



24 ABR. 1978

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	461617	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	16 AGO. 1977	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 26 36 855.8	16.8.76	R. F. Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01F	

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA DESCOMPOSICION TERMICA DE CLORURO DE ALUMINIO HEXAHIDRATADO.

(71) SOLICITANTE (S)
ALUMINIUM PECHINEY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
28 rue de Bonnel, 69003 LYON, Francia.

(72) INVENTOR (ES)
Lothar REH, Ing., Ludolf PLASS, Ing., Philippe MARCHESSEUX, Ing.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La invención se refiere a un procedimiento para la disociación térmica de hidrato de cloruro de aluminio con disociación de como mínimo la parte principal del hidrato de cloruro de aluminio en un reactor de disociación calentado indirectamente, calcinación y disociación de eventuales cantidades residuales de cloruro de aluminio en un horno tubular giratorio calentado directamente y enfriamiento del óxido de aluminio formado en un tubo giratorio bajo calentamiento previo simultáneo de gas de combustión oxigenado.

Ya se conoce el disociar térmicamente los cloruros de metal, bien sea en forma de soluciones, bien sea en forma de sales, y producir de esta manera hidrógeno clorado y el óxido de metal correspondiente al cloruro de metal.

La disociación se puede realizar por calentamiento directo en hornos de tostación de pulverización (Stahl und Eisen 84 (1964) páginas 18041 y siguientes) o en reactores de capa de turbulencia (publicaciones alemanas DOS 15 46 164, DAS 16 67 180, DOS 22 61 083, Patente US 3440 009).

La disociación de soluciones, pero también de cloruros de metal previamente cristalizados mediante calentamiento directo conduce sin embargo a soluciones de ácido clorhídrico comparativamente diluídas, lo que resulta desventajoso, especialmente cuando se desean soluciones áltamente concentradas o hidrógeno clorado puro.

Para la meta de obtener hidrógeno clorado áltamente concentrado sirve el procedimiento descrito en la patente austríaca 315207 en el que en la etapa de disociación se calienta indirectamente por la mezcla de portadores de calor sólidos, previamente calentados, tales como corundo, o hierro, o el mismo material de tostación. Si bien con este pro-

cedimiento se logra claramente la meta perseguida tiene sin embargo también considerable desventajas. Siempre que el portador de calor se componga de sustancias ajenas al procedimiento, esto es, no los productos del procedimiento terminados, se precisan para la separación y toda alimentación costosas instalaciones. Siempre que el portador de calor sea el mismo producto del procedimiento se ha de reciclar al horno de disociación, debido a las considerables necesidades de energía, una corriente de productos grande, que por regla general asciende a un múltiplo de la cantidad de material alimentado. Aquí resultan de muy considerables los gastos para el transporte del material y para las instalaciones de transporte resistentes a las altas temperaturas.

El cometido de la invención es poner a disposición un procedimiento que no tenga las desventajas conocidas, especialmente bajo mantenimiento de la ventaja de obtener un hidrógeno clorado áltamente concentrado que evite la desventaja de mover grandes flujos de material.

El cometido se soluciona desarrollando el procedimiento de la clase mencionada al principio, conforme a la invención, de manera que como mínimo la parte principal del hidrato de cloruro de aluminio sea disociado en estado turbulento bajo alimentación de energía de disociación a través de superficies calentadoras.

El estado de turbulencia, en el que por calentamiento indirecto se disocia como mínimo la parte principal del hidrógeno clorado, puede corresponder al de una capa de turbulencia clásica, preferentemente con una densidad media de suspensión de 600 hasta 1000 kg/m³ y una velocidad del gas de turbulencia inferior a 0,8 m/seg, o también a una capa de

turbulencia expandida con reciclado de sólidos (capa de turbulencia circulante) preferentemente con una densidad media de la suspensión de 50 a 400 kg/m³ y una velocidad del gas de turbulencia de 1,5 a 5 m/seg.

5 Una ventaja del empleo de una capa de turbulencia clásica se encuentra en el alto índice de transición térmica, debido a alta densidad de la suspensión. Una desventaja es que, debido a la reducida intensidad de turbulencia, se pueden presentar fenómenos de recalentamiento en las proximidades de las superficies de calefacción. Al emplear una capa de turbulencia expandida con circulación de sólidos se evitan con seguridad los fenómenos de recalentamiento. Además se compensa ampliamente la desventaja de los índices de transición térmica más pequeños por la posibilidad de una mayor
10 proporción de circulación.

15 La velocidad del gas de turbulencia antes mencionada se refiere a la velocidad efectiva del gas que se obtiene en la disociación indirecta. Se compone esencialmente de una mezcla de gas de fluidificación empleado, del vapor formado por la humedad introducida y el agua de cristal y el gas del
20 hidrógeno clorado que se forma por la reacción química del cloruro de aluminio así como evaporación del hidrógeno clorado físicamente accedido. La velocidad del gas vale para el reactor de capa de turbulencia libre de material arremolinado.

25 Para el accionamiento del lecho fluidificado se pueden emplear, en caso dado, gases externos previamente calentados. Sin embargo es conveniente emplear los gases de salida del horno tubular giratorio para la calcinación del óxido de aluminio. Si la disociación de como mínimo la parte principal
30

del hidrógeno clorado se efectúa empleando una capa de turbulencia clásica se recomienda emplear los gases como gases secundarios alimentados por encima de la superficie del lecho y bajar su temperatura. Esto se realiza, en ulterior desarrollo ventajoso de la invención, teniendo el gas de salida del horno tubular giratorio en contacto directo de intercambio térmico con cantidades adecuadas de hidrato de cloruro de aluminio fresco. Si la disociación del hidrógeno clorado se efectúa empleando una capa de turbulencia circulante no es necesario enfriar el gas que se puede alimentar como gas de fluidificación y/o gas secundario. Cuando se desea una reducción de la temperatura, esto se efectúa convenientemente en intercambiadores en suspensión que tienen una zona de suspensión, por ejemplo, un arremolinador venturi y en caso dado una zona de separación en forma de un ciclón. Para el accionamiento del reactor de capa de turbulencia se pueden emplear también los propios gases de salida, convenientemente después de su desempolvado en filtros eléctricos. Mediante reciclado adecuado de los gases del reactor de disociación o del horno tubular giratorio es posible un modo del servicio con solo una corriente de gas de producto.

El calentamiento indirecto del reactor de capa de turbulencia se efectúa convenientemente por superficies de calentamiento colocadas en el reactor, que reciben portadores de calor líquidos, tales como fusiones salinas o aceites. Las paredes de tubos, que están unidas por chapas conductoras (tubos de aletas) son especialmente ventajosas. Al emplear una capa de turbulencia clásica se recomienda el montaje de las paredes de tubos de manera que resulte un curso horizontal de los tubos, al emplear una capa de turbulencia

circulante, por razones de una erosión más reducida, un curso vertical de los tubos. La alimentación de los portadores de calor, gas de fluidificación, en caso dado gas secundario, así como hidrato de cloruro de aluminio y en caso dado su proporción de recirculación se ajustará aquí de manera que, según un desarrollo preferente de la invención, la temperatura del lecho de material en turbulencia se encuentre entre 200 y 400°C.

Los gases de salida, que en una forma de ejecución preferente de la invención con una temperatura del lecho del material en turbulencia de 200 - 400°C tienen aproximadamente las mismas temperaturas, se deben alimentar para la separación de los polvos arrastrados directamente a un filtro eléctrico,

Los tiempos de residencia del material en turbulencia se seleccionarán convenientemente tan altos de manera que se disocien aproximadamente un 70 hasta 95% del cloruro.

Del reactor para la disociación de como mínimo la parte principal del hidrógeno clorado se extrae, en forma continua, una corriente de material en turbulencia y se introduce en el horno tubular giratorio. Aquí se calientan las partículas y disocian el restante cloruro bajo cesión de hidrógeno clorado. El horno tubular giratorio se acciona en forma en sí conocida y se calienta directamente empleando gas de calefacción y/o aceite de calefacción. El perfil de temperatura se ajustará aquí de manera que en la primera zona caliente exista una temperatura en la zona entre 750 y 1100°C.

Después de un tiempo de residencia suficientemente largo llega el óxido de aluminio, ahora terminado de calcinar, a un tubo giratorio en el que se enfría empleando gases oxige-

nados. Mediante el enfriamiento se pueden alcanzar temperaturas finales para el óxido de aluminio de unos 100°C.

La invención se explica con más detalle a base de las figuras y de los ejemplos de ejecución.

5

Representan

la fig. 1 un esquema de flujos del procedimiento de la presente invención empleando un estado de capa de turbulencia con capa de turbulencia expandida

10

la fig. 2 un esquema de flujos del procedimiento de la presente invención empleando un estado de capa de turbulencia con capa de turbulencia clásica, en cada caso en la zona para la disociación de como mínimo la parte principal del hidrato de cloruro de aluminio.

15

En la fig. 1 se alimenta hidrato de cloruro de aluminio a través del dispositivo de alimentación 1 y la báscula de banda de dosificación 2 a un arremolinador de venturi 3 que a través de la tubería 4 recibe los gases de salida del horno tubular giratorio 5. La suspensión de gas/sólidos que se forma llega a través de la tubería 6 a un separador de ciclón 7

20

y se separa en una corriente de gas que se evacúa a través de la tubería 8 y una corriente de sólidos que se evacúa a través de la tubería 9.

25

Opcionalmente se puede conducir una corriente parcial de hidrato de cloruro de aluminio a través de la tubería 10 directamente al reactor de capa de turbulencia 11.

30

La corriente de sólidos de la tubería 9 llega al reactor de capa de turbulencia 11 que está concebido como capa de turbulencia circulante con separador 12 y tubería de reciclado 13. Sus superficies de calentamiento 14 se calientan a través de un circuito de portador de calor cerrado 15 con

dispositivo de calentamiento 16. Como gas de fluidificación
sirve ocasionalmente los gases previamente calentados en el
dispositivo de calentamiento 16 que se alimentan a través de
la tubería 17, o los gases reciclados a través de las tube-
5 rías 18 y/o 19 de las tuberías de gas de salida 20 y/o 8. En
caso dado se puede emplear como gas secundario el gas de sa-
lida ramificado a través de la tubería 21 de la tubería 18/20.
El gas de salida del reactor de capa de turbulencia 11 llega
a través de la tubería 22 a un filtro eléctrico 23 y finalmen-
10 te a la tubería de gas de salida provista de una soplante 24
que conduce a la instalación para la absorción del hidrógeno
clorado (no representada). El polvo separado en el filtro
eléctrico 23 se retorna a través de tuberías 32 y 9 al reac-
tor de capa de turbulencia 11.

15 Del reactor de capa de turbulencia 11 se retorna una
corriente parcial de cloruro de aluminio parcialmente diso-
ciado, a través de ciclón 12 y la tubería 25, al horno tubular
giratorio 5. El horno tubular giratorio 5 se calienta con los
gases oxigenados alimentados a través de la tubería 26 y con
20 combustible alimentado a través de la tubería 27, que se com-
pone especialmente de aceite calefactor y/o gas calefactor.

El óxido de aluminio terminado de calcinar y extraído
del horno tubular giratorio 5 después de un tiempo de resi-
dencia suficientemente largo según las condiciones de servi-
25 cio existentes llega a través de la tubería 28 al refrigera-
dor de tubo giratorio 29 que se alimenta con gas oxigenado
alimentado a través de la tubería 30. Una vez efectuado el
enfriamiento sale el óxido de aluminio a través de la tube-
ría 31 del refrigerador de tubo giratorio 29.

30 La ejecución de la invención según la figura 2 se dife-

rencia de la figura 1 esencialmente porque el reactor de capa de turbulencia 11 se acciona en forma clásica. Por lo tanto se suprime aquí el separador para los sólidos extraídos en la capa de turbulencia circulante del reactor de capa de turbulencia y la tubería de retorno al reactor de capa de turbulencia 11. El sólido pasa después de un tiempo de residencia suficientemente largo en el reactor de capa de turbulencia 11 a través de la tubería 25 al horno tubular giratorio 5.

Por lo demás se puede fluidificar también aquí el reactor de capa de turbulencia 11 ocasionalmente con los gases calentados en el dispositivo de calentamiento 16 o los gases reciclados a través de la tubería 18 y/o 19 de las tuberías de gas de salida 20 y/o 8. Los demás flujos de sólidos y gas son idénticos a los de la figura 1.

Ejemplo 1 (con referencia a la fig. 1)

A través del dispositivo de alimentación 1 y la báscula de banda de dosificación 2 se alimentaron por hora 136 t de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una humedad superficial de un 15% y una granulometría media dp_{50} de $150 \mu\text{m}$. Un 50% del material alimentado llegó a través de la tubería 10 directamente al reactor de capa de turbulencia 11. 50% de la cantidad alimentada pasó al arremolinador de venturi 3 que se carga con los gases de salida calentados a 850°C del horno tubular giratorio a través de la tubería 4. La cantidad de gas de salida ascendió a $28700 \text{ m}^3\text{N/h}$. La suspensión formada en el arremolinador de venturi 3 llegó a través de la tubería 6 al separador de ciclón 7 donde se separaron los sólidos y el gas. El gas, cuya temperatura ascendió a 150°C y que se obtuvo en una cantidad de $39200 \text{ m}^3\text{N/h}$ con un contenido en hidrógeno clorado del 13,4 volúmen-%, llegó bajo interconexión de la soplante a la

tubería 8 y desde allí a través de la tubería 19, como gas de fluidificación, al reactor de capa de turbulencia 11. Los sólidos (58 t/h) separados en el separador de ciclón 7 se alimentaron a través de la tubería 9, asimismo con una temperatura de 150°C, al reactor de capa de turbulencia 11.

El calentamiento del reactor de capa de turbulencia 4 se efectuó con una fusión de una mezcla de cloruro alcalino que se alimentó a través del circuito 15 con 460°C y se extrajo con 400°C. Para el calentamiento de la fusión se quemaron 8100 kg/h de aceite de calefacción pesado (H_u 9500 kcal/kg) en el dispositivo calentador 16. Debido a las condiciones de servicio seleccionadas se presentó en el reactor de capa de turbulencia 11, que tiene un diámetro de 6,5 m y una altura de 20 m, una temperatura de 250°C. La velocidad del gas de turbulencia ascendió a 2,5 m/seg. Mediante reciclado de sólidos adecuado a través del ciclón 12 y la tubería 13 se logró un tiempo de residencia medio de 3 horas. La densidad media de la suspensión se encontraba en 150 kg/m³, la pérdida de presión en 3000 mm de columna de agua. Bajo las condiciones anteriormente indicadas se disorció aproximadamente un 90% de cloruro de aluminio.

A través de la tubería 25 se evacuaron por hora 34 t que se alimentaron al horno tubular giratorio 5. El horno tubular giratorio 5 se cargó con aire previamente calentado con 1625 kg/h de aceite de calefacción pesado (H_u 9500 kcal/kg) y 20 700 m³N/h en el refrigerador tubular giratorio 29. En la zona de la temperatura máxima se alcanzaron 900°C.

Después de un tiempo de residencia suficientemente largo llegó el calcinado, cuya cantidad ascendía a 25 t/h, al refrigerador tubular giratorio 29 donde se enfrió a 150°C.

Debido al reciclado cuantitativo de los gases de salida del separador de ciclón 7 al reactor de capa de turbulencia 11 se formó una corriente de gas de 130 900 m³N/h con un contenido en hidrógeno clorado del 27,8 volúmen-%. Se alimentó a una temperatura de 250°C a través de la tubería 22 al filtro eléctrico 23, allí se desempolvó y finalmente se condujo a través de la tubería 20 y soplante 24 a la instalación de absorción (no representada).

Ejemplo 2 (con referencia a la fig. 2)

A través del dispositivo de alimentación 1 y la báscula de banda de dosificación 2 se alimentaron por hora 136 t de AlCl₃ · 6H₂O con una humedad superficial de aproximadamente un 15% y una granulometría media dp₅₀ de 150 μm.

La instalación para la disociación de como mínimo la parte principal del cloruro de aluminio se componía de dos partes idénticas en cuyos reactores de capa de turbulencia 11 se introdujeron en cada caso un 25% del material alimentado. 50% del AlCl₃ · 6H₂O llegó a un arremolinador de venturi 3 donde se suspendieron con 28 700 m³N/h del gas de salida de 850°C del horno giratorio tubular 5 y se extrajeron a través de la tubería 6. En el separador de ciclón 7 se separaron los sólidos y el gas. El gas, cuya temperatura ascendió a 150°C y se obtuvo en una cantidad de 39200 m³N/h con un 13,4 volúmen-% de hidrógeno clorado, se evacuó a través de la tubería 8 a la instalación de absorción (no representada).

Los sólidos separados en el separador de ciclón 7 llevaron a través de la tubería 9 a los reactores de capa de turbulencia 11 que tenían cada uno en la zona inferior un diámetro de 9,6 m y una altura total de 24 m. La corriente total de 58 t/h se separó aquí en dos corrientes parciales de

29 t cada una.

Los reactores de capa de turbulencia 11 se fluidificaron con el gas de salida reciclado de la tubería 20. La cantidad de gas de fluidificación se encontraba en 11200 m³N/h por reactor. El calentamiento se efectuó por fusión conducida en el circuito 15 de una mezcla de cloruro alcalino que se introdujo con 460°C en los reactores de capa de turbulencia y se extrajo con 400°C. El calentamiento de nuevo a 460°C se efectuó en el dispositivo del calentamiento 16 por combustión de 8100 kg/h de aceite de calefacción pesado.

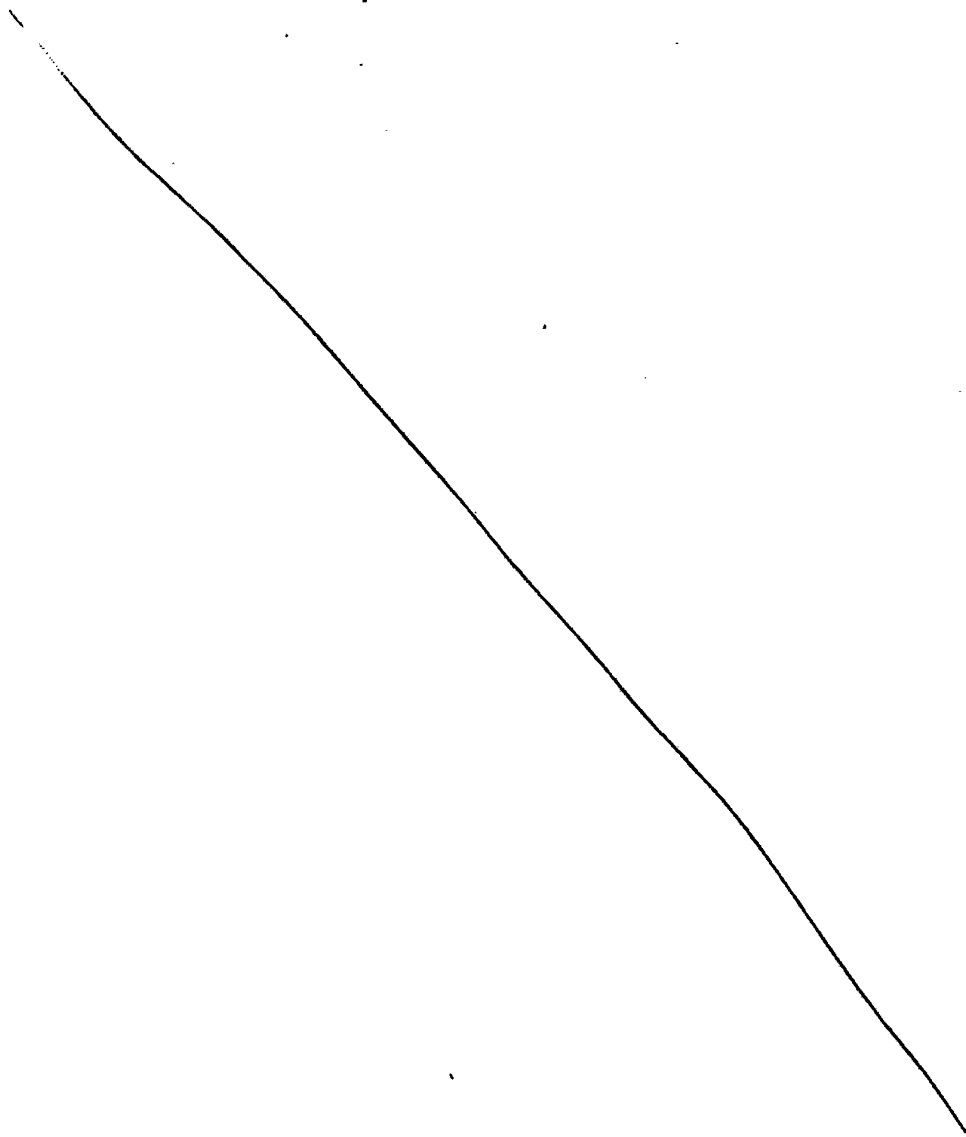
Debido a las condiciones de servicio seleccionadas ascendió la temperatura en los reactores de capa de turbulencia 11 a 250°C, la densidad de la suspensión en el recinto llenado con sólidos a 500 kg/m³, la pérdida de presión a 4500 mm de columna de agua y la velocidad del gas de turbulencia a 0,5 m/seg. El gas de salida obtenido en los reactores de capa de turbulencia 11 con una cantidad total de 114100 m³N/h pasó a una temperatura de 250°C a los filtros eléctricos 23, allí se liberó del polvo y se evacuó a través de la tubería 20. 91700 m³N/h con 37 volúmen-% de hidrógeno clorado pasaron a la instalación de absorción (no representada).

De los reactores de capa de turbulencia se alimentaron en cada caso 17 t/h (en total 34 t/h) al horno tubular giratorio 5. El horno tubular giratorio 5 se calentó mediante combustión de aceite de calefacción pesado en una cantidad de 1625 kg/h y 20 700 m³N/h de aire, que se había calentado previamente en el refrigerador tubular giratorio 29. La temperatura en la zona más caliente era de 900°C.

Después de un tiempo de residencia suficientemente largo llegó el óxido de aluminio terminado de calcinar a través

de la tubería 28 al refrigerador tubular giratorio 29 donde se enfrió a 150°C. La cantidad de Al_2O_3 producida era de 25 t/h

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES


1.- Procedimiento para la descomposición térmica del cloruro de aluminio hexahidratado, con descomposición de al me
nos la mayor parte del cloruro de aluminio en un reactor con ca
5 lentamiento indirecto, calcinación y descomposición de las can
tidades eventualmente restantes de cloruro de aluminio hex-hi
dratado en un horno giratorio con calentamiento directo y refri
geración de la alúmina así formada en un intercambiador térmi
co rotativo con precalentamiento simultáneo de gas que contie
10 ne oxígeno, caracterizado porque la mayor parte al menos del
cloruro de aluminio hidratado se descompone en lecho fluidiza
do con soporte de energía de descomposición por intermedio de
superficies calentadoras internas al reactor.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte
15 rizado porque el ácido clorhídrico resultante de la descom
posición es liberado en un lecho fluidizado con recirculación,
calentado indirectamente y porque la masa volúmica media de
suspensión se regula a un valor comprendido entre 50 y 400
seg/m³ y la velocidad del gas de fluidización a un valor com
20 prendido entre 1,5 y 5 m/s.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,
caracterizado porque se fluidiza el reactor de descomposición
con calentamiento indirecto por el gas procedente del reactor
de calcinación rotativo.

4.-,Procedimiento según la reivindicación 3, caracte
25 rizado porque la temperatura de los gases procedentes del reac
tor rotativo de calcinación se atenúa por contacto directo con
cloruro de aluminio hidratado fresco.

5.- Procedimiento según un al menos de las reivindi
30 caciones 1 a 4, caracterizado porque la mayor parte al menos



del ácido clorhídrico es liberada por descomposición a una temperatura comprendida entre 20^o y 400^oC.

5 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se descompone del 70 al 95% del cloruro de aluminio hidratado en la zona calentada indirectamente.

7.- Procedimiento para la descomposición térmica del cloruro de aluminio hexahidratado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 AGO. 1977

Madrid,

ALUMINIUM RECHINEY,

J. M. GOMEZ AGUIRRE Y CA
p.º Fundador: Alj. nº 1

