kolumny B jako orosienie. Pozostałą część można zawrócić do pierwszej kolumny destylacyjnej A przewodami 48, 50, 80 i 82 lub 84 i 86 w celu zahamowania gromadzenia się w niej stałego chlorku glinowego. Alternatywnie ciekły chlorek tytanowy można dodawać przed kolumną A do absorbera schładzającego 16 przewodami 52 i 54 lub do kolumny A z zewnętrznego źródła 90 przewodami 88, 80 i 82 lub 84. Dodatkową ilość chlorku tytanowego, którą wyprowadza się ze skraplacza B' przewodami 42 i 48 można oziębic i wprowadzić przewodami 50, 52 i 76 do komory 70, gdzie jest on rozpuszczalnikiem gazowego czterochloru krzemu. Ciekły roztwór czterochloru krzemu i chlorku tytanowego usuwa się z komory 70 przewodami zasilającymi 72 do absorbera schładzającego 16. Nie-kondensujące gazy, które pozostają w strumieniu gazu przemycanym w komorze 70, usuwa się przewodem 74 w celu dalszej przeróbki (nie pokazano na schemacie). Ostatecznie część chlorku tytanowego ze skraplacza B', której nie zawraca się do absorbera schładzającego 16 lub kolumny A lub komory 70 można usunąć z układu, na przykład przewodami 48 i 78.

Pozostałe ciekłe chlorki metali z kolumny B, to jest chlorek glinowy i chlorek żelazowy, wprowadza się przewodem 46 do kolumny C, gdzie chlorek glinowy oddziela się w postaci gazowej. Oddzielanie chlorku glinowego można zrealizować prowadząc proces w trzeciej kolumnie destylacyjnej, gdzie temperatura na szczycie kolumny wynosi około 235°C, a temperatura na dole kolumny wynosi około 350°C pod ciśnieniem około 440 kPa.

Jeżeli w strumieniu gazowym z reaktora chlorowania znajdują się dodatkowe chlorki metali, takie jak chlorek sodowy lub chlorek wapniowy, to te mniej lotne chlorki metali pozostaną podczas procesu destylacji w stanie ciekłym i wyprowadza

się je z trzeciej kolumny przewodem 68 wraz z chlorkiem żelazowym.

Gazowy chlorek glinowy wyprowadza się z kolumny C przewodem 56. Część tego gazu wprowadza się przewodem 58 do skraplacza C', gdzie poddaje się go kondensacji i zawraca do kolumny C przewodem 60 jako orosienie. Gazowy chlorek glinowy, którego nie wprowadza się do skraplacza C', wyprowadza się przewodem 62 do desublimatora 64. W desublimatorze prowadzi się przemianę gazowego chlorku glinowego w produkt stały, który wyprowadza się przewodem 66.

Sposób według wynalazku znajduje szczególne zastosowania w przypadku procesu destylacji frakcyjnej, w którym pierwszą kolumnę destylacyjną stosuje się do oddzielenia czterochloru krzemu od mieszaniny chlorków zawierającej chlorek tytanowy, chlorek żelazowy i chlorek glinowy. Zgodnie ze sposobem według wynalazku, jak to przedstawia fig. 1, dodatkową ilość chlorku tytanowego dodaje się przed kolumną A do absorbera schładzającego 16 i wprowadza się do kolumny z ciekłą mieszaniną przewodem 30 lub dodaje się ją do kolumny A albo w punkcie zasilania 86, albo umieszczonym wyżej punkcie zasilania 82. Ten dodatkowy chlorek tytanowy można otrzymać z niezależnego źródła przewodami 88 i 80 lub można całkowicie lub częściowo otrzymać przewodami 42, 48, 50 i 80 z chlorku tytanowego odzyskanego ze skraplacza B'.

Chlorek tytanowy zawraca się do kolumny destylacyjnej A lub do strumienia do niej wchodzącego w celu zahamowania osadzania się, desublimacji lub kondensacji stałego chlorku glinowego na półkach lub wypełnieniu kolumny. Chlorek tytanowy jest rozpuszczalnikiem chlorku glinowego i rozpuszcza każdą ilość chlorku glinowego, która kondensuje lub desublimuje na półkach. Dla uzyskania optymalnego efektu korzystne jest dodawanie chlorku tytanowego zarówno w punktach zasilania 82 i 86, jak i do absorbera schładzającego 16. Ilości chlorku tytanowego, które dodaje się do kolumny A lub do strumienia do niej wchodzącego ze względu na działanie tego związku jako rozpuszczalnika, różnią się między sobą w zależności od ilości chlorku tytanowego już obecnego w wycieku i od warunków ciśnieniowych i temperaturowych w układzie. Zgodnie ze sposobem według wynalazku na 1 kg chlorku glinowego wprowadzonego do kolumny A przewodem 30 powinno się wprowadzać co najmniej 0,5 kg, a korzystnie 0,5—10 kg chlorku tytanowego (w zależności od ilości chlorku tytanowego w wycieku z reaktora 10).

Jakkolwiek pokazano, że dodatkową ilość czterochloru tytanu wprowadza się do kolumny zarówno w punkcie zasilania kolumny, jak i powyżej tego punktu, zgodnie ze sposobem według wynalazku dodatkową ilość chlorku tytanowego można także wprowadzać w punkcie sąsiadującym z dnem kolumny jeśli staje się konieczne ułatwienie przesyłania mieszaniny chlorków odprowadzanej u dna i wprowadzanej do kolumny B. Dodawanie dodatkowej ilości chlorku tytanowego u dna pierwszej kolumny może nie być potrzebne jeśli

wystarczającą ilość tego związku wprowadzić się powyżej tego punktu lub na kolumnę A.

Alternatywny układ kolumn odpowiedni do stosowania w sposobie według wynalazku przedstawia fig. 2 rysunku. Jak wynika z fig. 2, destylację frakcjonowaną można rozpocząć wprowadzając skondensowaną mieszaninę odprowadzaną z absorbera schładzającego 16 (fig. 1) do kolumny destylacyjnej D przewodem 30. Temperatura u dna kolumny D może być wyższa od temperatury topnienia mieszaniny i np. wynosić około 205°C pod ciśnieniem około 421,3 kPa, natomiast temperatura u szczytu kolumny może być w przybliżeniu równa temperaturze wrzenia chlorku tytanowego pod ciśnieniem pracy kolumny i wynosić np. około 190°C pod ciśnieniem 401 kPa. W kolumnie D następuje prawie całkowite oddzielenie od mieszaniny chlorku krzemowego i chlorku tytanowego, które odprowadza się przewodem 112 i poddaje kondensacji w skraplaczu D'. Część kondensatu zawraca się do kolumny D przewodem 114 jako orosienie, a pozostałą część wprowadza przewodem 116 do kolumny E. Temperatura w kolumnie D nie jest dostatecznie wysoka na to, by przeprowadzić w stan pary inne chlorki metalu niż chlorek tytanowy i chlorek krzemowy, przeto ciekłą pozostałość z kolumny D zawierającą głównie chlorek glinowy i chlorek żelazowy wprowadza się przewodem 118 do kolumny F.

Temperatura pracy kolumny E na jej szczycie jest prawie równa temperaturze wrzenia czterochlorku krzemu pod ciśnieniem pracy kolumny np. temperaturze około 105°C pod ciśnieniem około 400 kPa. Temperatura na dole kolumny jest niższa od temperatury wrzenia chlorku tytanowego pod ciśnieniem pracy kolumny i np. wynosi około 205°C pod ciśnieniem 430 kPa. W wyniku pracy kolumny E w tych warunkach ciśnienia i temperatury główną część czterochlorku krzemu wyprowadza się z kolumny przewodem 120 w postaci gazu. Gaz ten poddaje się kondensacji w skraplaczu E' i część kondensatu zawraca się do kolumny E przewodem 122 jako orosienie. Pozostałą część skondensowanego czterochlorku krzemu zawraca się do reaktora 10 przewodem 124. Ponieważ temperatura w kolumnie E nie jest dostatecznie wysoka do odparowania w niej chlorku tytanowego, usuwa się go z kolumny w postaci ciekłej przewodem 126. Część tego ciekłego chlorku tytanowego można zawrócić do kolumny D przewodami 128 i 130 lub 132 w celu zahamowania gromadzenia się w niej stałego chlorku glinowego. Alternatywnie ciekły chlorek tytanowy można dodawać do strumienia przed kolumną D, np. do absorbera schładzającego 16 przewodami 128, 134 i 135 lub do kolumny D z zewnątrz z źródła 90 przewodami 138, 128 i 130 lub 132. Dodatkową część ciekłego chlorku tytanowego, którą wyprowadza się z kolumny E przewodem 128 można wprowadzić przewodami 128, 134 i 137 do komory 70, w której jest on rozpuszczalnikiem gazowego czterochlorku krzemu. Pozostałą część ciekłego chlorku tytanowego z kolumny E, której nie zawraca się do kolumny D lub do absorbera schładzającego 16

lub do komory 70 można usunąć z układu przewodami 126 i 136.

Pozostałe ciekłe chlorki metalu z kolumny D, to jest chlorek glinowy i chlorek żelazowy wprowadza się przewodem 118 do kolumny E, gdzie chlorek glinowy oddziela się w postaci gazu.

Rozdzielanie to można wykonać prowadząc w tej kolumnie proces, podczas którego temperatura na szczycie kolumny wynosi około 235°C, a temperatura na dole kolumny wynosi około 350°C pod ciśnieniem około 440 kPa. Jeżeli w gazowym strumieniu z reaktora 10 znajdują się dodatkowe chlorki metalu, takie jak chlorek sodowy lub chlorek wapniowy, to te mniej lotne chlorki pozostaną podczas procesu destylacji w fazie ciekłej i odprowadza się je z kolumny F przewodem 148 wraz z chlorem żelazowym.

Gazowy chlorek glinowy opuszcza kolumnę F przewodem 140. Część tego gazu wprowadza się do skraplacza F' przewodem 142, gdzie poddaje się go kondensacji i zawraca do kolumny F przewodem 144 jako orosienie. Gazowy chlorek glinowy, którego nie wyprowadza się do skraplacza F', wprowadza się przewodem 146 do desublimatora 64.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyodrębniania chlorku glinowego z mieszaniny gazów zawierającej chlorek glinowy i chlorki innych metali, takie jak chlorek tytanowy, czterochlorek krzemu i chlorek żelazowy, drogą destylacji frakcyjnej w układzie kolumn destylacyjnych, **znamienny tym**, że do pierwszej kolumny wprowadza się 0,5–10 kg $TiCl_4$ w przeliczeniu na 1 kg $AlCl_3$ i w każdej kolumnie, w której prowadzi się oddzielanie co najmniej jednego chlorku metalu, w tym: czterochlorku krzemu, od mieszaniny gazów zawierających chlorek glinowy i chlorki innych metali utrzymuje się dostateczną ilość chlorku tytanowego, przy czym zakres temperatur pracy kolumn obejmuje temperaturę topnienia lub sublimacji chlorku glinowego pod ciśnieniem pracy kolumny w celu przeciwdziałania zestalaniu się chlorku glinowego w kolumnie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozdziela się mieszaninę otrzymaną w wyniku chlorowania materiału zawierającego tlenek glinowy.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że mieszaninę wprowadza się do pierwszej kolumny destylacyjnej pracującej w temperaturach dostatecznych do oddestylowania z mieszaniny czterochlorku krzemu, po czym nieoddestylowane chlorki z pierwszej kolumny wprowadza się do drugiej kolumny pracującej w temperaturach dostatecznych do oddestylowania chlorku tytanowego od pozostałych chlorków, do pierwszej kolumny dodaje się dostateczną ilość chlorku tytanowego w celu rozpuszczenia całej ilości chlorku glinowego kondensującego w pierwszej kolumnie, nieoddestylowane chlorki z drugiej kolumny wprowadza się do trzeciej kolumny w celu oddestylowania chlorku glinowego od pozostałych chlorków zawierających chlorek żelazowy i odzyskuje się oczyszczony chlorek glinowy za pomocą konden-

sacji par chlorku glinowego oddestylowanych z trzeciej kolumny.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że chlorek tytanowy dodaje się do pierwszej kolumny wespół z mieszaniną.

5. Sposób według zastr. 3, **znamienny tym**, że co najmniej część chlorku tytanowego dodawanego do pierwszej kolumny w celu rozpuszczenia chlorku glinowego odzyskuje się w drugiej kolumnie.

6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że proces w pierwszej kolumnie prowadzi się w temperaturze około 200°C u dna kolumny i w temperaturze około 100°C u szczytu kolumny pod ciśnieniem około 440 kPa.

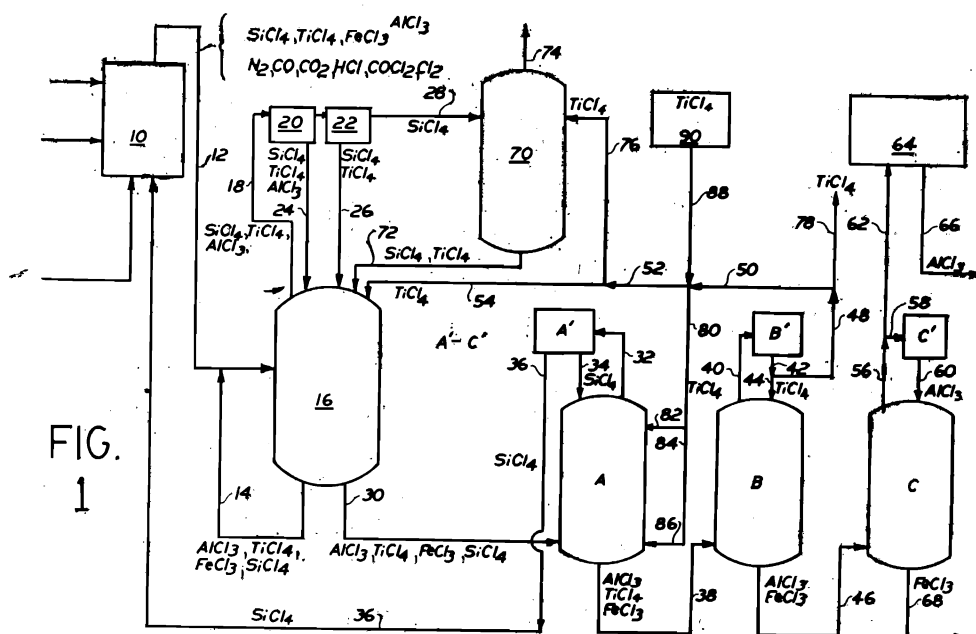
7. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że proces w drugiej kolumnie prowadzi się w temperaturze około 230—235°C u dna kolumny i w

temperaturze około 190–200°C u szczytu kolumny pod ciśnieniem około 440 kPa.

8. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że proces w trzeciej kolumnie prowadzi się pod ciśnieniem około 440 kPa w temperaturze około 350°C u dna kolumny i w temperaturze około 235°C u szczytu kolumny.

9. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że całą ilość chlorku tytanowego odzyskanego z drugiej kolumny zawraca się do pierwszej kolumny w celu rozpuszczenia stałego chlorku glinowego w pierwszej kolumnie.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że zawrócony chlorek tytanowy dodaje się bezpośrednio do pierwszej kolumny w momencie wprowadzania do niej mieszaniny przy czym na 1 kg chlorku glinowego korzystnie stosuje się chlorek tytanowy w ilości 0,5—10 kg.



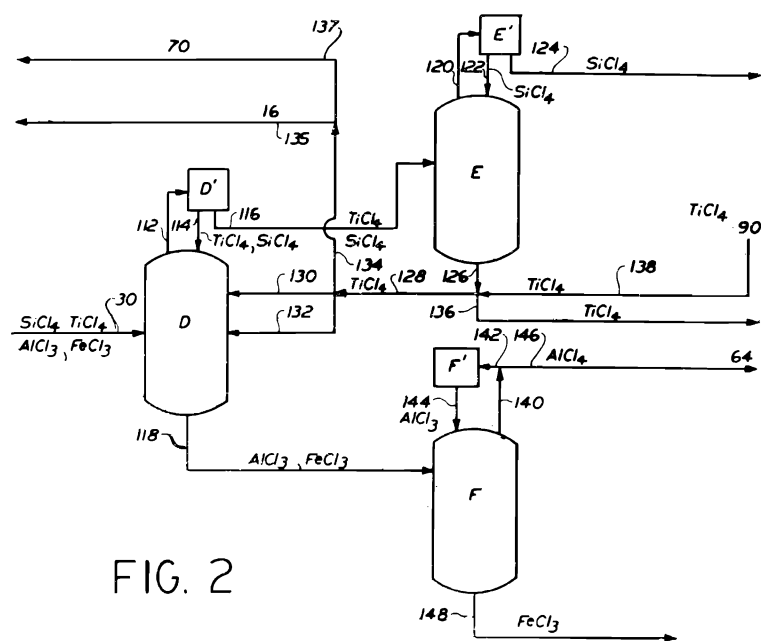


FIG. 2