

P.- 46.157

O.No. 24867  
OL 845

384984

REGISTRACION  
CLASE *001* *022*  
SUBCLASE *f* *f*

Memoria descriptiva

30 NOV 1970



384984

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de NORSE HYDRO a.s.

entidad / de nacionalidad noruega

con domicilio en Bygdøy allé 2, Oslo, Noruega

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CLORURO DE MAGNESIO".

(Clase Internacional C01f, C22d)



La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar cloruro de magnesio adecuado para la producción electrolítica de magnesio metal a partir de una masa fundida, y más en particular se refiere a un procedimiento para preparar cloruro de magnesio en forma de gránulos firmes adecuados para ser cargados como tales en la cuba electrolítica.

Con el término "gránulo" se quiere decir aquí pequeños cuerpos de tamaño mayor que aproximadamente 0,15 mm, excluyendo, por tanto, las partículas muy pequeñas que se producen por la técnica de secado por pulverización.

El magnesio metal es producido preponderantemente por electrolisis de cloruro de magnesio en forma de sal fundida. Según un procedimiento electrolítico bien conocido, el cloruro de magnesio es cloruro anhidro, mientras que en otro procedimiento electrolítico bien conocido se emplea cloruro hidratado, correspondiente a aproximadamente 2 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ .

Cuando se prepara cloruro de magnesio anhidro y con poca humedad para electrolisis, tiene gran interés, como es bien sabido, utilizar salmueras de cloruro de magnesio obtenidas en el tratamiento industrial de diversos depósitos de sal natural y aguas salinas. Las salmueras de cloruro de magnesio del comercio son usualmente soluciones acuosas saturadas de cloruro de magnesio, correspondientes a de 10 a 12 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ .

En la preparación de cloruro de magnesio para electrolisis, es conocido el secado por pulverización de la solución acuosa de cloruro, en una torre alta, en contracorriente con, por ejemplo, aire, con lo que se puede ob-



tener un polvo fino de cloruro de magnesio que contiene, por ejemplo, de 0,5 a 1 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ . Aunque este método proporciona alto grado de deshidratación, implica una pérdida muy grande en forma de polvo fino que es arrastrado por el gas de secado usado, y que en gran parte no puede ser recuperado económicamente. El tamaño de partícula es principalmente menor que 15 micras. La pérdida en forma de polvo sería aproximadamente 20%. El producto obtenido puede ser acumulado por fusión.

Otro procedimiento conocido comprende secar por pulverización una solución concentrada de cloruro de magnesio, hasta un contenido de humedad correspondiente al dihidrato o poco menor, y efectuar otra deshidratación en lecho fluidizado, en presencia de  $HCl$  gaseoso. En este procedimiento el tamaño de partícula es de 20 a 100 micras, y con tales tamaños de partícula en tratamiento en lecho fluidizado ha de efectuarse a velocidades de gas muy bajas. Como consecuencia de ello, el tamaño del aparato de lecho fluidizado habrá de ser muy grande. Para evitarlo, se ha propuesto el tratamiento entre rodillos del polvo secado por pulverización, para formar copos que luego son rotos en la medida que se desee, tras lo cual el producto así obtenido es sometido a secado con  $HCl$  gaseoso en lecho fluidizado. Así se hace el procedimiento considerablemente más complicado.

Además, se conoce la reducción del contenido de humedad en salmuera de cloruro de magnesio por pulverización de un cloruro de magnesio hidratado fundido en un lecho fluidizado de partículas de cloruro de magnesio parcialmente deshidratado que, por ejemplo, pueden ser partí-



culas sólidas recirculadas, o pueden ser cristales de, por ejemplo, el hexahidrato de cloruro de magnesio, del que se dispone fácilmente. En este procedimiento se supone, en principio, que la deshidratación tiene lugar a medida que la fase fundida choca con las partículas en fase sólida, de manera que la evaporación tiene lugar desde la superficie de ellas. Además, en estos últimos procedimientos para deshidratar cloruro de magnesio, la pérdida en forma de polvo es considerable.

10 Mediante la presente invención se evitan los inconvenientes antes mencionados.

El procedimiento de la invención ha permitido hacer directamente cloruro de magnesio hidratado en forma de gránulos de tamaño muy adecuado, y que tienen una resistencia mecánica muy satisfactoria, tanto para seguir la deshidratación hasta cloruro de magnesio anhidro o con poca humedad como para la utilización final de los gránulos como material de alimentación de las cubas electrolíticas.

20 Sorprendentemente, ha resultado que los gránulos del tipo antes mencionado pueden ser obtenidos cuando con el cloruro de magnesio hidratado fundido que tiene un contenido de humedad correspondiente a de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 6,2 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$  se forman gránulos o pepitas, por granulación del fundido desde una centrífuga o a través de una placa perforada, o con otros medios de granulación adecuados, para formar gotitas que son convertidas en granos esferoidales solidificados, llamados gránulos, por enfriamiento en un medio de refrigeración gaseoso o líquido, tras lo cual los granos o pepitas



obtenidos son secados, para obtener el cloruro de magnesio con poca humedad deseado, o el cloruro de magnesio anhidro, según los casos.

5 La primera etapa del procedimiento de la invención, en pocas palabras, consiste en someter la masa fundida de cloruro de magnesio, que tiene el grado de hidratación antes mencionado, a un procedimiento de granulación, y la invención se basa en el hallazgo de que se ha determinado, por extensa investigación y experimentación,  
10 que se pueden proporcionar así gránulos que son excelentemente adecuados para ser deshidratados progresivamente, así como para su uso eventual como material de alimentación de la cuba electrolítica para la producción de magnesio.

15 Otros aspectos de la invención serán evidentes por la siguiente descripción detallada, incluyendo los ejemplos que muestran como efectuar en la práctica el procedimiento de la invención.

20 Que se sepa, no se ha descrito con anterioridad la granulación de cloruro de magnesio hidratado. Mediante el procedimiento de la invención se pueden producir gránulos de tamaño adecuado, y que tienen excelentes propiedades respecto a tratamientos posteriores para producir cloruro de magnesio anhidro o de poca humedad. Los gránulos  
25 fluyen libremente, y pueden ser almacenados en depósitos de almacenamiento sin que se aglomeren, tienen gran resistencia a la abrasión, y se combinan en ellos una gran resistencia y una aptitud muy satisfactoria para ser deshidratados usando los métodos de deshidratación preferidos,  
30 tales como secado en lecho fluidizado o secado en cuba.



Esto es válido tanto para secado con aire en una fase inicial de deshidratación, a temperaturas relativamente bajas, como para secado con HCl gaseoso, si se desea, en una fase subsiguiente de deshidratación, a temperaturas mayores.

5 En todas estas diversas etapas de operaciones la pérdida en forma de polvo es muy pequeña, siendo la pérdida global del orden de magnitud de 1% en peso, en muchos casos considerablemente menor de 1%. Además, se debe observar que incluso esta pequeña pérdida puede ser recuperada sustancialmente de manera económica y ser devuelta al procedimiento, si se desea.

10 En la industria de abonos, en la que se usa extensamente el procedimiento de granulación de fundido, se experimenta generalmente que las pepitas solidificadas no deben ser sometidos, preferiblemente, a un tratamiento subsiguiente de secado, dado que la resistencia mecánica de los gránulos, y su resistencia a la abrasión, son afectados adversamente con facilidad. A veces sucede esto incluso cuando el grado de deshidratación es relativamente bajo, por ejemplo un pequeño tanto por ciento.

15 En el procedimiento según la invención, el grado de deshidratación durante el secado será de hasta aproximadamente 50% en peso. Se entenderá, por tanto, que el producto granulado es sometido a una deshidratación bastante extremada. Pese a ello se ha hallado que, sorprendentemente, es posible producir pepitas de cloruro de magnesio hidratado que pueden ser sometidos bien al tratamiento de secado deseado, al transporte necesario, etc. sin rotura considerable, y produciendo una cantidad de polvo inesperadamente pequeña. Se ha hallado que las pepitas de cloruro



de magnesio hidratado obtenidas según la invención son superiores a los nódulos y briquetas, en los aspectos antes mencionados.

5 El procedimiento de granulación no es una operación de secado, y aunque las masas fundidas que son granuladas según la invención consisten sustancialmente en una sal que está hidratada de forma bastante fuerte, y de la que se puede decir que está disuelta en su propia agua de cristalización, el procedimiento de granulación no produce  
10 pérdida considerable de humedad al medio de refrigeración. La deshidratación se efectúa en una o más etapas independientes subsiguientes.

En lo que sigue se describirá más el procedimiento de la invención, y se ilustrará mediante ejemplos.

15 El procedimiento de la invención puede ser subdividido en tres partes principales:

a) Selección del cloruro de magnesio hidratado (material de partida), es decir, de un hidrato con grado de hidratación adecuado;

20 b) Granulación del hidrato fundido;

c) Secado de los gránulos obtenidos.

A continuación se hacen unos pocos comentarios respecto a cada una de estas tres partes principales. (El grado de hidratación será indicado a veces por numerales  
25 que no son enteros. En tales casos se trata de mezclas de al menos dos hidratos diferentes).

30 a) Cuanta más agua contiene el hidrato, menor es su temperatura de solidificación. Se ha hallado que el hexahidrato puede ser granulado bien usando aire a temperatura ambiente como medio de refrigeración. Aunque se puede



granular cloruro de magnesio hidratado que tenga un contenido de agua mayor que 6 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ , tal hidrato superior no es buena elección. Según la invención se prefiere granular cloruro de magnesio hidratado que tenga de 4,0 a 5,8 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ . Más en particular, se prefiere granular hidratos que tengan de 4,8 a 5,8 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ , cuando se han de producir gránulos relativamente grandes, tal como gránulos que tengan un tamaño de aproximadamente 5 mm. Ha resultado que con este grado de hidratación, y usando métodos de granulación usuales, tal como granulación con placas de tamiz y con centrífuga, se facilita la obtención de gránulos bien definidos, mecánicamente fuertes y fácilmente deshidratables. Cuando se desea producir pepitas relativamente pequeñas, tal como pepitas de 0,5 a 2 mm, se prefiere partir de hidratos que tengan de 4,0 a 4,7 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ . Ha resultado que también con este grado de hidratación, relativamente bajo, es fácilmente posible, bajo condiciones controladas, obtener gránulos o pepitas bien definidos, mecánicamente resistentes y fácilmente deshidratables, cuando se usan métodos de granulación adecuados para estos tamaños de gránulo, tal como pulverizar la masa fundida a través de boquillas, empleando una presión moderada y un gas desintegrador.

Se entenderá que se deben tener en cuenta otros factores aparte de los antes mencionados, cuando se elige un grado de hidratación adecuado para la salmuera a granular, de manera que en la realidad podría resultar incluso deseable elegir un grado de hidratación que caiga fuera de los intervalos preferidos antes mencionados. Si en un caso

30 NOV



5 real, por ejemplo, se dispusiera fácilmente del hexahidra-  
to o tetrahidrato a precio bajo, podría ser ventajoso, eco-  
nómicamente y por otras razones, usar uno de estos hidra-  
tos y, si fuera necesario, separar la porción de producto  
granulado que no hubiese tenido éxito, o que hubiese teni-  
do menos éxito, por ejemplo mediante tamizado y/o por so-  
plado del polvo y gránulos fragmentados. Por tanto, no se  
ha de entender el procedimiento de la invención de forma  
que esté limitado a los intervalos preferidos de hidrata-  
ción antes descritos.

10 Se puede obtener un producto granulado satisfac-  
torio usando cloruro de magnesio hidratado con un grado de  
hidratación desde aproximadamente 3,8 hasta aproximadamen-  
te 6,2 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ . Cuando se evapora la  
15 salmuera hasta un grado menor de hidratación que el corres-  
pondiente al tetrahidrato, se presentarán dificultades a  
causa de que empieza a precipitar material sólido. La masa  
fundida cambiará, de ser un líquido transparente y que flu-  
ye fácilmente a ser una masa fundida no transparente,  
20 blancuzca y muy viscosa, que ya no se presta a granula-  
ción. Cuando la salmuera a granular tiene un contenido de  
humedad mayor que el correspondiente al hexahidrato, es  
probable que se presenten dificultades debidas a aglomera-  
ción del producto granulado, a no ser que se dé a los grá-  
25 nulos un tratamiento adicional de enfriamiento, antes de  
ir al depósito de almacenamiento.

30 b) Como se ha mencionado ya, la granulación pue-  
de llevarse a cabo usando una técnica usual. Preferible-  
mente, la granulación se lleva a cabo usando refrigeración  
en contracorriente, con ungas adecuado, por ejemplo aire.



La elevación de temperatura del gas de refrigeración en la cámara de granulación depende de un cierto número de factores, tal como la temperatura de pulverización del fundido, la temperatura de salida del producto granulado, y la relación entre caudal de gas de refrigeración y caudal de boquilla, es decir, la cantidad de gas de refrigeración usado por kg de gránulos.

Se incluye aquí un ejemplo con fines de ilustración:

Se granuló cloruro de magnesio tetrahidratado, a escala técnica, en planta piloto, para producir gránulos de tamaño principalmente comprendido entre 0,5 y 2,0 mm. usando una temperatura de salmuera de 195°C. La temperatura del producto granulado fué 85°C, y la proporción entre el caudal de aire de refrigeración y el caudal de boquilla fué 20 m<sup>3</sup> (en condiciones normales) por kg de gránulos.

La temperatura de entrada del aire de refrigeración por el fondo de la torre de granulación fué 21°C, la humedad relativa 40%, la temperatura de salida 34°C, siendo por tanto la elevación de temperatura 13°C. En este ejemplo, la humedad perdida en la torre de granulación fué menor que 0,1 moles de H<sub>2</sub>O por mol de MgCl<sub>2</sub>.

Así, el material de partida disponible es una salmuera de cloruro de magnesio saturada, esta última ha de ser deshidratada, por ejemplo por evaporación, hasta el grado de deshidratación deseado para los gránulos, hablando en términos prácticos.

Cuando se preparan gránulos relativamente grandes, por ejemplo gránulos de 5 mm, se puede usar pulverización por centrífuga o pulverización por placa de tamiz.



Hasta ahora se han conseguido los mejores resultados usando esta última técnica. La operación de pulverización puede llevarse a cabo ventajosamente usando una presión muy moderada. Esta última no es crítica, y puede ser, por ejemplo, desde unos pocos mm Hg hasta 300 mm Hg. Usualmente, el tamaño de los gránulos será entonces aproximadamente doble del tamaño del diámetro de la abertura de la boquilla. Como se verá en los ejemplos siguientes, en una torre de 25 m se pueden obtener tamaños de gránulo de 4 a 6 mm. Sin embargo, la altura necesaria para la torre dependerá de la velocidad y temperatura del aire de refrigeración. Si se desea hacer gránulos que sean mayores de 6 mm, será normalmente ventajoso usar una torre de granulación más alta de 25 m, por ejemplo de 50 m o más. Cuando se producen tales gránulos relativamente grandes, puede ser ventajoso, como es conocido en sí mismo dentro de la tecnología de granulación, introducir gérmenes de cristales en la salmuera, antes de granular, o soplar tales gérmenes en la cámara de granulación. La adición de tales gérmenes a la salmuera es una manera eficaz de conseguir un rápido enfriamiento de la salmuera inmediatamente después de pulverizar, por ejemplo para efectuar la refrigeración desde la temperatura de evaporación hasta la temperatura de pulverización deseada.

Cuando se preparan gránulos relativamente pequeños, por ejemplo gránulos de 0,5 a 2 mm, se han obtenido los mejores resultados usando desintegración en aire de un chorro de salmuera. En este caso se prefiere usar una presión algo mayor que la mencionada antes, por ejemplo de 200 a 600 mm Hg. Usando esta técnica, la abertura de boquilla es, normalmente, considerablemente mayor que el ta-

30 NOV 1970  
10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

maño de los gránulos. Véanse los ejemplos que siguen.

5 Los gránulos demasiado pequeños, o el polvo, de cloruro de magnesio tetrahidratado, pueden ser utilizados como material de germen, siendo introducidos junto con el aire de desintegración. Se halló que tal técnica de uso de gérmenes implicaría usualmente un cierto desplazamiento de la distribución de tamaños de grano hacia las fracciones más gruesas. La cantidad de material de germen usado puede ser, por ejemplo, aproximadamente 10% en peso de la salmuera usada.

10 También se puede conseguir una granulación satisfactoria por pulverización por descarga de boquilla, sin uso de aire de desintegración. En este caso, la presión de descarga puede ser, adecuadamente, por ejemplo 5 kg/cm<sup>2</sup>.

15 Independientemente del tamaño de los gránulos a producir, es deseable tener un estricto control de la temperatura de la salmuera a granular. Por regla general, puede decirse que la temperatura de la salmuera, inmediatamente antes de la descarga, debe estar cerca o ser un poco mayor que la temperatura a que tendría lugar la solidificación inicial. La temperatura deseada de la salmuera depende, por tanto, del contenido de humedad en la salmuera, es decir, de su grado de hidratación. En el caso de una salmuera que tenga un contenido de humedad relativamente alto, tal como el hexahidrato, habrá un intervalo de temperatura amplio entre el punto de fusión de la salmuera y su punto de ebullición. En este caso, la temperatura de descarga de la salmuera será menos crítica que en el caso del tetrahidrato, siendo dicho intervalo de solo



aproximadamente 10°C en el último caso.

Dado que la temperatura de descarga de una salmuera a granular se elige preferiblemente de forma que esté próxima a la temperatura de solidificación inicial, la temperatura preferida de descarga de la salmuera depende-  
rá no solo del grado de hidratación, sino también de la pu-  
reza de la salmuera. Las demás sales presentes en la salmuera estarán usualmente constituídas, en su mayor parte, por cloruros de metales alcalinos y alcalinotérreos, tales como sodio, potasio, litio, calcio y bario.

Estas otras sales serán a menudo, al menos en gran medida, constituyentes deseables del material de alimentación de cloruro de magnesio a ser cargado en la cuba electrolítica. Sin embargo, las cantidades presentes de estas sales pueden variar, ya que, como es bien sabido en la técnica, se usan en la industria un cierto número de modificaciones del electrolito, y la práctica en la nave de cubas también podría ser una consideración en este sentido. Dado que es  $MgCl_2$  lo que se consume durante la electrolisis, el material cargado a la cuba estará constituido sustancialmente por  $MgCl_2$ , usualmente en cantidad de al menos 94% en peso. Así, las sales restantes se sumarán constituyendo una porción muy pequeña de la materia sólida constituyente de la salmuera a granular, y se ha hallado que el procedimiento de la invención puede ser efectuado fácilmente usando contenidos variables de otras sales tales como las antes mencionadas. Sin embargo, el contenido total de tales otras sales puede reducir la temperatura de solidificación de la salmuera a granular, de manera que la mejor temperatura de descarga a usar con cualquier salmue-



ra dada solo puede ser determinada aproximadamente sobre  
la base de su contenido de agua de hidratación. Sin embar  
go, en cada caso real, los expertos en la técnica estarán  
en situación de determinar, tras experimentos simples, la  
5 mínima temperatura de descarga a usar, ya que la salmuera  
se hará blancuzca, y su viscosidad aumentará marcadamente  
a esta temperatura.

Según observaciones de los presentes autores, la  
formación de fragmentos de cáscara durante la granulación  
10 está relacionada a menudo con la presencia de pequeñas  
burbujas de gas o vapor en las gotitas fundidas, en el mo  
mento en que salen de la boquilla. Este último fenómeno  
puede estar causado por una temperatura de la salmuera de  
masiado alta, y bajo tales circunstancias una gran pérdi  
15 da de carga a través de la boquilla puede contribuir a la  
formación de tales fragmentos de cáscara. Cuando la tempe  
ratura de la salmuera a granular es un poco demasiado ba  
ja, a menudo hará que los gránulos tomen forma de peque  
ñas varillas, o malformaciones similares.

Respecto a la tecnología de granulación en ge  
20 neral, se hace referencia a, por ejemplo, "Nitrogen", N<sup>o</sup>  
60, julio/agosto 1969, páginas 29-33.

Cuando se preparan gránulos según la invención,  
la pérdida de material (polvo) es muy pequeña. El aire de  
25 refrigeración de la cámara de granulación pasa a un ciclón  
que recoge este material fino, Normalmente, esta pérdida  
constituirá menos del 0,5% en peso del producto granula  
do. Además, este material tipo polvo puede ser utilizado,  
por ejemplo, como material de germen para el procedimien  
30 to de granulación, y en este caso es devuelto en su tota

30



lidad al procedimiento.

5 c) La operación de secado, contrariamente a la operación de granulación, es una operación bien conocida en la preparación de cloruro de magnesio para electrolisis. Los gránulos obtenidos según la invención pueden ser secados por métodos que son básicamente conocidos, incluyendo ciertos métodos que son a menudo preferidos, tales como secado en lecho fluidizado y secado en cuba.

10 Cuando se seca en horno de cuba, se prefiere usar gránulos de un tamaño mayor que aproximadamente 4 mm y al menos mayor que 3 mm, dado que la pérdida de carga a través del horno, usando velocidades de gas adecuadas, se aproximará a un nivel inaceptablemente alto cuando se usan gránulos de un tamaño de aproximadamente 3 mm y menos.

15 Los gránulos de tamaño de aproximadamente 3 mm no son, en realidad, particularmente bien adecuados para ninguno de los dos métodos de secado antes mencionados, secado en lecho fluidizado y secado en cuba. Sin embargo, se ha hallado que es posible preparar gránulos de cloruro de magnesio hidratado que tienen tamaños adecuados para  
20 secado en cuba, por ejemplo gránulos de 4 a 6 mm. Análogamente, se ha hallado que también es posible producir gránulos de tamaños bastante uniformes, que se prestan excelentemente a secado en lecho fluidizado, tal como gránulos de 0,5 a 2 mm.

25 Como es bien sabido, los cloruros de magnesio hidratados pueden ser deshidratados hasta aproximadamente 2 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ , en un gas inerte, sin hidrólisis sustancial ni desprendimiento de HCl. Por gases inertes se quiere decir aquí gases que no reaccionan química-

30

30 NOV



mente con cloruro de magnesio a la temperatura existente. Normalmente se usa aire; sin embargo, también se pueden emplear, por ejemplo, ciertos gases de combustión. Se ha hallado que los gránulos producidos según la invención se prestan excelentemente a ser deshidratados al dihidrato, efectúandose esta deshidratación sin ninguna hidrólisis sustancial del  $MgCl_2$ .

En el caso de secado en horno de cuba, se prefiere deshidratar con aire hasta un grado de hidratación algo mayor que 2, por ejemplo de 2,3 a 2,5 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ . Un secado mayor en esta etapa puede producir la hidrólisis parcial del hidrato, y, además, puede tener lugar una sinterización indeseada en la porción superior de la cuba, a no ser que el hidrato añadido a esta tenga una humedad excepcionalmente baja, por ejemplo que contenga menos de 4 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ .

En el procedimiento de deshidratación el lecho fluido se prefiere deshidratar con aire, hasta un grado de hidratación de aproximadamente 2 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ . Cuando se prepara cloruro de magnesio anhidro, el número de etapas usando HCl gaseoso puede ser reducido entonces a un mínimo. En la deshidratación con HCl gaseoso puede ser posible, según los requisitos en cuanto a contenido de  $MgO$  y  $H_2O$ , trabajar usando solo dos etapas de lecho fluidizado, aunque normalmente se requerirán tres etapas o más, si se desea un producto sustancialmente anhidro que contenga menos de 0,2% de  $MgO$ .

En lo que sigue se presentarán ejemplos que ilustran el procedimiento de la invención. Con este fin, los ejemplos se presentan en forma de tabla.

25.11.70

- 16 -

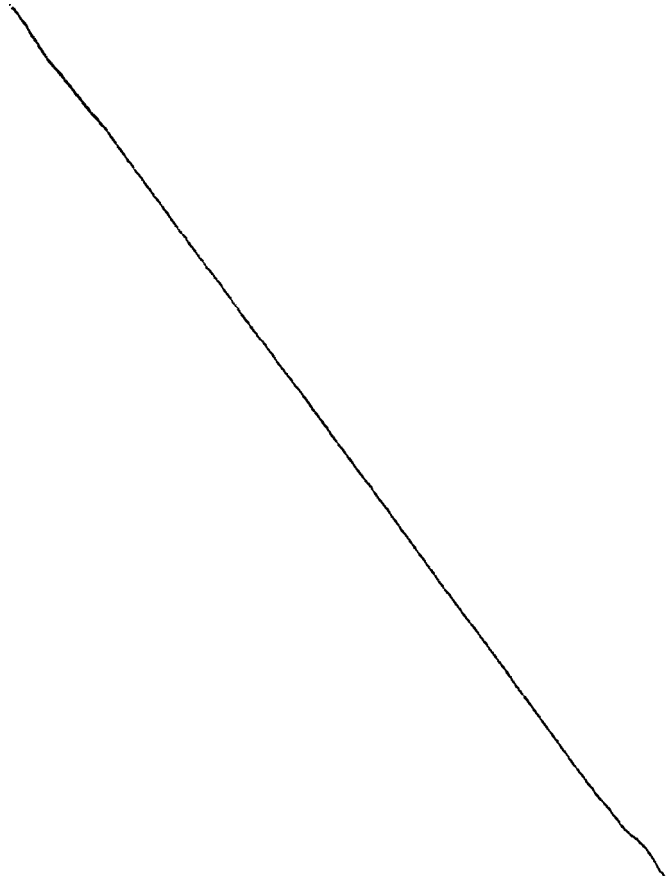
38 4984

30 N



5 La tabla 1 muestra datos relativos a la preparación de gránulos de 4 a 6 mm, es decir, gránulos relativamente grandes. La tabla 2 muestra datos relativos a la deshidratación de estos gránulos en un horno de cuba. La tabla 3 muestra datos relativos a la preparación de gránulos pequeños, y la tabla 4 se refiere a la deshidratación de estos gránulos en un lecho fluidizado.

10 El análisis del contenido de oxígeno e hidrógeno en el producto y en las materias primas se da como tanto por ciento de MgO y tanto por ciento de H<sub>2</sub>O, respectivamente, entendiéndose aquí que se refieren a oxígeno combinado total e hidrógeno combinado total, respectivamente.



38 4 9 8 4



30

Tabla 1

Preparación de gránulos de hidratos de cloruro de magnesio en una torre de granulación

Ensayo nº	Temperatura de pulverización, °C #	Presión de pulverización, Hg #	Diámetro de agujero del tamiz, mm	Altura de caída, m	Relación molar H <sub>2</sub> O/MgCl <sub>2</sub>	Tamaño de gránulos mm
1	183	100	1,2	25	4,3	1,5 - 3
2	141	200	1,2	25	4,9	2 - 3
3	130	200	1,2	25	5,1	3 - 4
4	124	280	1,2	25	5,5	2 - 3
5	118	110	2,5	25	5,7	4 - 6
6	118	10	4,0	25	5,9	4 - 6

# La "temperatura de pulverización" es la temperatura de la salmuera inmediatamente antes de ser pulverizada.

## La "presión de pulverización" es la pérdida de carga a través de la placa de tamiz.

El gas de refrigeración, en todos los ensayos, fue aire a temperatura ambiente.

384984

384984

POOR QUALITY

Tabla

Preparación de gránulos grandes de hidratos de cloruro de magnesio en una

Ensayo nº	Temperatura de pulverización, °C №	Presión de pulverización, mm Hg №№	Diámetro de agujero del tamiz, mm	Altura de m
1	183	100	1,2	25
2	141	200	1,2	25
3	130	200	1,2	25
4	124	280	1,2	25
5	118	110	2,5	25
6	118	10	4,0	25

№ La "temperatura de pulverización" es la temperatura de la salmuera inme

№№ La "presión de pulverización" es la pérdida de carga a través de la pla

El gas de refrigeración, en todos los ensayos, fué aire a temperatura a

384984



de cloruro de magnesio en una torre de granulación

Diámetro de agujero del tamiz, mm	Altura de caída, m	Relación molar $H_2O/MgCl_2$	Tamaño de gránulos mm
1,2	25	4,3	1,5 - 3
1,2	25	4,9	2 - 3
1,2	25	5,1	3 - 4
1,2	25	5,5	2 - 3
2,5	25	5,7	4 - 6
4,0	25	5,9	4 - 6

temperatura de la salmuera inmediatamente antes de ser pulverizada.

liad de carga a través de la placa de tamiz.

asayos, fué aire a temperatura ambiente.

384984



Tabla 2

Deshidratación en horno de cuba de granulos preparados según la tabla 1

Ensayo	Material de partida (granulos), % H <sub>2</sub> O	Deshidratación con aire			Deshidratación con HCl gas			Tras deshidratación con HCl H <sub>2</sub> O %	Tras deshidratación con HCl H <sub>2</sub> O %				
		kg aire por granulación inferior, gC	Temperatura de granulación superior, gC	Tiempo de tratamiento, min	kmol gas por k-mol MgCl <sub>2</sub>	Temperatura de granulación inferior, gC	Tiempo de tratamiento, min			H <sub>2</sub> O %			
1	0,14	5000	152	110	350	2,0	0,50	35	320	155	280	0,0	0,18
2	0,06	5500	136	100	315	2,8	0,50	50	290	135	320	0,2	0,21
3	0,05	5500	136	100	315	2,8	0,18	50	290	135	320	0,4	0,18
4	0,06	5500	138	100	345	2,4	0,90	40	310	135	270	0,0	0,19
5	0,06	6000	138	95	720	2,5	0,50	40	310	135	380	0,2	0,14
6	0,02	6000	138	95	720	2,4	0,94	40	310	135	360	0,2	0,21

H<sub>2</sub>O/MgCl<sub>2</sub> (en la séptima columna) significa moles de H<sub>2</sub>O por mol de MgCl<sub>2</sub>

POOR QUALITY

584984

584984

Deshidratación en horno de cuba de gránulos preparados según la

Ensayo nº	Material de partida (gránulos), % MgO	Deshidratación con aire			Tiempo de tratamien to, min	Tras tra tamiento c aire	
		kg aire por kmol MgCl <sub>2</sub>	Temperatura de granulación infe- rior, °C	supe- rior, °C		H <sub>2</sub> O/ MgCl <sub>2</sub>	M
1	0,14	5000	152	110	350	2,0	0,
2	0,06	5500	136	100	315	2,8	0,
3	0,05	5500	136	100	315	2,8	0,
4	0,06	5500	138	100	345	2,4	0,
5	0,06	6000	138	95	720	2,5	0,
6	0,02	6000	138	95	720	2,4	0,

H<sub>2</sub>O/MgCl<sub>2</sub> (en la séptima columna) significa moles de H<sub>2</sub>O por mol de MgCl<sub>2</sub>

504984



gránulos preparados según la tabla 1

con aire		Tras trata		Deshidratación con HCl gas			Tras deshi		
Temperatura de operación, °C	Tiempo de tratamiento, min	H <sub>2</sub> O/MgCl <sub>2</sub>	MgO %	Kmoles gas por mol MgCl <sub>2</sub>	Temperatura de granulación inferior, °C	superior, °C	Tiempo de tratamiento, min	H <sub>2</sub> O %	MgO %
110	350	2,0	0,50	35	320	155	280	0,0	0,18
100	315	2,8	0,50	50	290	135	320	0,2	0,21
100	315	2,8	0,18	50	290	135	320	0,4	0,18
100	345	2,4	0,90	40	310	135	270	0,0	0,19
95	720	2,5	0,50	40	310	135	380	0,2	0,14
95	720	2,4	0,94	40	310	135	360	0,2	0,21

moles de H<sub>2</sub>O por mol de MgCl<sub>2</sub>

384984

POOR QUALITY



Tabla 3

Preparación de gránulos pequeños de cloruro de magnesio hidratado

Ensayo nº	Tempera- tura de pulveriza- ción, °C	Presión de Pulveriza- ción, mm Hg	Diámetro de boqui- lla mm	Aire de desinte- gración m³/hora	Capacidad de la bo- quilla, kg/hora	Altura de caída, m	Relación Mo- lar H <sub>2</sub> O/MgCl <sub>2</sub>	Distribución de tamaños
7	192	ca. 220	3,8	51	250	7	4,0	1,0 -2,0 mm: 7,2% 0,5 -1,0 " : 39,3" 0,2 -0,5 " : 45,0" 0,125-0,2 " : 7,8" 0,063-0,125 " : 0,7"
		(Tipo de boquilla: "Chorro total" SS10)						
8	192	ca. 500	3,2	50	275	7	4,5	1,0 -2,0 mm: 9,7% 0,5 -1,0 " : 38,6" 0,2 -0,5 " : 41,2" 0,125-0,2 " : 7,9" 0,063-0,125 " : 2,6"
		(Tipo de boquilla: "Chorro total" SS10)						
9	195	ca. 500	3,2	45	275	7	4,6	1,0 -2,0 mm: 7,9% 0,5 -1,0 " : 56,2" 0,2 -0,5 " : 34,3" 0,125-0,2 " : 1,6" 0,063-0,125 " : 0,0"
		(Tipo de boquilla: "Chorro total" SS10)						
10	194	ca. 500	5,3	18	375	15	4,5	1,0 -2,0 mm: 35,6% 0,5 -1,0 " : 50,9" 0,2 -0,5 " : 12,6" 0,125-0,2 " : 0,6" 0,063-0,125 " : 0,1"
		(Tipo de boquilla: "Cono hueco" SS15)						
11	195	ca. 500	5,3	18	375	15	4,6	1,0 -2,0 mm: 30,8% 0,5 -1,0 " : 43,0" 0,2 -0,5 " : 23,0" 0,125-0,2 " : 2,7" 0,063-0,125 " : 0,5"
		(Tipo de boquilla: "Cono hueco" SS15)						

384984

384984

Tabla

Preparación de gránulos pequeños de cloruro de magnesio hidratado

Ensayo nº	Temperatura de pulverización, °C	Presión de Pulverización, Hg	Diámetro de boquilla mm	Aire de desintegración m <sup>3</sup> N/hora	Capacidad de la boquilla, kg/hora	Altura d caída, m
7	192	ca. 220	3,8	51	250	7
						(Tipo de boquilla: "Chorro total" SS10)
8	192	ca. 500	3,2	50	275	7
						(Tipo de boquilla: "Chorro total" SS10)
9	195	ca. 500	3,2	45	275	7
						(Tipo de boquilla: "Chorro total" SS10)
10	194	ca. 500	5,3	18	375	15
						(Tipo de boquilla: "Cono hueco" SS15)
11	195	ca. 500	5,3	18	375	15
						(Tipo de boquilla: "Cono hueco" SS15)

384984



de magnesio hidratado

Aire de desintegración m <sup>3</sup> N/hora	Capacidad de la boquilla, kg/hora	Altura de caída, m	Relación Molar H <sub>2</sub> O/MgCl <sub>2</sub>	Distribución de tamaños
51 SS10)	250	7	4,0	1,0 -2,0 mm: 7,2% 0,5 -1,0 " : 39,3" 0,2 -0,5 " : 45,0% 0,125-0,2 " : 7,8" 0,063-0,125 " : 0,7"
50 SS10)	275	7	4,5	1,0 -2,0 mm: 9,7% 0,5 -1,0 " : 38,6" 0,2 -0,5 " : 41,2" 0,125-0,2 " : 7,9" 0,063-0,125 " : 2,6"
45 SS10)	275	7	4,6	1,0 -2,0 mm: 7,9% 0,5 -1,0 " : 56,2" 0,2 -0,5 " : 34,3" 0,125-0,2 " : 1,6" 0,063-0,125 " : 0,0"
18 SS15)	375	15	4,5	1,0 -2,0 mm: 35,6% 0,5 -1,0 " : 50,9" 0,2 -0,5 " : 12,6" 0,125-0,2 " : 0,6" 0,063-0,125 " : 0,1"
18 SS15)	375	15	4,6	1,0 -2,0 mm: 30,8% 0,5 -1,0 " : 43,0" 0,2 -0,5 " : 23,0" 0,125-0,2 " : 2,7" 0,063-0,125 " : 0,5"

384984



Tabla 4

Deshidratación con aire, en lecho fluidizado de granulos preparados según la tabla 3

Ensayo nº	Placa de lecho (rejilla)		Aire de secado		Aire de secado		Material de par- tida		Producto		
	Diámetro de agujer os mm	Area de agujeros %	L/D	V	f	Tempera- tura de entrada ºC	Tempera- tura de sa- lida, ºC	Moles H <sub>2</sub> O por mol de H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Moles H <sub>2</sub> O por mol de H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
7	2,0	4,15	2,25	0,61	11,1	470	165	4,0	0,12	2,0	0,98
8	2,0	4,0	2,0	0,94	16,7	270	145	4,5	0,24	2,1	0,94
9	4,76	4,0	2,0	0,91	16,7	450	155	4,6	0,23	2,1	0,90
10	2,0	4,0	2,0	0,91	16,7	300	155	4,5	0,28	2,0	1,10
11	4,76	6,0	2,0	0,91	16,7	400	155	4,6	0,20	2,1	1,04

En el término L/D, L representa la altura crítica del lecho, y D el diámetro de la zona de fluidización

V representa la velocidad del aire (m<sup>2</sup>N/m<sup>2</sup> seg), según se calcula para la cámara de fluidización vacía

f = L/velocidad mínima para la fluidización

El tiempo medio de residencia de las partículas (tiempo de deshidratación) en todos estos ensayos fue de 0,3 a 0,6 horas

384984

384984

Tabla

Deshidratación con aire, en lecho fluidizado de gránulos preparados

Ensayo nº	Placa de lecho (rejilla)		L/D	Aire de secado		Aire (Temperatura de entrada) °C
	Diametro de agujeros mm	Area de agujeros %		V	f	
7	2,0	4,15	2,25	0,61	11,1	470
8	2,0	4,0	2,0	0,94	16,7	270
9	4,76	4,0	2,0	0,91	16,7	450
10	2,0	4,0	2,0	0,91	16,7	300
11	4,76	6,0	2,0	0,91	16,7	400

En el término L/D, L representa la altura crítica del lecho, y D el diámetro

V representa la velocidad del aire ( $m^2N/m^2 \text{ seg}$ ), según se calcula para la

$f = L/\text{velocidad mínima para la fluidización}$

El tiempo medio de residencia de las partículas (tiempo de deshidratación)

384984



izado de gránulos preparados según la tabla 3

Aire de secado		Aire de secado		Material de partida		Producto	
<u>v</u>	<u>f</u>	Temperatura de entrada °C	Temperatura de salida, °C	Moles H <sub>2</sub> O por mol <sup>2</sup> de MgCl <sub>2</sub>	MgO	Moles H <sub>2</sub> O por mol <sup>2</sup> de MgCl <sub>2</sub>	MgO
0,61	11,1	470	165	4,0	0,12	2,0	0,98
0,94	16,7	270	145	4,5	0,24	2,1	0,94
0,91	16,7	450	155	4,6	0,23	2,1	0,90
0,91	16,7	300	155	4,5	0,28	2,0	1,10
0,91	16,7	400	155	4,6	0,20	2,1	1,04

ítica del lecho, y D el diámetro de la zona de fluidización

eg), según se calcula para la cámara de fluidización vacía

las (tiempo de deshidratación) en todos estos ensayos fué de 0,3 a 0,6 horas

384984



Los gránulos secados con aire según se indica en la tabla 4 fueron deshidratados más con HCl gaseoso, en lecho fluidizado cuyas dimensiones y características pueden verse en la tabla 4, produciendo cloruro de magnesio sustancialmente anhidro. Se usaron tres lechos fluidizados en serie, uno encima de otro, ascendiendo el HCl gaseoso a través de los lechos fluidizados, en contracorriente con los gránulos a deshidratar. Las temperaturas de los tres lechos fluidizados fueron 330, 250 y 180°C, respectivamente. El caudal de gas (V) fué 0,5 m<sup>3</sup>N/m<sup>2</sup>/seg.

Resultado:

El producto casi completamente deshidratado consistía en gránulos mecánicamente fuertes, resistentes a la abrasión, con sustancialmente la misma distribución de tamaños de grano que el material de partida (tabla 3). El análisis mostró un contenido de humedad que era por término medio menos de 0,4% de H<sub>2</sub>O, y un contenido de óxido que era por término medio menor de 0,2% de MgO. La pérdida en forma de polvo en el ciclón fué menos de 2%.

En todos los ejemplos antes descritos que comprenden deshidratación con HCl gaseoso se dispuso de un HCl gaseoso sustancialmente puro, que tenía un contenido de humedad del 0,5% en peso. Sin embargo, el HCl gaseoso bien pudiera contener gases inertes, ya que estos últimos no afectan al equilibrio que determina la calidad del producto en la deshidratación de cloruro de magnesio hidratado. Según los requisitos reales respecto al contenido de MgO y H<sub>2</sub>O en el producto, el contenido de humedad en el HCl gaseoso puede ser algo mayor que el 0,5% antes indicado.

Esta solicitud que corresponde a la presentada



en Noruega, el 29 de octubre de 1969, bajo el número 4293/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi tente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

### REIVINDICACIONES

10 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:

15 1.- Procedimiento para preparar cloruro de magnesio adecuado para la producción electrolítica de magnesio a partir de una masa fundida, caracterizado porque un cloruro de magnesio hidratado fundido que tiene un contenido de humedad correspondiente a de aproximadamente 3,8 a 20 aproximadamente 6,2 moles de H<sub>2</sub>O por mol de MgCl<sub>2</sub> es convertido en gránulos, por pulverización del fundido desde una centrífuga o desde una placa de tamiz u otros medios de pulverización, lo que se llama granulación, de manera que se formen gotitas que son convertidas en granos esféricos solidificados, llamados gránulos, por enfriamiento en un medio de refrigeración gaseoso o líquido, tras lo 25 cual los granos o pepitas obtenidos son deshidratados hasta el cloruro de magnesio de baja humedad deseado, o bien, si se desea, hasta cloruro de magnesio sustancialmente anhidro.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

25.11.70

384984

30 NOV



5 racterizado porque un cloruro de magnesio hidratado, que tiene un contenido de humedad correspondiente a de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 5,8 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ , es convertido en gránulos por el procedimiento de la reivindicación 1.

10 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por preparar gránulos o pepitas de un tamaño de grano comprendido entre 0,15 y 3 mm, preferiblemente entre 0,5 y 2 mm, partiendo de un cloruro de magnesio hidratado que tiene un contenido de humedad correspondiente a de 4,0 a 4,7 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ .

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque los gránulos o pepitas obtenidos son deshidratados en un lecho fluidizado.

20 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por preparar gránulos o pepitas de un tamaño de grano comprendido entre 2 y 6 mm preferiblemente entre 4 y 6 mm, partiendo de un cloruro de magnesio hidratado que tiene un contenido de humedad correspondiente a de 4,8 a 5,8 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ .

25 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura del cloruro de magnesio hidratado fundido a convertir en gránulos o pepitas es ajustada de manera que solo esté ligeramente por encima de la temperatura de solidificación incipiente.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque cuando se parte de un cloruro de magne-

30 NOV. 1970



5           sio hidratado fundido que contiene aproximadamente 4 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ , el hidrato es pulverizado a una temperatura de aproximadamente  $190^{\circ}C$  en una torre de granulaci3n, en contracorriente con un gas de refrigeraci3n, tal como aire a temperatura ambiente, como medio de refrigeraci3n.

10           8.- Procedimiento seg3n cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4 y 6 y 7, caracterizado por que los gr3nulos o pepitas obtenidos son secados en lechos fluidizado, con aire u otro gas f3cilmente disponible, tal como gases de combusti3n adecuados, para producir cloruro de magnesio que contiene aproximadamente 2 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ .

15           9.- Procedimiento seg3n cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se deshidrata el producto granulado hasta cloruro de magnesio sustancialmente anhidro, en dos etapas, deshidratando en la primera etapa con aire u otro gas f3cilmente disponible, tal como gases de combusti3n adecuados, para obtener un producto granulado que tiene un contenido de humedad correspondiente a aproximadamente 2 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ , y completando la deshidrataci3n en la segunda etapa, usando HCl gaseoso.

25           10.- Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 9, caracterizado porque la deshidrataci3n, en dicha primera etapa, se lleva a cabo en un lecho fluidizado de una sola etapa, y que la deshidrataci3n con HCl de dicha segunda etapa se lleva a cabo en un lecho fluidizado de tres etapas.

30           11.- Procedimiento seg3n las reivindicaciones 1

25.11.70

- 25 -

384984

30 NOV



y 5, caracterizado porque los gránulos o pepitas obtenidos dentro del intervalo de 2 a 8 mm, preferiblemente 4 a 6 mm son deshidratados por secado en cuba.

5 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque los gránulos o pepitas obtenidos son deshidratados con aire, u otro gas adecuado fácilmente disponible, hasta un contenido de humedad correspondiente a de aproximadamente 2 a aproximadamente 2,5 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ .

10 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado por deshidratar el producto granulado, para producir cloruro de magnesio sustancialmente anhidro, en dos etapas, deshidratando en la primera etapa con aire u otro gas adecuado fácilmente disponible, para  
15 obtener un producto granulado que tiene un contenido de humedad correspondiente a aproximadamente 2,3 moles de  $H_2O$  por mol de  $MgCl_2$ , y completando la deshidratación en la segunda etapa usando HCl gaseoso.

20 14.- Procedimiento para preparar cloruro de magnesio.

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

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

25

Madrid,

30 NOV. 1970

P.A.

Alberto de la Higuera  
Por Poder.

384984

26.11.70

LJM.