



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.³ C01F 7/62

Zgłoszono: 22.06.81 (P. 231809)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.04.82

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1984



Twórcy wynalazku: Piotr Drożdżewski, Danuta Fąk-Michalska, Andrzej Kowal,
Alicja Zabokrzycka, Czesław Mazanek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób oczyszczania bezwodnego chlorku glinu od chlorku żelazowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania bezwodnego chlorku glinu od chlorku żelazowego obecnego jako zanieczyszczenie w technicznym chlorku glinu, mający zastosowanie w procesie wytwarzania glinu na skalę przemysłową, zwłaszcza z ubogich surowców glinonośnych.

Znany jest proces wytwarzania glinu polegający na chlorowaniu ubogich surowców glinonośnych w celu otrzymania bezwodnego chlorku glinu, którego elektroliza jest znacznie korzystniejsza w porównaniu do elektrolizy tlenku glinu ze względu na tani i łatwo dostępny elektrolit, mniejsze zużycie energii elektrycznej, niższą temperaturę procesu i mniejsze zanieczyszczenie środowiska. Warunkiem tego procesu jest jednak użycie chemicznie czystego bezwodnego chlorku glinu. Pociąga to za sobą konieczność oczyszczenia bezwodnego chlorku glinu od innych produktów chlorowania, a zwłaszcza chlorku żelazowego, czterochlorku tytanu i czterochlorku krzemu. Oczyszczenie bezwodnego chlorku glinu od czterochlorku tytanu i czterochlorku krzemu nie stanowi problemu ze względu na duże różnice w lotności tych związków. Natomiast znaczne trudności sprawia usunięcie chlorku żelazowego z bezwodnego chlorku glinu ze względu na duże podobieństwo ich własności fizykochemicznych. Mieszanina chlorku glinu i chlorku żelazowego tworzy szereg roztworów stałych w szerokim zakresie stężeń. W stanie gazowym trwałe są cząsteczki dimeryczne Al_2Cl_6 i Fe_2Cl_6 oraz związek FeAlCl_6 o lotności zbliżonej do chlorku glinu, co w znacznym stopniu utrudnia otrzymanie czystego chlorku glinu, wolnego od żelaza.

Znany jest sposób oczyszczania bezwodnego chlorku glinu od chlorku żelazowego polegający na redukcji chlorku żelazowego do nielotnego chlorku żelazowego lub żelaza za pomocą metalicznego glinu, przy czym redukcję przeprowadza się w fazie gazowej lub w stopionej soli nieorganicznej. Redukcja w fazie gazowej polega na przepuszczaniu mieszaniny bezwodnego chlorku glinu i chlorku żelazowego przez filtr z rozdrobnionego glinu w temperaturze 550–530 K, po czym gazy ochładza się do temperatury 450 K i otrzymuje się stały bezwodny chlorek glinu o zawartości 0,2% żelaza. W celu podwyższenia stopnia czystości bezwodnego chlorku glinu poddaje się go redukcji nad wiórami glinu w temperaturze 440 K pod próżnią. Otrzymuje się bezwodny chlorek glinu o zawartości 0,001% żelaza, a straty glinu wynoszą około 8%. Modyfikacja powyższej metody polega na przepuszczaniu mieszaniny bezwodnego chlorku glinu i chlorku żelazowego nad warstwą glinu

w temperaturze 670–920 K lub nad warstwą ciekłego glinu w temperaturze 1170 K. Pary bezwodnego chlorku glinu, skondensowane po redukcji, zawierają poniżej 0,005% chlorku żelazowego. Redukcję metalicznym glinem przeprowadza się również w stopionych chlorkach alkalicznych, takich jak chlorek litowy, chlorek sodowy, chlorek potasowy, chlorek ceszowy. Do reaktora ze stopioną solą, np. mieszaniną chlorku potasowego i chlorku sodowego lub mieszaniną chlorku potasowego i chlorku litowego, dodaje się metalicznego glinu w postaci wiórów, a następnie wprowadza się gazowe chlorki glinu i żelaza, a redukcję prowadzi się w temperaturze 470–670 K. Bezwodny chlorek glinu odzyskuje się poprzez przedmuchiwanie stopu suchym gazem nośnym np. czterochlorkiem tytanu, natomiast zredukowane żelazo w postaci chlorku żelazowego i żelaza tworzy szlam w najniższej części reaktora. Bezwodny chlorek glinu pod kondensacji zawiera około 0,05% żelaza.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu oczyszczania jest osadzanie się cienkiej warstwy metalicznego żelaza i chlorku żelazowego na powierzchni reduktora tj. metalicznego glinu, co powoduje jego pasywację i działa hamująco na dalszy przebieg procesu. Powoduje to konieczność okresowej wymiany zdezaktywowanego reduktora lub stopu solnego ze zdezaktywowanym reduktorem, co uniemożliwia prowadzenie procesu w sposób ciągły, a ponadto prowadzi do znacznych strat bezwodnego chlorku glinu.

Istota wynalazku polega na tym, że jako reduktor chlorku żelazowego do chlorku żelazowego stosuje się rozdrobnione metaliczne żelazo, a redukcję prowadzi się w temperaturze 1000–1100 K.

Zasadniczą korzyścią wynikającą ze stosowania sposobu oczyszczania według wynalazku jest możliwość ciągłego usuwania produktów redukcji z warstwy reduktora wynikająca z zatrzymania procesu redukcji na etapie żelaza dwuwartościowego, przez co unika się dezaktywacji reduktora, a tym samym umożliwia całkowite jego wykorzystanie przy nie zmienionym poziomie aktywności. Następną korzyścią jest to, że użycie żelaza jako reduktora nie stanowi wprowadzenia nowych substancji. Dalszą korzyścią jest to, że żelazo stanowi łatwo dostępny reduktor.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładzie wykonania.

Oczyszczanie bezwodnego chlorku glinu od chlorku żelazowego prowadzi się w rurze kwarcowej o średnicy 13 mm i długości 0,8 m podzielonej na cztery strefy o długości 0,2 m każda, przy czym trzy pierwsze strefy zaopatrzone są w niezależne układy grzejne w postaci spiral oporowych nawiniętych bezpośrednio na rurze kwarcowej i zaizolowanych azbestem. Strefa pierwsza, tj. strefa od strony wlotu azotu, przeznaczona jest do sublimacji mieszaniny chlorków. Strefa druga przeznaczona jest do redukcji chlorku żelazowego. Strefa trzecia przeznaczona jest do kondensacji chlorku żelazowego, przy czym na końcu tej strefy umieszczony jest filtr z waty szklanej w celu wyłapania najdrobniejszych frakcji stałego chlorku żelazowego unoszonego przez gaz nośny. Strefa czwarta przeznaczona jest do kondensowania chlorku glinu. Strefę czwartą utrzymuje się w temperaturze pokojowej.

W strefie drugiej umieszcza się 20 g wiórów żelaznych a następnie podgrzewa się strefę drugą i strefę trzecią. Po nagrzanu strefy drugiej do temperatury 1000 K oraz strefy trzeciej do temperatury 650 K, przy jednoczesnym przepuszczaniu azotu w ilości $12 \text{ cm}^3/\text{min}$ — do strefy pierwszej wprowadza się łódkę ceramiczną zawierającą 4 g AlCl_3 i 1 g FeCl_3 , co odpowiada 8,6% Fe w stosunku do czystego AlCl_3 . Następnie odcinek rury kwarcowej stanowiącej strefę sublimacji podgrzewa się do temperatury 600 K w celu przeprowadzenia całej ilości chlorków w stan gazowy. W strefie drugiej następuje w temperaturze 1000 K wobec wiórów żelaza redukcja chlorku żelazowego do chlorku żelazowego. W strefie trzeciej następuje kondensacja i oddzielenie chlorku żelazowego. Otrzymuje się 1,1 g bezwodnego chlorku żelazowego. W strefie czwartej następuje kondensacja chlorku glinu. Otrzymuje się 3,7 g chlorku glinu o zawartości 0,3% Fe/ AlCl_3 , co oznacza usunięcie przeszło 95% początkowej ilości żelaza.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób oczyszczania bezwodnego chlorku glinu od chlorku żelazowego obecnego jako zanieczyszczenie w technicznym chlorku glinu, polegający na redukcji w fazie gazowej chlorku żelazowego do chlorku żelazowego za pomocą reduktora, **znamienny tym**, że jako reduktor stosuje się rozdrobnione metaliczne żelazo, a redukcję prowadzi się w temperaturze 1000–1100 K.