

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046191**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.02.15

(51) Int. Cl. **C01F 7/30** (2006.01)
C01B 7/03 (2006.01)

(21) Номер заявки
202193137

(22) Дата подачи заявки
2019.06.07

(54) **СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТА ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

(43) **2022.04.08**

(56) US-A-4226844
US-A-4107281

(86) PCT/EP2019/065025

(87) WO 2020/244782 2020.12.10

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**МЕТСО ОУТОТЕК (ФИНЛЭНД) ОЙ
(FI)**

(72) Изобретатель:
**Шнайдер Гюнтер, Штурм Петер, Фон
Гарнир Агнес (DE), Перандер Линус
(NO)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнагьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)**

(57) Изобретение относится к способу и относящейся к нему установке для термического превращения гидрата хлорида алюминия в оксид алюминия и газообразный хлористый водород. На первой стадии гидрат хлорида алюминия подают в реактор разложения, где его нагревают до температуры от 120 до 400°C. После этого частично разложенный гидрат хлорида алюминия окончательно прокалывают с образованием оксида алюминия при температуре от 850 до 1200°C во втором реакторе. Гидрат хлорида алюминия смешивают с оксидом алюминия в массовом отношении гидрата хлорида алюминия к оксиду алюминия от 1:1 до 10:1 в смесителе с интенсивным перемешиванием, в качестве реактора разложения используют реактор с псевдооживленным слоем.

B1

046191

046191

B1

Изобретение относится к способу и относящейся к нему установке для термического превращения гидрата хлорида алюминия в оксид алюминия и газообразный хлористый водород посредством частичного разложения гидрата хлорида алюминия в реакторе разложения путем нагревания до температуры от 120 до 400°C, а затем прокаливанию частично разложенного гидрата хлорида алюминия при температуре от 850 до 1200°C в реакторе прокаливании с образованием оксида алюминия.

Оксид алюминия, в том числе высокой чистоты, часто получают из гидрата хлорида алюминия.

Для этого гидрат хлорида алюминия аллотермически нагревают в реакторе, при этом происходит следующая реакция разложения:



В качестве побочного продукта образуется газ, обогащенный HCl, в то время как гидрат хлорида алюминия по меньшей мере частично разлагается до оксида алюминия. Данный оксид алюминия часто направляют во второй реактор, в котором при более высоких температурах происходит прокалывание, например, как описано в документе WO 83/04017.

Однако при двухстадийном нагреве требуется большая затрата энергии. Следовательно, из уровня техники, в частности, из документов AT 315207 и PCT/EP2017/082226 известна подача рециклом горячего продукта на первую стадию разложения. Таким образом, горячий продукт используют в качестве среды для непосредственной теплопередачи и, таким образом, происходит рециркулирование энергии со стадии прокаливании на стадию разложения.

Однако для необходимого при этом перемешивания требуется очень хороший теплоперенос. Кроме того, также необходимы подходящие коэффициенты теплопереноса для уменьшения количества необходимой энергии.

С другой стороны, количество типов реакторов, которые можно использовать для описанного выше способа, очень ограничено, поскольку исходный материал, гексагидрат хлорида алюминия (ГХА), сам по себе является когезивным материалом, с которым, как известно, трудно обращаться. Гексагидрат хлорида алюминия гигроскопичен и склонен к образованию агломератов. Нередко он поступает из предшествующего процесса в виде небольших агломератов. Кроме того, он быстро начинает разлагаться при низких температурах и подвергается гидролизу при контакте с влагой. По этой причине было невозможно использовать типы реакторов с хорошими коэффициентами теплопереноса, в частности, нельзя было просто использовать реактор с псевдоожиженным слоем.

Таким образом, задача, лежащая в основе изобретения, состоит в обеспечении возможности использования реактора с очень хорошими коэффициентами теплопереноса, в частности, реактора с псевдоожиженным слоем.

Эту задачу решают с помощью способа по п. 1.

Указанный способ термического превращения гидрата хлорида алюминия в оксид алюминия и газообразный хлористый водород включает первую стадию разложения гидрата хлорида алюминия в реакторе разложения путем нагревания до температуры от 120 до 400°C, предпочтительно от 150 до 380°C. Наиболее предпочтительным является диапазон от 250 до 350°C, так как при температуре примерно 350°C реакция разложения завершается и образуется (предварительно прокаленный) оксид алюминия. Дальнейшую термообработку предпочтительно проводят во втором реакторе, чтобы избежать ненужного увеличения подводимого тепла.

На второй стадии, на так называемой стадии прокаливании, частично разложенный гидрат хлорида алюминия нагревают до температуры от 850 до 1200°C с образованием желаемого продукта.

Основная идея, лежащая в основе изобретения, заключается в том, что перед проведением первой стадии гидрат хлорида алюминия смешивают с оксидом алюминия в смесителе с интенсивным перемешиванием. Массовое отношение между гидратом хлорида алюминия и оксидом алюминия составляет от 1:1 до 10:1, предпочтительно от 2:1 до 6:1, в этом диапазоне предотвращается образование агломератов в смеси. После этого полученную смесь подают в реактор разложения, который предпочтительно является реактором с псевдоожиженным слоем.

Смеситель обеспечивает сыпучий, хорошо транспортируемый и пригодный для псевдоожижения поток твердых веществ. Это необходимо, поскольку ожидают, что ГХА будет получен не в сыпучей форме, а в виде липкого порошка, который может содержать более мелкие (<10 мм) или крупные агломераты. Достаточная объемная сыпучесть важна для всего процесса и, в частности, для обеспечения стабильной и контролируемой подачи в установку и для обработки в первом реакторе.

Это особенно важно для установок с реактором разложения, спроектированным как реактор с псевдоожиженным слоем, поскольку иначе невозможно создать псевдоожиженный слой.

В предпочтительном воплощении по меньшей мере часть оксида алюминия после прокалывания подают рециклом на разложение и/или в смеситель. Таким образом, можно использовать переработанный материал в качестве теплоносителя, благодаря чему можно снизить потребность в энергии на первой стадии разложения. Особенно предпочтительным является воплощение, в котором указанный рециркулируемый продукт, поступающий на стадию разложения или в смеситель - обычно имеет температуру от 600 до 1100°C, предпочтительно от 700 до 1000°C и наиболее предпочтительно от 750 до 900°C - является единственным источником тепла на стадии разложения, и во внешней энергии нет необходимости.

Перемешивание в смесителе имеет то преимущество, что одновременно достигается технический эффект, описанный в отношении пункта 1 формулы изобретения, а именно предотвращение агломерации. Однако при смешивании с горячим материалом образуется пар с относительно высоким содержанием HCl. Как следствие, при смешивании горячего материала в смесителе требуется дополнительная очистка газа, осуществляемая после выхода из смесителя или в смесителе.

Следовательно, возможной альтернативой является рециркуляция горячего прокаленного материала непосредственно в реактор разложения при добавлении холодного материала в смеситель. Но при этом имеется недостаток, заключающийся в том, что необходим дополнительный трубопровод для рециркуляции, и отходящий газ после обработки не используют.

Возможным источником подаваемого рецикла материала является бак или любое другое хранилище. Тем не менее, добавляемый оксид алюминия предпочтительно также поступает в виде переработанного продукта и его отбирают со стадии разложения и/или прокаливания. При рециркуляции со стадии разложения имеется преимущество, заключающееся в том, что продукт имеет более низкую температуру и интенсивное охлаждение не требуется при добавлении в смесь, при этом пар не образуется. Если оксид алюминия подают рециклом со стадии прокаливания, то его предпочтительно рециркулируют не напрямую, а после по меньшей мере одной стадии охлаждения, которая предусмотрена после стадии прокаливания.

В каждом случае оксид алюминия, добавляемый в смеситель, имеет температуру ниже 100°C, предпочтительно от 0 до 60°C и еще более предпочтительно ниже 40°C при входе в смеситель. Таким образом, можно надежно избежать парообразования.

Хлорид алюминия получают кристаллизацией. Для удаления остаточного HCl после кристаллизации и дополнительно уменьшения влажности свободной поверхности, часто предусматривают стадии обезвоживания и/или фильтрации и/или центрифугирования. С этой стадии сыпучие твердые вещества транспортируют для осуществления способа согласно настоящему изобретению, например, с помощью цепного или ленточного конвейера, ковшового элеватора или других средств. Если для хранения ГХА используют промежуточное хранилище, то увеличивается риск агломерации.

В другой или дополнительной конструкции гидрат хлорида алюминия пропускают через разбиватель комков. Таким образом, измельчение любых комков, предпочтительно до среднего диаметра <30 мм, достигают в тех случаях, когда сырье содержит более крупные комки. Это означает, что при требовании для одновременного измельчения в смесителе измельчение может стать излишними или не таким необходимым.

В этом контексте также может быть предусмотрена сушка для снижения содержания влаги. В свою очередь, это снижает склонность к образованию агломератов.

Обычно реактор прокаливания спроектирован как реактор с псевдооживленным слоем, что обеспечивает хороший тепломассоперенос. Однако также можно использовать вращающуюся печь, которая имеет то преимущество, что она является дешевой и простой в обращении.

Что касается использования реакторов с псевдооживленным слоем, следует отметить, что среди систем с псевдооживленным слоем системы с кольцевым псевдооживленным слоем и особенно системы с циркулирующим псевдооживленным слоем приводят к еще лучшим коэффициентам тепломассопереноса. Следовательно, они являются наиболее предпочтительными типами реакторов.

Для создания псевдооживленного слоя можно использовать ряд псевдооживляющих газов. В принципе, воздух является самым дешевым и доступным газом. Использование пара в качестве псевдооживляющего газа по меньшей мере при разложении имеет то преимущество, что при этом получают газообразную соляную кислоту с содержанием HCl, которое выше, чем в азеотропе (что экономически выгодно). Однако, если для последующей обработки кислоты используют более дорогостоящую абсорбцию при переменном давлении или мокрую очистку, то можно сэкономить на дорогостоящей подаче пара.

Более того, при прокаливании можно добавлять топливо, чтобы обеспечить необходимую энергию за счет внутреннего сгорания. Если используют газообразное топливо, то оно может быть частью псевдооживляющего газа. Если в реакторе прокаливания происходит горение топлива (газообразного или жидкого), важно установить требуемые условия горения, обеспечив хорошее перемешивание твердых веществ и проникновение вторичного и/или третичного воздуха в центр реактора.

Говоря об обработке отходящих газов, предпочтительно, чтобы отходящие газы, которые обычно содержат не менее 90 мас.% всего образующегося хлористого водорода, направляли на обработку отходящего газа отдельно со стадии разложения и стадии прокаливания, ввиду различной концентрации кислоты в них.

Кроме того, отходящие газы желателно гасить водой. Таким образом, образуется соляная кислота, которую можно продавать или использовать на другой стадии. Стадия гашения может быть связана с реактором прокаливания.

В этом контексте направление соляной кислоты со стадии гашения на стадию выщелачивания является особенно эффективным, поскольку такое выщелачивание обычно проводят как предыдущую стадию для получения гидрата хлорида алюминия. Кроме того, возможна (влажная) обработка в скруббере.

В альтернативном или дополнительном воплощении обработка отходящего газа включает по мень-

шей мере одну стадию абсорбции в качестве эффективной очистки газа.

Смешивание предпочтительно проводят в смесителе с ножами и/или лемехами и/или лопастями. Таким образом, имеющиеся агломераты измельчаются ножами, а лемеха или лопасти обеспечивают полное перемешивание. Типичными смесителями являются двухвальный лопастной смеситель или лемеховый смеситель.

В смесителе, содержащем ножи, а также лемехи и/или лопасти, ножи вращаются предпочтительно по меньшей мере в два раза быстрее, чем лемеха, предпочтительно более чем в пять раз быстрее, еще более предпочтительно более чем в восемь раз быстрее, наиболее предпочтительно более чем в десять раз быстрее. Это приводит к хорошему перемешиванию в сочетании с достаточным измельчением агломератов.

Более того, при времени удерживания в смесителе, составляющем по меньшей мере одну минуту, предпочтительно 1-5 мин, наиболее предпочтительно 1-3 мин, получают улучшенные результаты.

Изобретение также относится к установке с признаками п.15 формулы изобретения, особенно для осуществления способа по любому из пп.1-14 формулы изобретения.

Такая установка для термического превращения гидрата хлорида алюминия в оксид алюминия и газообразный хлористый водород включает реактор разложения для разложения гидрата хлорида алюминия и реактор прокаливания. Оба реактора отделены друг от друга. Существенной частью заявленной установки является смеситель с интенсивным перемешиванием, который предусмотрен перед реактором разложения. Здесь гидрат хлорида алюминия смешивают с оксидом алюминия, предпочтительно массовое соотношение гидрата хлорида алюминия к оксиду алюминия составляет от 1:1 до 10:1. Более того, реактор разложения представляет собой реактор с псевдооживленным слоем, что становится возможным благодаря новой технологической схеме для установки, при которой надежно предотвращается агломерация.

Реактор разложения выполнен с возможностью нагревания материала до первой температуры, в то время как реактор прокаливания выполнен с возможностью нагревания материала до второй температуры, превышающей первую температуру.

Любые признаки, описанные в отношении установки, можно применять и/или использовать в способе, и наоборот. Естественно, что соответствующие изменения и преимущества применяют соответственно.

Дополнительные цели, признаки, преимущества и применения изобретения станут очевидными из следующего описания прилагаемых чертежей. Все описанные и/или изображенные признаки сами по себе или в любых комбинациях составляют предмет изобретения, независимо от того, определены ли они в независимых пунктах формулы изобретения или в зависимых пунктах формулы изобретения.

На чертежах:

на фигуре представлена блок-схема способа в соответствии с изобретением.

На фигуре показана принципиальная схема, лежащая в основе изобретения. Влажный гидрат хлорида алюминия по трубопроводу 111 подают в смеситель 110, где его интенсивно смешивают с оксидом алюминия, который вводят в смеситель 110 по трубопроводу 112.

Затем смесь твердых веществ подают по трубопроводу 113 в реактор 120 разложения, который выполнен в виде реактора с псевдооживленным слоем. Кроме того, псевдооживляющий газ для него, предпочтительно пар, вводят по трубопроводу 121.

Полученный обогащенный HCl газ, как правило, но не обязательно содержащий более 30 об.% HCl, подают через трубопровод 123 в абсорбер 140 HCl. Данная стадия 140 абсорбции предпочтительно состоит по меньшей мере из двух стадий, при этом трубопровод 123 предпочтительно присоединен к ее первой стадии.

По трубопроводу 122 поток продукта реактора 120 разложения, обычно содержащего смесь уже прокаленного Al_2O_3 и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, подают в реактор 130 прокаливания. Часто в него вводят газообразное топливо и/или жидкое топливо как источник энергии через трубопровод 136. По трубопроводу 135 подают источник кислорода в реактор 120 прокаливания. По трубопроводу добавляют воду для гашения. По трубопроводам 134 и 138 охлаждающая среда, предпочтительно вода, циркулирует в реактор 130 прокаливания и из него. Конечный прокаленный продукт Al_2O_3 выводят по трубопроводу 133 и далее его направляют по меньшей мере на одну стадию 150 охлаждения, а затем выводят через трубопровод 152.

По трубопроводу 132 обедненный HCl газ, как правило, но не обязательно содержащий менее 7 об.% HCl, подают на стадию 140 абсорбции HCl, предпочтительно на ее вторую стадию.

Если стадия 140 абсорбции спроектирована как двухстадийная абсорбция, раствор HCl отводят по трубопроводу 141, тогда как первый отходящий газ отводят по трубопроводу 142. Технологическую воду для первой стадии добавляют по трубопроводу 143 и отводят по трубопроводу 144. Охлаждающую воду нагнетают по трубопроводу 145 и отводят по трубопроводу 146. Со второй стадии 140 абсорбции HCl отходящий газ отводят по трубопроводу 147, а технологическую воду добавляют по трубопроводу 148. Охлаждающая вода циркулирует по трубопроводам 149 и 151.

Для повышения энергоэффективности предпочтительно по трубопроводу 131 часть материала из реактора 130 прокаливания направляют в реактор 120 разложения.

Альтернативно (не показано) также возможно только одно отведение Al_2O_3 , из которого отводят рециркуляционный поток в реактор 120 разложения.

В предпочтительных воплощениях изобретения оксид алюминия, добавляемый в смеситель по трубопроводу 112, является частью потока продукта устройства, расположенного ниже по ходу технологического процесса. В одном из примеров показано, что часть продукта со стадии 150 охлаждения отводят через трубопровод 153 и подают в трубопровод 112.

Дополнительно или альтернативно (не показано на фигуре), часть продукта можно отводить из реактора разложения и/или реактора 130 прокаливания. Также может иметься ответвление в любом трубопроводе, по которому транспортируют промежуточный или конечный продукт, например, в трубопроводах 122, 131, 133 и 152. Также можно регулировать температуру рециркулируемого потока с помощью по меньшей мере одного дополнительного охладителя (не показан).

Ссылочные позиции

- 110 - смеситель;
- 111-113 - трубопровод;
- 120 - реактор разложения;
- 121-123 - трубопровод;
- 130 - реактор прокаливания;
- 131-138 - трубопровод;
- 140 - стадия абсорбции;
- 141-149 - трубопровод;
- 150 - стадия охлаждения;
- 151-153 - трубопровод.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ термического превращения гидрата хлорида алюминия в оксид алюминия и газообразный хлористый водород путем частичного разложения гидрата хлорида алюминия в реакторе разложения путем нагревания до температуры от 120 до 400°C с последующим прокаливанием в реакторе прокаливания частично разложенного гидрата хлорида алюминия с образованием оксида алюминия при температуре от 850 до 1200°C, отличающийся тем, что гидрат хлорида алюминия смешивают с оксидом алюминия в смесителе с интенсивным перемешиванием при массовом отношении гидрата хлорида алюминия к оксиду алюминия от 1:1 до 10:1 и полученную смесь подают в реактор разложения, который представляет собой реактор с псевдооживленным слоем.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере часть оксида алюминия со стадии прокаливания подают рециклом на стадию разложения.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что рециркулируемый оксид алюминия имеет температуру от 600 до 1100°C при поступлении в реактор разложения.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что по меньшей мере часть оксида алюминия со стадии разложения подают рециклом в смеситель.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что рециркулируемый оксид алюминия для смешивания в смесителе имеет температуру ниже 100°C.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что гидрат хлорида алюминия перед подачей в смеситель пропускают через разбиватель комков и/или сушилку.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что прокаливание проводят в псевдооживленном слое или во вращающейся печи.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что разложение и/или прокаливание проводят в циркулирующем псевдооживленном слое.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на стадию разложения добавляют пар и/или воздух и/или на стадию прокаливания добавляют воздух и/или топливо.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что отходящие газы раздельно отводят со стадии разложения и стадии прокаливания на обработку отходящего газа.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что обработка отходящего газа включает стадию гашения и/или стадию обработки в скруббере и/или стадию абсорбции.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что смешивание осуществляют в смесителе с ножами, и/или лемехами, и/или лопастями.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что ножи вращаются, по меньшей мере, в два раза быстрее, чем лемеха.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что время пребывания в смесителе составляет более одной минуты.

15. Установка термического превращения гидрата хлорида алюминия в оксид алюминия и газообразный хлористый водород для осуществления способа по любому из пп.1-14, включающая реактор (120) разложения для разложения гидрата хлорида алюминия и реактор (130) прокаливания для прокаливания

частично разложенного гидрата хлорида алюминия с образованием оксида алюминия, отличающаяся тем, что она содержит смеситель (110) с ножами, и/или лемехами, и/или лопастями, расположенный выше по потоку от реактора (120) разложения, причем в указанном смесителе гидрат хлорида алюминия смешивают с оксидом алюминия, и что реактор (120) разложения представляет собой реактор с псевдоожиженным слоем.

16. Установка по п.15, отличающаяся тем, что реактор (120) разложения выполнен с возможностью нагрева материала до первой температуры, в то время как реактор (130) прокаливания выполнен с возможностью нагрева материала до второй температуры, при этом вторая температура выше первой температуры.

