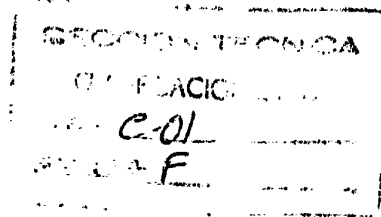


P.- 43.354

Dow Case  
12.970-F -Larson

373686

**Memoria descriptiva**



**para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años**

**a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY**

**entidad / de nacionalidad norteamericana**

**con domicilio en Midland, Midland, Michigan, Estados Unidos  
de América**

**por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CLORURO MAG-  
NESICO ANHIDRO"**

**(Clase Internacional Colf)**

3.1.70



JAN 1970

Esta invención se refiere a un procedimiento me-  
jorado para la preparación de cloruro magnésico anhidro,  
y más particularmente se refiere a un procedimiento para  
eliminar las dos últimas moléculas de agua de hidratación  
del cloruro magnésico sin hidrolizar una proporción impor-  
5 tante del cloruro magnésico a óxido magnésico.

El cloruro magnésico anhidro es un producto in-  
dustrial altamente deseable y por esta razón se han pro-  
puesto muchos procedimientos para eliminar el agua de hi-  
dratación de los mismos. Ninguno de los procedimientos de-  
10 sarrollados hasta ahora ha sido completamente satisfacto-  
rio, no obstante, por el hecho de que tales procedimientos  
son exageradamente costosos, emplean métodos indirectos de  
intercambio de calor para calentar el cloruro magnésico o  
15 bien tales procedimientos producen simultáneamente propor-  
ciones importantes de óxido magnésico o de oxiclорuro mag-  
nésico, lo que hace que el cloruro magnésico sea indesea-  
ble para muchos propósitos.

Se ha encontrado ahora que el cloruro magnésico  
20 anhidro puede producirse a partir de cloruro magnésico hi-  
dratado con una mezcla gaseosa que contiene aire, vapor  
de agua y HCl a una temperatura comprendida dentro del in-  
tervalo que va de 350° a 525° durante un tiempo suficien-  
te para eliminar prácticamente el agua de hidratación de  
25 dicho cloruro magnésico, caracterizado por el hecho de que  
el calentamiento se produce poniendo en contacto directa-  
mente dicho cloruro magnésico con gases calientes produ-  
cidos en la combustión de un hidrocarburo, y la relación  
en volumen de aire a HCl en dicha mezcla gaseosa está com-  
30 prendida entre 1:1 y 30:1, siendo la relación en volumen



1970

de HCl a H<sub>2</sub>O de 4:1 como mínimo.

5 El cloruro magnésico usualmente se encuentra en forma cristalina asociado con 6 moléculas de agua aproximadamente (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O). Como es bien conocido en la técnica, los procedimientos de deshidratación generales separarán eficazmente 4 moléculas de agua aproximadamente sin reacciones laterales indeseables tales como la formación de óxido magnésico u oxiclорuro magnésico. Por consiguiente, si bien puede utilizarse MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O como materia prima para el procedimiento de esta invención, y se produce como resultado del mismo MgCl<sub>2</sub> anhidro, usualmente es preferible emplear procedimientos térmicos conocidos para producir MgCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ó MgCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, y utilizar las formas dihidratada o monohidratada del cloruro magnésico como alimentación al procedimiento que se define aquí.

10

15

Si bien el tamaño de partícula del cloruro magnésico hidratado para uso en esta invención no es crítico para la operación del procedimiento, es deseable emplear partículas relativamente pequeñas, p.ej., de 0,84 a 4,76 mm aproximadamente, más bien que partículas grandes o polvos extremadamente finos.

20

Con objeto de producir cloruro magnésico anhidro de acuerdo con el procedimiento de esta invención, se ha encontrado necesario poner en contacto el cloruro magnésico hidratado con una mezcla gaseosa que contiene HCl a una temperatura comprendida aproximadamente entre 350°C y 525°C, preferiblemente entre 425°C y 475°C aproximadamente. Las temperaturas inferiores a 350°C aproximadamente requieren un tiempo indeseablemente largo para eliminar el agua de hidratación del cloruro magnésico, y las

25

30

3-1-70

- 3 -

373686



NE 1970

temperaturas superiores a unos 525°C producen proporciones indeseablemente grandes de óxido magnésico y/o oxicluro magnésico aun cuando se empleen altas proporciones de HCl en la fase gaseosa.

5                   En la realización del procedimiento de la invención, se prefiere quemar un hidrocarburo en un exceso de aire, añadir HCl gaseoso a los productos de combustión del mismo, y hacer pasar la mezcla gaseosa caliente que contiene HCl en contacto con el cloruro magnésico hidratado. De este modo, el cloruro magnésico a convertir se calienta a la temperatura de reacción y se mantiene a tal temperatura con gas de combustión caliente mientras que simultáneamente se deshidrata. Con ello se controla fácilmente la temperatura en la zona de reacción regulando la combustión del hidrocarburo, y este método elimina la necesidad de cualquier calentamiento externo.

10

15

                  Se emplea aire en exceso en la zona de la reacción de combustión como portador para el calor producido y como medio para controlar la temperatura. Este exceso de aire mezclado con el vapor de agua producido por la reacción de combustión, cuando se mezcla en las proporciones definidas con HCl gaseoso, proporciona ventajas en la reacción de deshidratación, y la presencia de nitrógeno y otros productos de combustión procedentes del reactor de combustión, es decir CO y CO<sub>2</sub>, no tiene efecto alguno perjudicial. Por tanto, el uso de una mezcla gaseosa de HCl y aire con los gases de combustión calientes procedentes de la combustión de un hidrocarburo cuando se ponen en contacto dentro del intervalo de temperatura definido con cloruro magnésico hidratado proporciona un método inesp-

20

25

30



1970

radamente efectivo para deshidratar tal cloruro magnésico al estado anhidro.

5 Durante la reacción de deshidratación se emplea una relación volumétrica de aire a HCl comprendida aproximadamente entre 1:1 y 30:1. Las relaciones de aire a HCl mayores de 30:1 requieren tiempos de reacción o de tratamiento mucho más largos para eliminar el agua de hidratación del cloruro magnésico. Las relaciones menores de 1:1 requieren mayores proporciones de HCl, y el control de la temperatura de los gases calientes es difícil.

10 La relación volumétrica de HCl a vapor de agua en la mezcla gaseosa empleada durante la reacción es como mínimo de 4:1. Para relaciones volumétricas de HCl a agua menores de 4:1, los tiempos de reacción se hacen mucho más largos y la conversión del cloruro magnésico en óxido magnésico y oxiclорuro magnésico aumenta acusadamente.

15 En el dibujo que se adjunta se muestra un diagrama esquemático de flujo para una realización preferida de la invención, en la cual un hidrocarburo tal como gas natural o fueloil se introduce por la tubería 12 en una cámara de combustión 10 en la que se mezcla con aire suministrado por la tubería 11, y se quema para producir gases de combustión calientes. Los gases de combustión así producidos pasan de la cámara de combustión 10 a la tubería 13, en la que se mezclan con HCl gaseoso suministrado por la tubería 14, y la mezcla de gases de combustión y HCl entra en el reactor de deshidratación 15. El cloruro magnésico hidratado puede introducirse en el reactor de deshidratación 15 bien en forma de carga única que se deshidrata por cargas y se reemplaza después de la deshidratación, o bien puede

3-1-70

- 5 -

373606



5 FENE 1970

alimentarse continuamente dicho cloruro magnésico hidrata-  
do en forma de un lecho móvil o fluidizado y retirarse con-  
tinuamente del mismo como se muestra en esta figura. Los  
gases calientes, junto con el agua de hidratación adicio-  
5 nal procedente del cloruro magnésico, salen del reactor por  
la tubería 16 y pasan al condensador 18, en el que el agua  
y el HCl se condensan y los gases residuales se expulsan a  
la atmósfera por la tubería 17. El agua y el HCl condensa-  
dos se pasan luego por la tubería 19 a un separador 20, en  
10 el que el agua se desecha por la tubería 22 y el HCl se re-  
cicla por la tubería 21 para volver a utilizarlo en la eta-  
pa de deshidratación.

Si bien el tiempo de contacto varía en cierta ex-  
tensión con la temperatura, el caudal de los gases, el di-  
15 seño del reactor de deshidratación, el tamaño de partícula  
del cloruro magnésico, y la eficiencia del contacto entre  
el cloruro magnésico y los gases calientes, se ha encontra-  
do que generalmente es suficiente un tiempo de contacto com-  
prendido entre 5 y 30 minutos.

20 El ejemplo que sigue ilustra ulteriormente la in-  
vención.

Ejemplo.-

Con objeto de demostrar la invención se llevó a  
cabo cierto número de experimentos de acuerdo con el si-  
25 guiente procedimiento general.

En un reactor de deshidratación de Vycor se pu-  
sieron 10 g de  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ , soportados por una placa perfo-  
rada de Vycor. El cloruro magnésico hidratado tenía un ta-  
maño de partícula comprendido entre 1,41 y 3,36 mm, y un  
30 análisis en porcentajes en peso como sigue: 65,8% de  $MgCl_2$ ,



1,6% de MgO, 1,5% de sales de otros metales, y 31,1% de H<sub>2</sub>O. Una mezcla de gases que simulaba los gases obtenidos a partir de la combustión del metano con aire se mezcló con HCl gaseoso, se calentó, y se hizo pasar a través del lecho de MgCl<sub>2</sub> para fluidizar el lecho y llevarlo a la temperatura deseada. Al final del tiempo de reacción, se enfrió y se analizó el cloruro magnésico resultante, disolviéndolo en un exceso de ácido clorhídrico y valorando por retroceso con NaOH para determinar la alcalinidad total. La alcalinidad se calcula y se expresa como porcentaje en peso de MgO. Los resultados de estos experimentos se muestran en la tabla siguiente:

T A B L A

Experi- mento Nº	Temp. del Gas de Entrada (°C)	Tiempo de Reacción (Minutos)	Volumen de Gas Medido a 21°C		
			Aire (cm <sup>3</sup> /min)	HCl (cm <sup>3</sup> /min)	H <sub>2</sub> O (cm <sup>3</sup> /min)
15	392	10	16.400	1680	330
	394	20	16.400	1680	330
20	452	10	16.400	1700	340
	452	15	16.400	1750	340
	452	20	16.400	1750	340
	502	10	15.300	1750	300
	500	10	15.300	1750	300



Experi- mento Nº	Relación	Relación	Velocidad Lineal de los gases (cm/seg.)	% de MgO	
	Volumétri- ca	volumétri- ca			
	<u>HCl/H<sub>2</sub>O</u>	<u>Aire/HCl</u>			
5	1	5,1	9,8	76,8	1,78
	2	5,1	9,8	76,8	1,24
	3	5,1	9,6	83,4	1,33
	4	5,1	9,4	83,4	1,14
	5	5,1	9,4	83,4	0,97
10	6	5,8	8,7	84,1	1,27
	7	5,8	8,7	83,4	1,32

Experi- mentos Compa- rativos	Temp.del	Tiempo de	Volumen de Gas Medido a 21°C			
	Gas de	Reacción	Aire	HCl	H <sub>2</sub> O	
	Entrada	(Minutos)	(cm <sup>3</sup> /min)	(cm <sup>3</sup> /min)	(cm <sup>3</sup> /min)	
15	A	393	10	18.100	0	330
	B	448	10	17.600	540	390
	C	556	10	14.200	1470	320
	D	442	10	18.100	300	360
	20	E	456	10	17.300(Argón)	0

Experi- mentos Compa- rativos	Relación	Relación	Velocidad Lineal de los gases (cm/seg.)	% de MgO	
	Volumétri- ca	Volumétri- ca			
	<u>HCl/H<sub>2</sub>O</u>	<u>Aire/HCl</u>			
25	A	0	76,8	29,8	
	B	1,4	32,6	83,2	6,95
	C	4,6	9,6	82,9	9,76
	D	0,83	60,4	90,6	18,90
	E	0/0	--	78,2	16,93



ENE 1970

### REIVINDICACIONES

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

5

1.- Un procedimiento para la producción de cloruro magnésico anhidro a partir de cloruro magnésico hidratado con una mezcla gaseosa que contiene aire, vapor de agua y HCl, a una temperatura comprendida entre 350 a 525°C, durante un tiempo suficiente para eliminar sustancialmente el agua de hidratación de dicho cloruro magnésico, caracterizado porque el calentamiento es producido poniendo directamente en contacto dicho cloruro de magnesio con gases calientes producidos por la combustión de un hidrocarburo y la relación de volumen de aire a HCl en dicha mezcla gaseosa es de 1:1 a 30:1 y la relación en volumen de HCl a H<sub>2</sub>O es de al menos 4:1.

10

15

20

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 425 y 475°C.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro magnésico hidratado a deshidratar contiene dos moles de agua por mol de MgCl<sub>2</sub> o menos.

25

4.- Un procedimiento para la producción de cloruro magnésico anhidro.

373686

3-1-70

- 9 -



5 ENE 1970

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

5

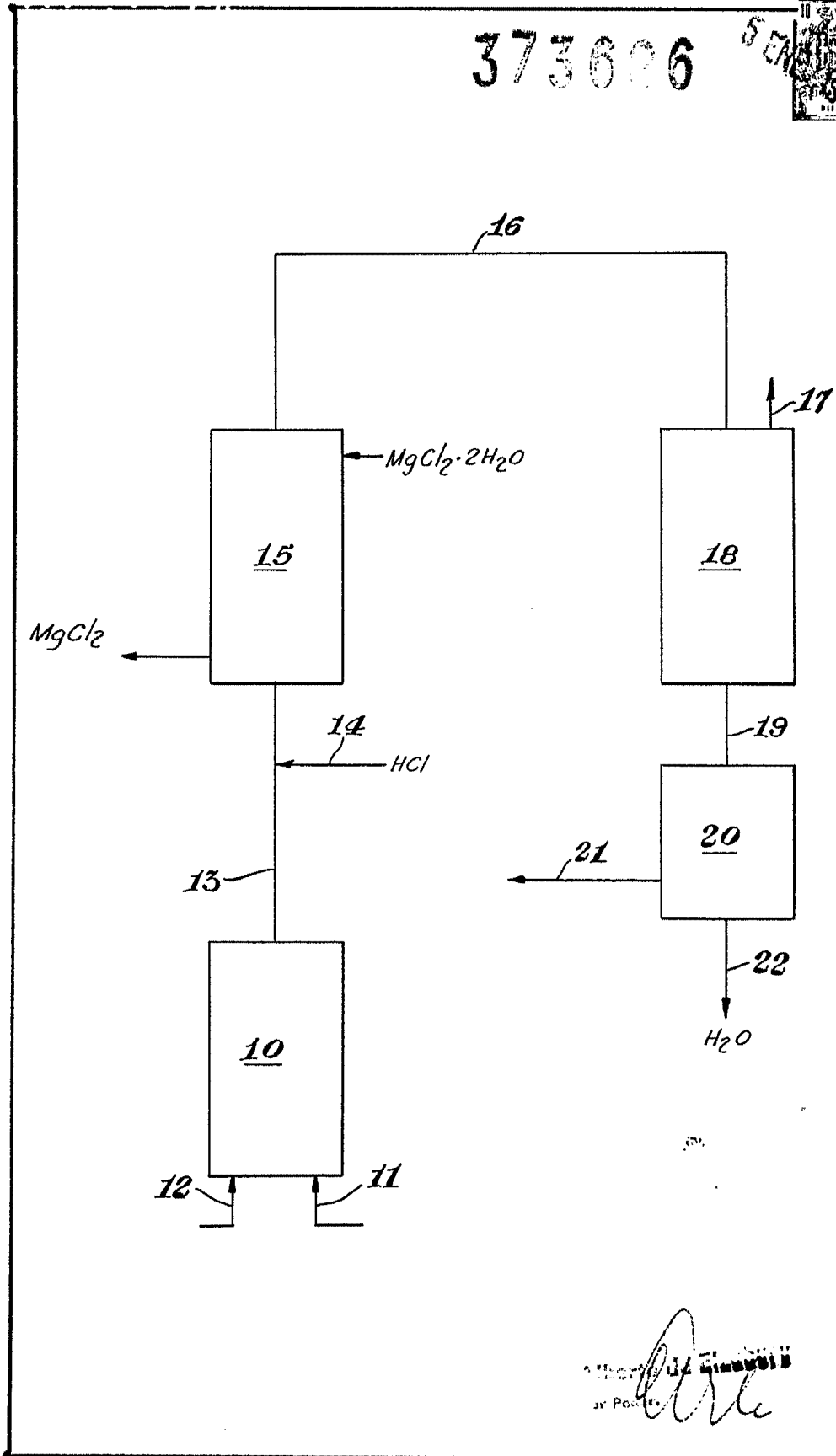
Madrid, 5 ENE 1970

P.A.

Alberto de ~~Alvarez~~  
Por Poder, *Arta*

373686

373606



Approved by \_\_\_\_\_  
or \_\_\_\_\_