

12 J



P.- 57.647

15800

42

Int. Cl.

Colf

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de VEITSCHER MAGNESITWERKE-ACTIEN-GESELLSCHAFT

entidad austriaca

establecida en Schuberttring 10-12, A-1010 Viena,
Austria

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE OXIDO DE
MAGNESIO, EN ESPECIAL EN FORMA ACTIVA"
(Clase Internacional Colf)

6.6.74

- 1 -



La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de óxido de magnesio, en especial en forma activa, a partir de una suspensión acuosa de hidróxido de magnesio.

5 Para la preparación de óxido de magnesio activado a partir de hidróxido de magnesio es conocido, de la memoria de la patente de los Estados Unidos 2234367, llevar primeramente a la forma de polvo seco, de preferencia con empleo de un secador por pulverización adecuado, a un hidróxido de magnesio de consistencia pastosa, que contiene agua y que se obtiene como torta de filtración, que puede ser liberado ampliamente de impurezas de cloruros por lavado con agua y filtración subsiguiente, y después transformar el polvo seco en óxido de magnesio
10 activado por un tratamiento térmico a temperaturas de como mínimo 400°C aproximadamente, para lo cual se recomendaba la introducción del hidróxido de magnesio en un horno tubular rotatorio calentado desde fuera. Para el óxido de magnesio obtenido se indica un grado de actividad
15 expresado por un índice de yodo superior a 60.
20

De la memoria de la patente de los Estados Unidos 2 219 726 es conocido asimismo un procedimiento para la preparación de magnesia activada por expulsión del agua desde hidróxido de magnesio en una corriente caliente de aire o de gas, siendo conducido el material de par-
25



tida a través de un horno tubular rotatorio en contracorriente con gases calientes de combustión y debiéndose alcanzar el grado deseado de actividad, por regulación de la temperatura, en un lugar seleccionado del horno.

5 Como material de partida en forma de una torta de filtración o de un lodo, se puede emplear hidróxido de magnesio recientemente precipitado o hidróxido de magnesio que había sido obtenido por hidratación de óxido de magnesio.

10 Estos procedimientos que trabajan con horno tubular rotatorio tienen el inconveniente de que el material está expuesto durante un tiempo relativamente largo a la temperatura elevada, lo que puede dar lugar a sobrecalentamientos locales, por ejemplo por radiación, y por consiguiente a una pérdida de actividad. Por lo tanto la magnesia obtenida de este modo tiene diferencias
15 en cuanto al grado de actividad, tanto entre sus partículas individuales como también entre la superficie y el interior de una partícula.

20 Para evitar la actividad irregular se recomienda en la memoria de la patente de los Estados Unidos 2 606 816 que un hidróxido de magnesio, cuyo contenido de cloruro había sido reducido por lavado y que después había sido secado y desmenuzado, en forma de una masa suelta, capaz de fluir libremente, sea puesto en contacto
25 con una corriente caliente de aire seco o de otro gas no



inflammable de volumen considerable, de preferencia en isocorriente, en un horno tubular rotatorio calentado desde fuera. Esto tiene el inconveniente de que hay que calentar un volumen considerable de gas y además
5 hay que prever un calentamiento externo del tubo rotatorio.

De la memoria de la patente de la Gran Bretaña 591.941 es sabido descomponer hidróxido de magnesio, en forma seca, para formar óxido de magnesio ac
10 tivo, en una cámara de reacción calentada desde dentro o desde fuera, de preferencia en un tubo rotatorio. En el caso de una cámara de reacción calentada desde dentro se puede introducir el material de partida seco en la cá
15 mara de reacción en forma de un chorro, mediante un gas, actuando este gas no sólo como vehículo, sino que también por su propia combustión proporciona el calor necesario. En este caso es indispensablemente necesario que el material de partida se encuentre en una granulación fina, con tamaño uniforme de granos, lo que exige un des
20 menuzamiento regulado con exactitud. Puesto que este pro
cedimiento trabaja con temperaturas altas, de 800 - 1100°C, el material debe estar expuesto a esta temperatura sólo durante un período de tiempo corto, lo que es difícil de cumplir.

25 Los hornos tubulares rotatorios tienen ade



más el inconveniente de que se trata de aparatos en movimiento, que necesitan una propulsión y que tienen partes sometidas a fuerte desgaste. Lo mismo ocurre con hornos de solera rotatoria, que son conocidos también para la descomposición térmica de suspensiones de hidróxido de magnesio. En el caso de calentamiento desde dentro es de temer una reacción del óxido de magnesio formado con los gases de combustión, en especial con CO_2 y SO_3 , lo que conduce a una reducción de la actividad. Estas reacciones son favorecidas aún más por los tiempos de permanencia, relativamente largos en la mayoría de los casos, del producto de los gases de combustión. En el caso del calentamiento desde fuera, la mala transmisión de calor es desventajosa. Sobre todo en el caso de hornos alimentados con material de partida seco, existe además el problema de efectuar el despolvado.

También es conocido (memoria de la patente de la Gran Bretaña 793 700), incorporar por rociado cloruro de magnesio en solución acuosa o en forma fundida en una cámara de reacción, y allí descomponerlo térmicamente para formar cloruro de hidrógeno gaseoso y óxido de magnesio por gases calientes en presencia de vapor de agua. Sin embargo, el óxido de magnesio preparado de esta forma tiene sólo un grado de actividad muy pequeño; se pueden lograr sólo valores de actividad correspondien



tes a una superficie específica según BET, no superior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

5 La invención se ha establecido la misión de evitar los inconvenientes mencionados y de proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de óxido de magnesio a partir de una suspensión acuosa de hidróxido de magnesio, mediante secado por pulverización y subsiguiente descomposición térmica. Para ello, la invención se caracteriza porque la suspensión acuosa de hidróxido de magnesio se introduce por rociado en un horno de reacción inmóvil, en cuyo interior reina una temperatura de como mínimo 350°C , porque la deshidratación y la descomposición del hidróxido de magnesio se llevan a cabo en una sola etapa intercambiándose mutuamente, porque 10 el óxido de magnesio formado se recoge y se evacúan los gases de escape formados. 15

La incorporación por rociado de la suspensión acuosa en forma de gotitas, con formación de una niebla de rociado, asegura una reacción rápida y un tiempo de permanencia corto en la zona caliente del horno, con lo que se pueden lograr actividades elevadas. Por 20 modificación de la temperatura de funcionamiento del horno se pueden ajustar fácilmente determinados valores de actividad. Pueden lograrse actividades correspondientes a una superficie específica según BET de aproximadamente 25



100 a 180 m²/g y superiores. La pérdida por calcina-
ción del producto final, que fundamentalmente es atri-
buible a hidróxido de magnesio no descompuesto, se en-
cuentra en este caso en el intervalo de 2 a 15% en pe-
5 so o de 5 a 10 % en peso. (Los valores según BET coin-
ciden aproximadamente en valores numéricos con los ín-
dices de yodo; en el caso de actividades más altas, los
índices BET son algo mayores que los correspondientes
índices de yodo).

10 En este caso, el horno de reacción pue-
de ser de construcción muy sencilla, aproximadamente en
forma de una cámara cilíndrica con una parte cónica aco-
plada por abajo. Puesto que, a diferencia de los hornos
rotatorios conocidos, no contiene ninguna parte en movi-
15 miento, es sencillito y de funcionamiento seguro. Además,
este horno es más barato que un horno tubular rotatorio,
o que una combinación de secador por pulverización y hor-
no tubular rotatorio o que un horno de solera rotatorio.

20 Es ventajoso que la suspensión se intro-
duzca en el horno desde arriba. El horno puede ser ca-
lentado por uno o más quemadores dispuestos radial o tan-
gencialmente. La evacuación de los gases de escape del
horno se realiza convenientemente por encima de la zona
en la que se introduce por rociado la suspensión de hi-
25 dróxido de magnesio. Además es ventajoso que la niebla



12 JUN. 1974

de rociado de la suspensión de hidróxido de magnesio sea conducida, al menos en parte, a contracorriente con relación a los gases de combustión de los quemadores.

5 Para la preparación de óxido de magnesio activo con superficies específicas superiores a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, según BET, es conveniente que la temperatura en la zona de reacción del horno sea de 400 a 700°C. Si hay que preparar óxido de magnesio con actividad más baja y con una pérdida por calcinación menor, se
10 ajusta la temperatura en la zona de reacción del horno a más de 700°C.

 Ventajosamente se trabaja con rendimientos de 0,1 a 4,5 , de preferencia de 0,34 a 2,25 kg de MgO por hora y m^3 de volumen del horno.

15 Según otra forma de realización del procedimiento según la invención, el óxido de magnesio o el hidróxido de magnesio arrastrados con los gases de escape se separan y pueden ser introducidos de nuevo en el horno de reacción. Para la separación puede servir un lavador por vía húmeda, que está conectado a
20 continuación del horno de reacción. El MgO y el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ arrastrados se separan del líquido turbio obtenido en el lavador por vía húmeda y se alimentan de nuevo al horno. Los componentes arrastrados pueden ser separados
25 también ventajosamente por medio de un separador



5 por vía seca, por ejemplo, un filtro de manguera o un
filtro electrostático y se agregan a la corriente de
producto principal. En este caso los gases de escape
pueden ser enfriados y simultáneamente se puede obte-
ner eventualmente con ayuda de un cambiador de calor,
agua caliente, la cual puede ser empleada para la prepa-
ración de la suspensión de hidróxido de magnesio.

10 Como material de partida para el proce-
dimiento según la invención se puede emplear un óxido
de magnesio parcialmente purificado, que puede ser pre-
parado según el procedimiento descrito en la DOS 2 107
844. Tal óxido de magnesio contiene aún ciertos restos
de compuestos de calcio y de cloruros, así como eventual-
mente sulfatos. En tal caso este material puede ser
15 hidratado con agua para formar $Mg(OH)_2$, disolviéndose
una gran parte de las impurezas mencionadas. Por una
filtración subsiguiente, la suspensión puede ser libe-
rada ampliamente de estas impurezas. Especialmente es
importante la reducción del contenido de cloro, puesto
20 que un contenido de cloro demasiado alto impide la con-
secución de actividades elevadas. El contenido de Cl^-
del hidróxido de magnesio debe ser inferior a 0,6 % en
peso, de preferencia inferior a 0,4 % en peso. La sus-
pensión de hidróxido de magnesio purificado obtenida,
25 se somete después al procedimiento según la invención,



en todo caso después de nueva adición de agua.

En el dibujo está representado esquemáticamente un ejemplo de una instalación para la realización del procedimiento según la invención. En un recipiente con mecanismo de agitación 1, con medios auxiliares de agitación 2 se introducen óxido de magnesio, a través de una conducción de aportación 3, y agua a unos 70°C, a través de una conducción de aportación 4, y se agitan conjuntamente. De este modo se hidrata el MgO a Mg(OH)₂, y el calor de reacción que queda libre calienta el contenido del recipiente a aproximadamente 90°C. Después de un tiempo de agitación de dos horas la hidratación está terminada, y se ha disuelto la mayor parte de las impurezas del hidróxido de magnesio, que consisten en compuestos de calcio, cloruros y sulfatos. Por apertura de la válvula 5 la suspensión de Mg(OH)₂ se introduce mediante una bomba 6 en un filtro de tambor en vacío 7 y allí se filtra. Durante la filtración se lava con agua caliente a unos 70°C, que puede ser tomada de un depósito 8. El producto filtrado transparente con las impurezas disueltas se retira por 9.

La torta de filtración de Mg(OH)₂ se transporta, por medio de una cinta transportadora 10, a otro recipiente de agitación 11 y allí, con adición de agua, que es añadida a través de una conducción 12, se lleva a



una consistencia apta para ser bombeada. La suspensión de $Mg(OH)_2$ obtenida se almacena luego en un depósito 13 con agitación.

Desde el depósito 13, la suspensión de $Mg(OH)_2$ se introduce mediante una bomba 14 en el horno de tostación con rociado 15, a través de las toberas de rociado 16. En este horno con intercambio m \acute{u} tuo, primero se evapora el agua de la suspensión y después el $Mg(OH)_2$ seco se descompone en $ox\acute{i}$ do de magnesio y vapor de agua. El horno 15 es calentado por quemadores 17, que en el presente ejemplo est \acute{a} n dispuestos tangencialmente. Los gases de escape del horno 15 se introducen primero a trav \acute{e} s de una conducci \acute{o} n 18 en un cicl \acute{o} n 19, donde se separa una parte de las part \acute{i} culas de MgO de $Mg(OH)_2$ arrastradas, que son alimentadas de nuevo al horno 15 a trav \acute{e} s de una conducci \acute{o} n 20. Los gases de escape as \acute{i} purificados previamente se conducen luego a trav \acute{e} s de una conducci \acute{o} n 21 a un lavador por v \acute{i} a h \acute{u} mida 22, que es regado con agua a trav \acute{e} s de una conducci \acute{o} n 23. En este lavador por v \acute{i} a h \acute{u} mida se eliminan las porciones restantes de MgO y $Mg(OH)_2$ desde los gases de escape, que luego son evacuados mediante un ventilador 24 a la chimenea 25.

El l \acute{i} quido turbio procedente del lavador por v \acute{i} a h \acute{u} mida 22, se introduce de nuevo desde

12 JU



arriba, por medio de la bomba 16 y a través de una
conducción 27, en el lavador por vía húmeda 22, para
reforzar su circuito de agua. En este caso el líquido
5 turbio se conduce a través de un cambiador de calor
28 dispuesto en la conducción 27, donde calienta agua
de nueva aportación que entra por 29, y al mismo tiem
po se enfría por su lado. El agua de nueva aportación
calentada se introduce en el depósito 8, de donde pue-
de ser retirada para la hidratación en el recipiente
10 con mecanismo de agitación 1 y para el lavado del re-
siduo de filtración en el filtro de tambor en vacío 7.
Cuando el líquido turbio se ha enriquecido con óxido
de magnesio y con hidróxido de magnesio, se deriva del
circuito por 20 y se conduce a un depósito 31. Desde
15 éste se introduce en el filtro de tambor en vacío 7
y allí se filtra, agregándose sus porciones de MgO y
de Mg(OH)₂ a la corriente principal de producto para
la posterior alimentación al horno de reacción 15.
En lugar del lavador por vía húmeda 22 se podría em-
20 plear también para la separación de óxido de magnesio
y del hidróxido de magnesio arrastrados un separador
por vía seca, por ejemplo, un filtro de manguera o un
filtro electrostático.

El producto de MgO puro activado resul-
25 ta en la salida 32 del horno 15. Se enfría en un tor-



nillo sin fin de refrigeración (no representado) y se introduce en un puesto colector 34, por ejemplo, mediante un equipo de transporte 33 hecho funcionar neumáticamente. Este puesto colector puede ser un silo o un
5 dispositivo de ensacado, donde el producto MgO se envasa en sacos.

Ejemplos de realización:

10 En el recipiente con mecanismo de agitación 1 se agitaron durante 2 horas 4000 kg de óxido de magnesio con la composición.

15	Ca (como CaO)	3,41 % en peso
	Cl ⁻	4,91 % en peso
	SO ₄ ⁻⁻⁻	1,06 % en peso
	Superficie específica (según BET)	5 m ² /g

20 con 40 m³ de agua a 62°C. En este tiempo la temperatura de la suspensión subió a 77°C. La suspensión de Mg(OH)₂ resultante se filtró a través del filtro de tambor en vacío 7 y se lavó con agua a 62°C. La torta de filtración se introdujo en el recipiente de agi-
25 tación 11 y el producto filtrado se desechó. En el



recipiente de agitación 11 la torta de filtración se diluyó por adición de agua para formar una suspensión con un contenido de 317 g de $Mg(OH)_2$ /litro correspondientes a 219 g de MgO /litro. Después de un almacenamiento intermedio en el depósito 13, esta suspensión se introdujo a través de una tobera de rociado 16 en el horno de tostación con rociado 15, en una cantidad de 750 litros/hora. Este horno fue calentado por medio de cuatro quemadores 17 dispuestos tangencialmente, de forma tal que se midió en el plano de los quemadores $565^{\circ}C$, en la parte superior del horno $510^{\circ}C$ y en la conducción 18 hacia el ciclón 19 $460^{\circ}C$. El volumen libre del espacio del horno era de $445 m^3$.

En estas condiciones se retiró por la salida 32 del horno 15 un óxido de magnesio activo con

	Ca (como CaO)	0,59 % en peso
	Cl^-	0,41 % en peso
	SO_4^{--}	0,71 % en peso
20	Pérdida por calcinación	9,30 = en peso
	Superficie específica	
	(según BET)	$160 m^2/g$

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Austria, con fecha 1 de Junio de 1.973, bajo el número A 4825/73, se acoge a los beneficios del



12 JUN

Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento para la preparación de óxido de magnesio, en especial en forma activa, a partir de una suspensión acuosa de hidróxido de magnesio mediante secado por pulverización, seguido de descomposición térmica, caracterizado porque la suspensión acuosa de hidróxido de magnesio se introduce por rociado en un

20

horno de reacción inmóvil, en cuyo interior reina una temperatura de como mínimo 350°C, la deshidratación y la descomposición del hidróxido de magnesio se realizan en una

25

sóla etapa intercambiándose mutuamente, el óxido de magnesio formado se recoge y se evacúan los gases de escape



12 JUN 1954

formados.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la suspensión se introduce por rociado en el horno, desde arriba.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque el horno es calentado por uno o varios quemadores dispuestos radial lo tan gencialmente.

10 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la retirada de los gases de escape del horno se realiza por encima de la zona en la que es incorporada por rociado la suspensión de hidróxido de magnesio.

15 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª ó 4ª, caracterizado porque la niebla de rociado de la suspensión de hidróxido de magnesio se conduce, al menos en parte, en contracorriente con los gases de combustión.

20 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque se trabaja con rendimientos de 0,1 a 4,5, de preferencia de 0,34 a 2,25 kg de MgO por hora y m³ de volumen del horno.

25 7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque se introduce por pulverización en el horno de reacción una suspen-



sión con un contenido de Cl^- del hidróxido de magnesio inferior a 0,6 % en peso, de preferencia inferior a 0,4 % en peso.

5 8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 7ª para la preparación de óxido de magnesio activo con superficies específicas superiores a 100 m^2/g según BET, caracterizado porque la temperatura en la zona de reacción del horno es de 400 a 700°C.

10 9ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 7ª, para la preparación de óxido de magnesio con menor actividad y con una pérdida por calcinación más baja, caracterizado porque la temperatura en la zona de reacción del horno es mayor de 700°C.

15 10ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque el óxido de magnesio o el hidróxido de magnesio arrastrados con los gases de escape se separan por medio de un lavador por vía húmeda o de un separador por vía seca, y pueden ser conducidos de nuevo al horno de reacción.

20 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque los gases de escape se enfrían y simultáneamente, de modo eventual con ayuda de un cambiador de calor, se obtiene agua caliente, que puede ser empleada para la preparación de la suspensión de hidróxido de magnesio.

25



12ª.- Procedimiento para la preparación de óxido de magnesio, en especial en forma activa.

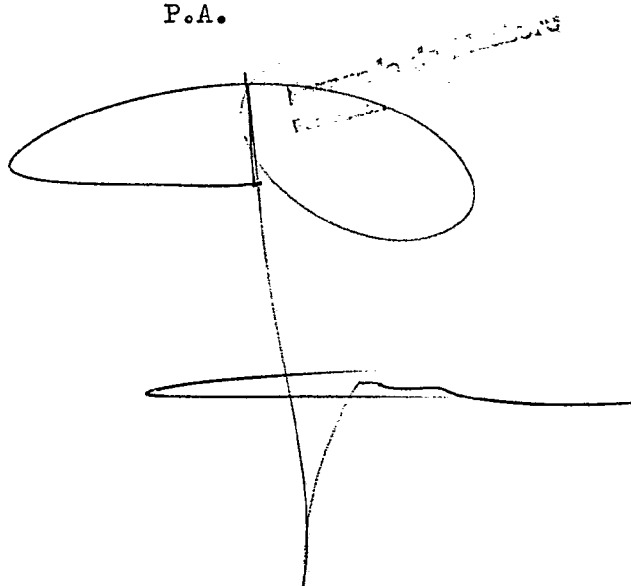
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

12 JUN. 1974

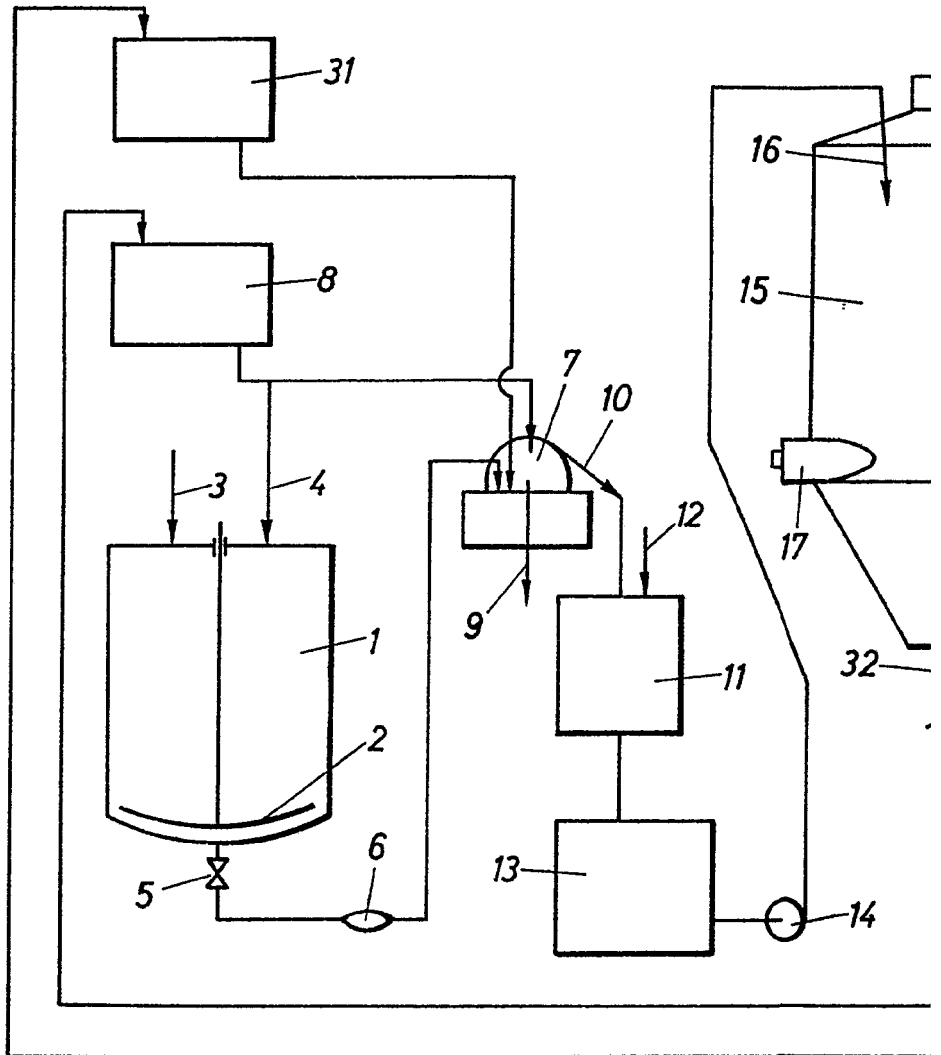
P.A.



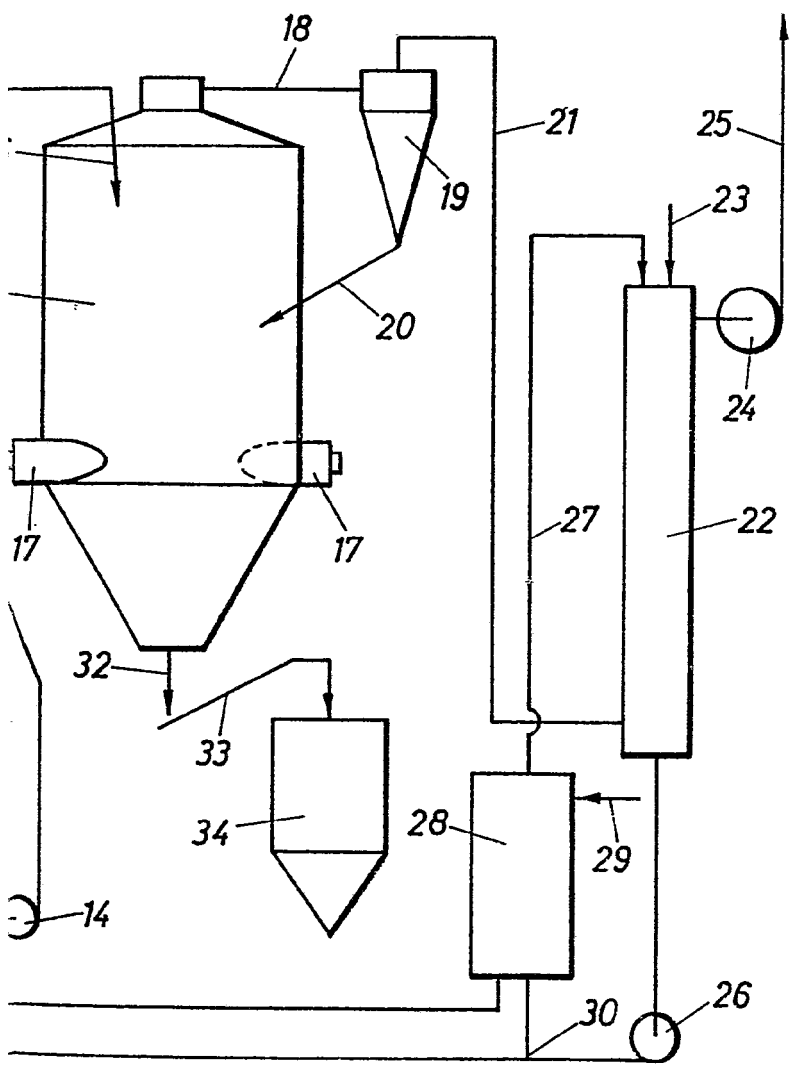
6.6.74

JGM/.

- 18 -



19
1937



Fernando de Elizaburu
Por Poder.