

181436

P - 6448



- 8 MAR. 1948

REPLICA REPRODUCIDA
POR EFECTO DEL ORIGINAL

181436

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 31 de Diciembre de 1947 con el nº 181436

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY Y CIA., entidad española, establecida
en Torrelavega, Santander, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR HIDROXIDO
DE MAGNESIO".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento se refiere a mejoras introduci-
das en la fabricación de hidróxido de magnesio cristali-
zado, gracias a las cuales se obtiene en forma de crista-
les gruesos, de modo que se separa fácilmente de los líqui-
dos adheridos.

5

en la extracción de hidróxido de magnesio



181436

de soluciones que contienen sales de magnesio, tales como el agua de mar de la cual se ha precipitado el bicarbonato de calcio, se han propuesto muchos métodos para precipitarlo en formas especiales adecuadas para diferentes finalidades. La mayoría de dichos métodos se refieren a su separación en una forma fácilmente sedimentable, pero todavía reactiva, para la cual es inadecuado un gran tamaño de los cristales. En la mayoría de los procedimientos conocidos para la precipitación de hidróxido de magnesio, el precipitado obtenido es coposo y, a fin de evitar la fragmentación de copos grandes, la agitación empleada es suave. Los precipitados obtenidos haciendo reaccionar dolomía calcinada y una solución de una sal de magnesio por métodos conocidos poseen una velocidad de sedimentación mayor que los obtenidos haciendo reaccionar cal y la misma solución por los mismos métodos, debido a la magnesia hidratada residual procedente de la dolomía, que es mucho más densa que el hidróxido de magnesio precipitado. Esta es una razón por la cual muchos de los procedimientos conocidos quedan restringidos al uso de dolomía calcinada. Otros métodos que se han descrito para hacer hidróxido de magnesio incluyen el empleo de hidróxido de calcio seco, el recubrimiento previo de las partículas de hidróxido de calcio con hidróxido de magnesio, la realización de la precipitación o hidratación en presencia de ciertas sustancias solubles, y la mezcla de los reactivos con un movimiento de remolino o en anchas corrientes de poca profundidad o a una elevada temperatura. Así, la Memoria de la pa-



181436

tente británica nº 462.339 describe un procedimiento que puede llevarse a cabo de un modo continuo para hacer cristales con un diámetro tan grande como de 5 - 25 micrones y que se separan de la mezcla de reacción para dar un lodo
5 que contiene 125 - 175 g de hidróxido de magnesio por litro, poniendo en contacto un lodo de dolomía calcinada cuidadosamente preparado con una solución acuosa de una sal de magnesio, sin aplicación de calor y a una velocidad de flujo justamente suficiente para determinar una mezcla
10 efectiva, preferentemente en presencia de hidróxido de magnesio cristalizado previamente formado.

El objeto del presente invento es el de crear un procedimiento para producir hidróxido de magnesio a partir de soluciones de sales de magnesio en un tamaño
15 de cristales y de agregados cristalinos mucho mayor de lo que ha sido posible hasta ahora, facilitando de este modo la separación y el secado del precipitado. Otro objeto es el de crear un procedimiento perfeccionado para la fabricación de hidróxido de magnesio en cristales gruesos, en el
20 cual no es necesario usar dolomía.

Hemos descubierto ahora que puede prepararse hidróxido de magnesio en cristales y grupos de cristales que son mucho más gruesos de los que han podido obtenerse hasta ahora, realizando la precipitación en contacto íntimo con un área superficial suficiente de cristales existentes de hidróxido de magnesio para que en esencia todo el
25 hidróxido de magnesio formado cristalice sobre los cristales existentes. Tal proceso implica el mantener una gran

- 8 MAR 1948



181436

cantidad de cristales de hidróxido de magnesio con relación a la cantidad que se está precipitando en unidad de tiempo, en constante agitación en la proximidad inmediata de todos los puntos de precipitación. Sabemos, desde luego, que el uso de cristales "semilla" es muy conocido y ha sido propuesto para la fabricación de hidróxido de magnesio. Nosotros, sin embargo, empleamos tales cristales en condiciones particulares que se describen a continuación.

De acuerdo con el presente invento, por consiguiente, fabricamos hidróxido de magnesio en una forma consistente principalmente en cristales y agregados cristalinos que exceden de las 30 micras de diámetro mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar una solución acuosa de una sal de magnesio con una solución o suspensión acuosas de un hidróxido, realizándose la reacción en una suspensión acuosa, vigorosamente agitada, de cristales de hidróxido de magnesio, siendo el peso de dichos cristales, al menos, de 20 veces y, con preferencia, entre 30 y 100 veces el peso de hidróxido de magnesio precipitado por hora, y ajustándose el volumen de la zona de reacción y las proporciones de la alimentación y la salida de modo que el tiempo medio de agitación de la mezcla de reacción no sea menor de 1/2 horas, siendo, con preferencia, de entre 1 y 10 horas.

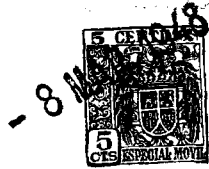
Es esencial que la precipitación real ocurra con relativa lentitud y en la proximidad inmediata de un área superficial importante de cristales existentes, a fin de que la supersaturación de la solución con hidróxido



181436

de magnesio nunca sea lo bastante alta para determinar la
formación de un precipitado flocculento. Así, preferimos
añadir las soluciones o, quizás, la suspensión en el caso
de un hidróxido relativamente insoluble, por separado y si-
multáneamente a una suspensión acuosa agitada de cristales
de hidróxido de magnesio, aunque podemos añadir un reactivo
a una suspensión de cristales de hidróxido de magnesio en
el otro reactivo. La agitación es un detalle importante de
este proceso de cristalización. Hasta ahora ha sido desea-
ble restringir la agitación usada en procedimientos para la
precipitación de hidróxido de magnesio a una perturbación
suave de los copos, justamente suficiente para mantenerlos
en suspensión sin fragmentarlos. En el presente procedi-
miento requerimos las mejores probabilidades de llegar a
los cristales existentes en todos los puntos de precipita-
ción. Así, preferimos usar una agitación que sea suficien-
temente vigorosa para dar una concentración virtualmente
igual de cristales en todo el recipiente de reacción y esta
magnitud de precipitación ensancha también la zona de pre-
cipitación a través de toda la masa de la suspensión. La
reacción puede llevarse a cabo a temperaturas ordinarias
o a temperaturas elevadas, por ejemplo, de 5° - 99° C.

Las concentraciones de las soluciones usa-
das no son críticas, pero preferimos usar soluciones dilui-
das que contengan por ejemplo 0.2 - 5% en peso de hidróxi-
do o sal de magnesio respectivamente, ya que esto ayuda a
evitar la formación de copos. Pueden usarse soluciones más
concentradas, incluso hasta 10%, con proporciones de flujo



181436

correspondientemente menores, siendo controlada la velocidad máxima de formación de hidróxido de magnesio en un tamaño dado de recipiente de reacción por el peso máximo de cristales-semilla que, por agitación, pueden llevarse a la zona real de precipitación. La solución o suspensión acuosa de un hidróxido puede, convenientemente, ser una solución diluída de hidróxido de sodio o una solución o suspensión de cal apagada o una suspensión de dolomía calcinada hidratada. Cuando se usa dolomía calcinada hidratada, el tamaño y las propiedades de los cristales de hidróxido de magnesio son afectados por la presencia de magnesia hidratada residual. La solución acuosa de la sal de magnesio puede ser cualquier solución que pueda obtenerse convenientemente, tal como agua de mar o salmueras naturales. Debe estar suficientemente libre de iones que determinarían la formación de otros precipitados durante la reacción, si se requiere un hidróxido magnésico puro. Así, deben tomarse las precauciones usuales para la eliminación del bicarbonato de calcio y, si se desea, de otros compuestos del agua de mar. Pueden usarse cantidades equivalentes de los reactivos o, si se desea, un exceso de cualquiera de ellos. Así, al usar agua de mar como origen de los iones de magnesio, es preferible a veces usar una ligera deficiencia de hidróxido, de modo que solamente precipite quizás el 80-90% de la magnesia total.

El hidróxido de magnesio cristalizado empleado puede ser brucita de origen natural o puede haberse formado previamente en una operación anterior. La veloci-



181436

dad de crecimiento del hidróxido de magnesio sobre estos
cristales es limitada por el área superficial disponible
para el crecimiento y, a fin de obtener un producto en
cristales gruesos, la velocidad de precipitación no debe
5 exceder en modo apreciable a la velocidad de cristaliza-
ción sobre la superficie disponible, de modo que el número
de los nuevos núcleos formados sea pequeño. El peso real
de cristales de hidróxido de magnesio requeridos en la zona
de reacción depende del tamaño de los cristales que se están
10 produciendo. Con cristales grandes hay menos superficie
para el crecimiento por unidad de peso, de modo que se re-
quiere un peso mayor. En general, para preparar cristales
y grupos cristalinos de 30-60 micrones de diámetro se re-
quiere un peso de cristales presentes igual a aproximadamen-
15 te treinta veces la proporción ponderal de la precipitación
de hidróxido de magnesio por hora. Para agregados cristali-
nos de 100 micras de diámetro se requieren unas cuarenta
veces de peso. Estas cifras son afectadas también por las
condiciones de la precipitación. Así, al operar de modo
20 continuo en un gran recipiente de reacción en el cual el
tiempo medio de agitación de la mezcla de reacción es de varias
horas, de modo que la velocidad de precipitación es lenta,
son suficientes cantidades de cristales presentes ligeramen-
te menores que las arriba indicadas.

25 Para fines de comparación, cuando el volu-
men del recipiente de reacción es pequeño, de modo que el
tiempo medio de agitación de la mezcla de reacción es apre-
ciablemente menor de media hora, el crecimiento de crista-

REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



181436

les y agregados cristalinos en exceso de 30 micrones de diámetro solo puede obtenerse cuando hay una cantidad de cristales presentes tan grande que la agitación y las condiciones de precipitación son difíciles. Así, preferimos usar un

5 peso de cristales de hidróxido de magnesio entre 30 y 100 veces el peso del hidróxido de magnesio precipitado por hora de adición de reactivos. El tiempo mínimo medio de agitación es controlado también por el hecho de que con tiempos más

10 cortos la precipitación es incompleta y la precipitación posterior de hidróxido de magnesio ocurre entonces en condiciones que son inadecuadas para el crecimiento de cristales, lo que puede contaminar el producto con partículas finas indeseables. El tiempo medio de agitación preferido está entre 1 y 10 horas. Por tiempo medio de agitación denota-

15 mos el volumen de la zona de reacción agitada dividido por el volumen de las proporciones totales de alimentación o salida por hora. En general se prefiere introducir ambos reactivos como alimentaciones continuas y separadas en

20 puntos diferentes de la suspensión y dejar que el complejo reaccionado salga de la zona de reacción en la misma proporción; en tales casos las proporciones de alimentación y de salida pueden fijarse fácilmente por referencia al volumen de la zona de reacción agitada. Sin embargo, uno de los reactivos puede ser alimentado por cargas, en

25 cuyo caso el volumen de tales cargas alimentadas por hora y la proporción de alimentación del otro reactivo pueden fijarse de modo similar. En un proceso de paso continuo, la adición de las alimentaciones a puntos diferentes de



181436

5. La suspensión impide la mezcla directa de los reactivos hasta que se han diluido considerablemente por mezcla con la suspensión, evitando así altas proporciones locales de precipitación que hacen imposible el crecimiento de los cristales de hidróxido de magnesio.

10. En el método preferido de operar el invento, una solución diluida de un hidróxido, tal como solución de sosa cáustica al 0.1 - 1% se hace entrar continuamente dentro de un lado de un recipiente de reacción vigorosamente agitado. Una solución diluida de una sal de magnesio, tal como agua de mar de la cual ha sido previamente precipitado todo el bicarbonato de calcio, se hace entrar continuamente dentro del lado opuesto del recipiente. Al comenzar, el recipiente puede llenarse con una suspensión adecuada de brucita molida; o pueden hacerse correr proporciones de alimentación muy bajas dentro de una pequeña cantidad de suspensión, aumentándose gradualmente las proporciones a medida que se forma una suspensión adecuada. Luego las proporciones se ajustan de modo que el tiempo medio de agitación de la mezcla sea de 1 - 10 horas aproximadamente en el recipiente de reacción. Una vez que el recipiente de reacción está lleno, la suspensión se deja fluir continuamente dentro de un sedimentador del cual la mayor parte del sólido sedimentado se devuelve continuamente al recipiente de reacción a fin de mantener en él una masa espesa de cristales, y el líquido claro es descargado. Una pequeña porción del sólido sedimentado, equivalente a la cantidad precipitada, se separa y se filtra y se seca.



8 M/2

181436

El producto obtenido por el presente procedimiento está en gruesos agregados cristalinos o esferulitas que, por lo común, exceden de 30 micrones de diámetro y es aproximadamente de la misma pureza que el hidróxido de magnesio obtenido por los procedimientos anteriores. Los cristales individuales o los cristales que componen los agregados pueden tener una longitud de 5-20 micrones o más. La distribución del tamaño de partículas del producto depende de las condiciones empleadas en la precipitación, pero puede ser de una gama de tamaños relativamente estrecha o de todos los tamaños hasta de 150 micrones de diámetro, e incluso superiores. La ventaja de obtener agregados cristalinos tan gruesos a diferencia de los cristales finos o del precipitado coposo previamente obtenidos es que pueden separarse con más facilidad del líquido adherente. Cuando se separa por filtración o centrifugación, el producto tiene un contenido de agua mucho más bajo que el que podía obtenerse hasta ahora, y esto facilita el secado subsiguiente del producto. Por ejemplo, la filtración en vacío da una torta de filtro que contiene más de 50% de $Mg(OH)_2$, y la centrifugación da un producto que contiene 80-90% de $Mg(OH)_2$, al paso que las mismas condiciones de filtración aplicadas a los precipitados coposos hasta ahora obtenibles dan tortas de filtro que contienen solamente 15-25% de $Mg(OH)_2$. El material puede filtrarse fácilmente en frío o en caliente. El producto presente puede ser también sedimentado a una velocidad que excede de los 18 metros por hora, en general de 24-30 metros por hora, o más, al paso



181436

que los conocidos precipitados coposos obtenidos industrialmente sedimentan usualmente sólo a una velocidad de 3-6 metros por hora. Después de una sedimentación de 24 horas, el material sedimentado contiene al menos 30% de $Mg(OH)_2$ en peso y, en general, al menos 40% de $Mg(OH)_2$. El producto es eminentemente adecuado para la fabricación de magnesio metálico y de materiales refractarios.

El invento será ilustrado, pero no restringido, por los ejemplos siguientes en los cuales las partes son en peso.

Ejemplo 1.

El recipiente de reacción empleado es un tanque cilíndrico agitado mediante un gran agitador en forma de hélice que gira a una velocidad periférica de 21 metros por minuto (suficiente para crear un profundo remolino) y provisto de un amplio tubo de salida llevado desde cerca del fondo del recipiente y que conduce hacia arriba hasta cerca de la parte superior del exterior del recipiente, de modo que actúa como sedimentador y como rebosadero. El tanque está prácticamente lleno con 400 partes de agua a 20°C y 10 partes de hidróxido de magnesio cristalizado previamente formado, la mayor parte del cual tiene un tamaño de partículas de 10-20 micrones.

Los dos reactivos empleados son soluciones que contienen 0.4% de NaOH y 0.48% de $MgCl_2$, respectivamente. Estas soluciones se hacen entrar en lados opuestos del recipiente en la parte superior en la proporción de 100 partes por hora de cada una, a 20°C. El líquido



181436

claro es retirado del rebosadero, la suspensión que contiene algunos cristales de hidróxido de magnesio es extraída en un cubo de vez en cuando, y el resto del hidróxido de magnesio precipitado se acumula en el recipiente de reacción. Después de 100 horas de trabajo, el tamaño de los cristales del producto en el recipiente de reacción es casi de todo de 30-40 micrones de diámetro. Después de otras 100 horas de operación, la proporción de la edición de cada uno de los reactivos se aumenta a 400 partes por hora. Después de otras 100 horas de trabajo el tamaño de los cristales del precipitado está en su mayoría dentro de la escala de 60-100 micrones. Parte del producto está en forma de cristales aislados, pero la mayor proporción está en la de esferulitas cristalinas. Al separar este producto de la solución del recipiente de reacción por filtración en vacío, se obtiene una torta de filtro que contiene 60% de $Mg(OH)_2$.

Ejemplo 2.

El recipiente de reacción empleado es un tanque cilíndrico de poca altura de una capacidad de 1000 partes de agua, provisto de un agitador de paletas de la misma sección transversal que el recipiente, virtualmente, el cual gira a una velocidad periférica de 7.5 metros por minuto. En la parte inferior del recipiente se dispone un tubo de salida aforado, que conduce a un sedimentador del mismo tamaño que el recipiente de reacción, disponiéndose una bomba para devolver la salida inferior del sedimentador continuamente al recipiente de reacción.



181436

Dentro del recipiente de reacción se ponen 100 partes de agua y 10 partes de brucita de un tamaño de partículas de 10-50 micrones. Luego se hace entrar continuamente en un lado del recipiente de reacción agitado agua de mar de la cual se han separado los bicarbonatos en una proporción de 5 100 partes por hora, y una lechada de cal que contiene 3.3% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se hace entrar continuamente en el otro lado en una proporción de 10 partes por hora. Una vez que se ha llenado el recipiente de reacción, el volumen se mantiene 10 en él constante dejando que fluya suspensión al sedimentador. El rebose del sedimentador se lleva al vertedero, y la salida inferior se eleva a bomba de nuevo al recipiente de reacción continuamente en proporción tal que la mayor parte del sólido se mantenga en el recipiente de reacción. 15 Después de 30 horas de trabajo, las proporciones de alimentación del agua de mar y de la lechada de cal se aumentan a 200 y 20, respectivamente; y después de 100 horas de trabajo, las proporciones se aumentan a 400 y 40, respectivamente. La velocidad de sedimentación del sólido es ahora de 25.5 metros por hora. 20 A continuación, se deriva una parte de la salida inferior del sedimentador hacia un filtro de vacío rotativo, donde se separan 18 partes por hora de torta de filtro que contiene 57% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 17 de Marzo de 1943, bajo el número 4319/43, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial, y a los derivados de los Decretos de Moratoria del 7 de Febrero y 25



181436

4 de Julio de 1947.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Inven-
5 ción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º. - Un procedimiento para la fabricación de hidróxido de magnesio en cristales gruesos, que comprende hacer reaccionar una solución acuosa de una sal de magnesio con una suspensión o solución acuosa de un hidróxido,
10 realizándose la reacción en una suspensión acuosa, vigorosamente agitada, de cristales de hidróxido de magnesio, siendo el peso de dichos cristales al menos de 20 veces y, con preferencia, entre 30 y 100 veces el peso de hidróxido de magnesio precipitado por hora, y ajustándose el volumen
15 de la zona de reacción y las proporciones de alimentación y salida de modo que el tiempo medio de agitación de la mezcla de reacción no sea menor de media hora y siendo, con preferencia, entre 1 y 10 horas.

2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, en el cual la solución de una sal de magnesio y la solución o suspensión de un hidróxido, se añaden
20 continuamente en puntos diferentes de una suspensión, vigorosamente agitada, de hidróxido de magnesio.

3º. - Un procedimiento según se reivindica



181436

en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la suspensión o solución acuosa de un hidróxido usada y/o la solución acuosa de sal de magnesio usada contengan 0.2 - 5% en peso de reactivo.

5 4^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual como solución acuosa de una sal de magnesio se usa agua de mar de la cual se ha precipitado todo el bicarbonato de calcio.

10 5^a. - Un procedimiento para la fabricación de hidróxido de magnesio en cristales gruesos, en esencia como se ha descrito en lo que antecede con referencia a cada uno de los ejemplos anteriores.

6^a. - Un procedimiento para fabricar hidróxido de magnesio.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid, - 8 MAR. 1948
P. a.

Alberto de Elzaburu

Por Roder