



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 29.IV.1964 (P 104 445)

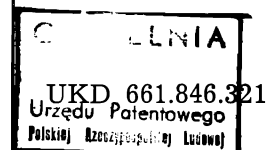
Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 28.II.1970

Kl. 12 m, 5/30

MKP C 01 f

5/30



Współtwórcy wynalazku: dr Hans Hoppe, Heinz Scherzberg  
Właściciel patentu: Kali-Forschungsinstitut Sondershausen (Niemiecka  
Republika Demokratyczna)

### Sposób wytwarzania bezwodnego chlorku magnezowego z karnalitu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwodnego chlorku magnezowego z karnalitu. Bezwodny chlorek magnezowy ( $\text{MgCl}_2$ ) jest ważnym surowcem, zwłaszcza do elektrolitycznego wytwarzania magnezu i chloru. Próbowano rozmaitych sposobów, aby otrzymać możliwie czysty produkt. Jeden z tych sposobów polega na prażeniu magnezytu ( $\text{MgCO}_3$ ) do tlenku magnezowego ( $\text{MgO}$ ) i następnie chlorowaniu tlenku magnezowego do chlorku magnezowego.

Inny znany sposób polega na odwodnieniu na przykład dającego się łatwo otrzymać z końcowych ługów potasowych przez zastosowanie znanych sposobów odparowywania sześciowodzianu chlorku magnezowego ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) do dwuwodzianu chlorku magnezowego ( $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Dalejsze odwodnienie do chlorku magnezowego przeprowadza się w atmosferze chlorowodoru, ponieważ w przeciwnym razie następuje rozszczepienie  $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  na  $\text{MgO} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Obydwa sposoby mają określone wady. W pierwszym z nich niekorzystna jest konieczność stosowania kołowego obiegu chloru.

Również drugi z przytoczonych sposobów wykazuje następujące wady. Sześciowodzian chlorku magnezowego ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) jest zawsze w większym lub mniejszym stopniu zanieczyszczony chlorkiem potasowym (KCl), chlorkiem sodowym (NaCl) i siarczanami, i większą część tych zanieczyszczeń można usunąć jedynie przez zasto-

2

sowanie stosunkowo kosztownego procesu oczyszczania.

Całkowite usunięcie tych zanieczyszczeń za pomocą środków technicznych jest niemożliwe. Ponadto ostatnia cząsteczka wody jest bardzo silnie związana z chlorkiem magnezowym i rozszczepienie  $\text{MgCl}_2$  na  $\text{MgO} + \text{HCl}$ , przy całkowitym odwadnianiu pomimo atmosfery HCl, w warunkach technicznych daje się jedynie z trudnością uniknąć. Rezygnuje się zatem z całkowitego odwodnienia i poprzestaje się na produkcie o przybliżonym składzie  $\text{MgCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . W zastosowaniu do elektrolizy szkodliwy jest zarówno produkt, zawierający  $\text{MgO}$ , jak i produkt zawierający wodę.

Prowadzenie procesu odwadniania w atmosferze chlorowodoru przy odparowaniu ostatnich 2 cząsteczek wody nie jest pozbawione trudności, ponieważ następuje ciągle rozcieńczanie gazowego chlorowodoru parą wodną. Ten sposób związany jest ze stratami kwasu chlorowodorowego i z dodatkowymi kosztami zateżenia mieszaniny chlorowodoru i pary wodnej.

Próbowano również wytwarzać bezwodny chlorek magnezowy przez wylugowanie go z sześciowodzianu chlorku magnezowego alkoholem i następnie odzyskanie z alkoholowego roztworu. Praktyczne zastosowanie tego sposobu w celu wytworzenia bezwodnego chlorku magnezowego okazało się jednak niemożliwe, ponieważ w re-

zultacie jako produkt końcowy procesu odparowania otrzymano nie bezwodny  $MgCl_2$ , lecz solwat  $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ , który w czasie termicznego rozszczepiania ulega solwatycznemu rozkładowi. Tworzą się przy tym  $MgO$  lub tlenochlorki i chlorek metylowy.

Celem wynalazku było otrzymanie całkowicie odwodnionego chlorku magnezowego o wysokiej czystości z pominięciem wymienionych wad znanych sposobów. W sposobie według wynalazku otrzymany znanymi metodami alkoholowy roztwór  $MgCl_2$  przeprowadza się w czysty wolny od solwatu chlorek magnezowy, przy równoczesnym całkowitym odzyskaniu rozpuszczalnika.

Okazało się, że termiczne rozszczepienie produktu odparowania alkoholowego roztworu  $MgCl_2$  w strumieniu atmosfery  $HCl$  prowadzi do otrzymania czystych składników.

Sposób według wynalazku polega na odparowaniu roztworu  $MgCl_2$ , otrzymanego w procesie wylugowania bezwodnego karnalitu za pomocą alkoholu i oddzielenego od pozostałości po rozpuszczaniu, aż do uzyskania związku o przybliżonym składzie  $MgCl_2 \cdot 1-2CH_3OH$ .

Dalszego odpędzania rozpuszczalnika, po otrzymaniu związku  $MgCl_2 \cdot 1-2CH_3OH$ , należy bezwarunkowo unikać, gdyż w przeciwnym razie następuje hydroliza i tworzenie się  $MgO$ .

Odszczepienie pozostałego alkoholu przeprowadza się w krążącym w zamkniętym obiegu strumieniu atmosfery chlorowodoru w temperaturze około 400—500°C. W tym procesie otrzymuje się czysty  $MgCl_2$ , który nadaje się w zupełności jako surowiec do elektrolitycznego wytwarzania magnezu i chloru. Rozdzielenie utworzonej mieszaniny chlorowodoru i metanolu przeprowadza się, po jej oziębieniu, przez przeprowadzenie tej mieszaniny przez wieżę, wypełnioną odwodnionym karnalitem, w temperaturze około 60—80°C, w wyniku czego zostaje zaabsorbowany metanol. Ponieważ odwodniony karnalit stosuje się do wytwarzania alkoholowego roztworu  $MgCl_2$ , nie zachodzi potrzeba regenerowania absorbenta. Po nasyceniu absorbent zostaje doprowadzony do procesu lugowania, podczas gdy fazę gazową, tj. chlorowodor, zwraca się do procesu.

Sposób według wynalazku objaśniono w przykładzie wykonania.

Przykład. 100 kg karnalitu o składzie: 18%  $KCl$ , 21%  $NaCl$ , 20%  $MgCl_2$  i 41%  $H_2O$  odwadnia się znanym sposobem w temperaturze 180—200°C.

Pozostały bezwodny karnalit w ilości około 58 kg po pochłonięciu najpierw około 9 kg metanolu w wieży do absorpcji rozpuszcza się następnie w około 175 kg metanolu. Pozostałość po rozpuszczeniu w ilości około 30,5 kg przemywa się metanolem w celu uwolnienia od  $MgCl_2$ . Prze-myta pozostałość po wysuszeniu przedstawia dobry nawet potasowy, zawierający w tym przypadku 46%  $KCl$ .

Odparowanie około 180 kg metanolowego roztworu  $MgCl_2$  przeprowadza się stopniowo. Najpierw odparowuje się we wstępnej wyparce około 85 kg roztworu. W drugim stopniu zagęszcza się pozostałe około 85 kg roztworu do osiągnięcia stosunku  $MgCl_2$  do metanolu 1:1 do 2.

Można to przeprowadzić bez trudności w znacznej suszarce, walcowej lub rozpryskowej. Końcowe adsolwatowanie prowadzi się w strumieniu  $HCl$  utrzymując zakres temperatury 400—500°C.

Otrzymuje się 20 kg czystego bezwodnego chlorku magnezowego, wolnego od metanolu. Metanol ze strumienia gazowego  $HCl$  w ilości 9 kg odzyskuje się przez absorpcję w wieży do wypełnionej bezwodnym karnalitem, który następnie kierowany jest do rozpuszczania w procesie wytwarzania dalszych ilości bezwodnego  $MgCl_2$ . Przez wstępne chłodzenie gazu utrzymuje się temperaturę absorpcji na poziomie 60—80°C. Metanol odzyskuje się w ilości ponad 99%.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania bezwodnego chlorku magnezowego z karnalitu przez odwodnienie i lugowanie karnalitu za pomocą alkoholu, oddzielanie nierozpuszczonej pozostałości i odparowanie alkoholowego roztworu przy jednoczesnym odzyskiwaniu alkoholu i następnie przez rozkład termiczny alkoholowego solwatu chlorku magnezu, **znamienny tym**, że odparowanie prowadzi się do momentu otrzymania związku o składzie  $MgCl_2 \cdot 1-2CH_3OH$ , po czym związek ten poddaje się rozkładowi termicznemu w atmosferze chlorowodoru w temperaturze 400—500°C, po czym gazową mieszaninę chlorowodoru i metanolu wprowadza się do wieży wypełnionej odwodnionym karnalitem w celu zaabsorbowania metanolu.