NORGE

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 123130

Int. Cl. C 01 f 5/34 Kl. 12m-5/34

Patentsøknad nr. 4740/69 Inngitt 1.XII 1969
Løpedag -
Søknaden alment tilgjengelig fra 2.VI 1971
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 4.X 1971
Prioritet begjært fra: -

The Dow Chemical Company, (a Corporation of Delaware),
929 East Main Street, Midland, Mich., USA.

Oppfinner: Andrew Hessler Larson, 1224 17th Street , Golden, Jefferson, Colo., USA.

Fullmektig: Cand.mag. Johan H.Gørbitz.

Fremgangsmåte for fremstilling av vannfritt magnesiumklorid.

Denne oppfinnelse angår en forbedret fremgangsmåte for fremstilling av vannfritt magnesiumklorid og angår spesielt en fremgangsmåte for å fjerne de siste to molekyler hydratvann fra magnesiumklorid uten å hydrolysere en vesentlig mengde av magnesiumkloridet til magnesiumoksyd.

Vannfritt magnesiumklorid er et meget ønsket industriprodukt, og mange fremgangsmåter er derfor foreslått for å fjerne hydratvannet. Ingen av de hittil utviklede fremgangsmåter har imidlertid vært fullstendig tilfredsstillende, ettersom disse fremgangsmåter er alt for kostbare, anvender indirekte varmevekslingsmetoder for oppvarmning av magnesiumkloridet, eller slike fremgangsmåter fører til samtidig dannelse av be-

tydelige mengder magnesiumoksyd eller magnesiumoksyklorid som gjør magnesiumkloridet uønsket for mange formål.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte for fremstilling av vannfritt magnesiumklorid fra hydratisert magnesiumklorid, f.eks. inneholdende to mol eller mindre vann pr. mol magnesiumklorid, ved oppvarmning ved en temperatur i området fra 350 til 525°C i en tid som er tilstrekkelig til ialt vesentlig å fjerne hydratvannet fra magnesiumkloridet. Fremgangsmåten karakteriseres ved at oppvarmningen frembringes ved å bringe magnesiumkloridet i direkte kontakt med varme gasser dannet ved forbrenningen av et hydrokarbon i overskudd av luft, og til hvilke varme gasser er satt HCl for å gi et volumforhold varme gasser:HCl på fra 1:1 til 30:1 og et volumforhold HCl:H_2O på minst 4:1.

Magnesiumklorid forekommer vanligvis i krystallinsk form bundet til ca. 6 vannmolekyler ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Som kjent vil vanlige dehydratiseringsmetoder effektivt føre til fjernelse av ca. 4 vannmolekyler uten uønskede bireaksjoner så som dannelse av magnesiumoksyd eller magnesiumoksyklorid. Selv om $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ derfor kan anvendes som utgangsmateriale ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen for fremstilling av vannfritt $MgCl_2$, foretrekkes vanligvis å anvende kjente termiske prosesser for fremstilling av $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ eller $MgCl_2 \cdot H_2O$ og å anvende dihydratet eller monohydratet av magnesiumklorid som utgangsmateriale ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

Selv om partikkelstørrelsen av det hydratiserte magnesiumklorid som anvendes i henhold til fremgangsmåten, ikke er kritisk for fremgangsmåtens utførelse, er det ønskelig å anvende forholdsvis små partikler, for eksempel fra ca. 4 til 20 mesh (0,84 - 4,76 mm), istedenfor større partikler eller meget fine pulvere.

For å fremstille vannfritt magnesiumklorid i henhold til foreliggende fremgangsmåte er det funnet nødvendig å bringe det hydratiserte magnesiumklorid i kontakt med en gassformig blanding inneholdende HCl ved en temperatur mellom ca. 350 og ca. 525°C, fortrinnsvis mellom ca. 425 og 475°C. Temperaturer under ca. 350°C krever uønsket lang tid for å oppnå fjernelse av hydratvannet fra magnesiumkloridet, og temperaturer over ca. 525°C fører til dannelse av uønsket store mengder magnesiumoksyd og/eller magnesiumoksyklorid selv når store mengder HCl anvendes i gassfasen.

Ved utførelse av fremgangsmåten i henhold til opp-

finnelsen foretrekkes å forbrenne et hydrokarbon i overskudd av luft, sette gassformig HCl til de dannede forbrenningsprodukter og føre den varme gassformige blanding inneholdende HCl i kontakt med det hydratiserte magnesiumklorid. På denne måte blir magnesiumkloridet som skal omdannes, oppvarmet til reaksjonstemperaturen og holdes ved denne temperatur ved hjelp av varm forbrenningsgass mens dehydratiseringen finner sted. Temperaturen i reaksjonssonen reguleres derved lett ved å regulere hydrokarbon-forbrenningen, og denne metode fjerner ethvert behov for utvendig oppvarmning.

Overskudd av luft anvendes i forbrenningssonen som bæremiddel for den dannede varme og som et middel for temperaturregulering. Dette overskudd av luft blandet med vanndampen dannet ved forbrenningsreaksjonen, vil, blandet i de angitte mengdeforhold med gassformig HCl, medføre fordeler ved dehydratiseringsreaksjonen, og tilstedeværelsen av nitrogen og andre forbrenningsprodukter fra forbrenningsreaktoren, dvs. CO og CO_2, har ingen skadevirkning. Anvendelsen av en gassformig blanding av HCl og luft med de varme forbrenningsgasser fra hydrokarbon-forbrenningen vil derfor, ved å bli bragt i kontakt med hydratisert magnesiumklorid innenfor det angitte temperaturområde, tilveiebringe en uventet effektiv metode for dehydratisering av slikt magnesiumklorid til vannfri form.

Under dehydratiseringsreaksjonen anvendes et volumforhold mellom luft og HCl på fra ca. 1:1 til ca. 30:1. Forhold mellom luft og HCl på over 30:1 krever meget lenger reaksjons- eller behandlingstid for å fjerne hydratvannet fra magnesiumkloridet. Forhold på mindre enn 1:1 krever større mengder HCl, og temperaturreguleringen av de varme gasser er vanskelig.

Volumforholdet mellom HCl og vanndamp i gassblandingen som anvendes under reaksjonen, er minst 4:1. Ved volumforhold for HCl:vann på mindre enn 4:1 blir reaksjonstiden meget lenger, og omdannelsen av magnesiumklorid til magnesiumoksyd og magnesiumoksyklorid øker kraftig.

En skjematisk illustrasjon av en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er vist på figuren, hvor et hydrokarbon så som en naturgass eller fyringsolje føres inn gjennom ledning 12 til et forbrenningskammer 10 hvor den blandes med luft som føres inn gjennom ledning 11, og forbrennes for å danne

varme forbrenningsgasser. De således dannede forbrenningsgasser passerer fra forbrenningskammeret 10 gjennom ledning 13 hvor de blandes med gassformig HCl som innføres gjennom ledning 14, og blandingen av forbrenningsgasser og HCl passerer inn i dehydratiseringsreaktoren 15. Hydratisert magnesiumklorid kan settes til dehydratiseringsreaktoren 15 enten som en enkel sats som dehydratiseres ved en satsvis prosess og utskiftes efter dehydratisering, eller hydratisert magnesiumklorid kan innføres kontinuerlig til et bevegende eller fluidisert lag og fjernes kontinuerlig fra dette som vist på figuren. De varme gasser sammen med det ytterligere hydratvann fra magnesiumkloridet passerer fra reaktoren gjennom ledning 16 og inn i kjøleren 18 hvor vannet og HCl kondenseres, og de gjenværende gasser utluftes gjennom ledning 17. Kondensert vann og HCl føres derefter gjennom ledning 19 til en separator 20 hvor vannet fjernes gjennom ledning 22, og HCl resirkuleres gjennom ledning 21 til bruk påny i dehydratiseringstrinnet.

Selv om kontakttiden varierer noe alt efter temperaturen, gassenes strømningshastighet, konstruksjonen av dehydratiseringsreaktoren, magnesiumkloridets partikkelstørrelse og effektiviteten av kontakten mellom magnesiumkloridet og de varme gasser, er en kontakttid på mellom 5 og 30 minutter funnet å være vanligvis tilstrekkelig.

Det følgende eksempel skal tjene til å illustrere oppfinnelsen ytterligere.

Eksempel

For å illustrere oppfinnelsen ble en rekke forsøk utført i henhold til den generelle metode.

I en Vycor dehydratiseringsreaktor ble anbragt 10 g $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ på en perforert Vycor-plate. Det hydratiserte magnesiumklorid hadde en partikkelstørrelse på -6 til +14 mesh (1,41-3,36 mm) og hadde en analyse i vektprosent som følger: 65,8 % $MgCl_2$, 1,6 % MgO, 1,5 % andre metallsalter og 31,1 % H_2O. En blanding av gasser som svarer til gassene erholdt ved forbrenningen av metan med luft, ble blandet med gassformig HCl, oppvarmet og ført gjennom laget av $MgCl_2$ for å fluidisere laget og å bringe det opp til den ønskede temperatur. Ved slutten av reaksjonstiden ble magnesiumklorid-produktet avkjølt og analysert ved å oppløse det i et overskudd av saltsyre og tilbake-titrere med NaOH for å bestemme den totale alkalitet. Alkaliteten beregnes og uttrykkes som vektprosent MgO. Resultatene av disse forsøk er vist i den følgende tabell.

TABELL

Forsøk nr.	Temp. °C av inngående gass	Reaksjonstid (min.	Gassvolum målt ved 21°C: Varme gasser ml/min	HCl ml/min	H_2O ml/min	Volumforhold HCl/H_2O	Volumforhold Luft/HCl	Lineær gasshastighet cm/sek.	% MgO
1	392	10	16.400	1680	330	5,1	9,8	76,8	1,78
2	394	20	16.400	1680	330	5,1	9,8	76,8	1,24
3	452	10	16.400	1700	340	5,1	9,6	83,4	1,33
4	452	15	16.400	1750	340	5,1	9,4	83,4	1,14
5	452	20	16.400	1750	340	5,1	9,4	83,4	0,97
6	502	10	15.300	1750	300	5,8	8,7	84,1	1,27
7	500	10	15.300	1750	300	5,8	8,7	83,4	1,32
Sammenligningsforsøk									
A	393	10	18.100	0	330	0		76,8	29,8
B	448	10	17.600	540	390	1,4	32,6	83,2	6,95
C	556	10	14.200	1470	320	4,6	9,6	82,9	9,76
D	442	10	18.100	300	360	0,83	60,4	90,6	18,90
E	456	10	17.300 (Argon)	0	0	0/0	-	78,2	16,93

123130

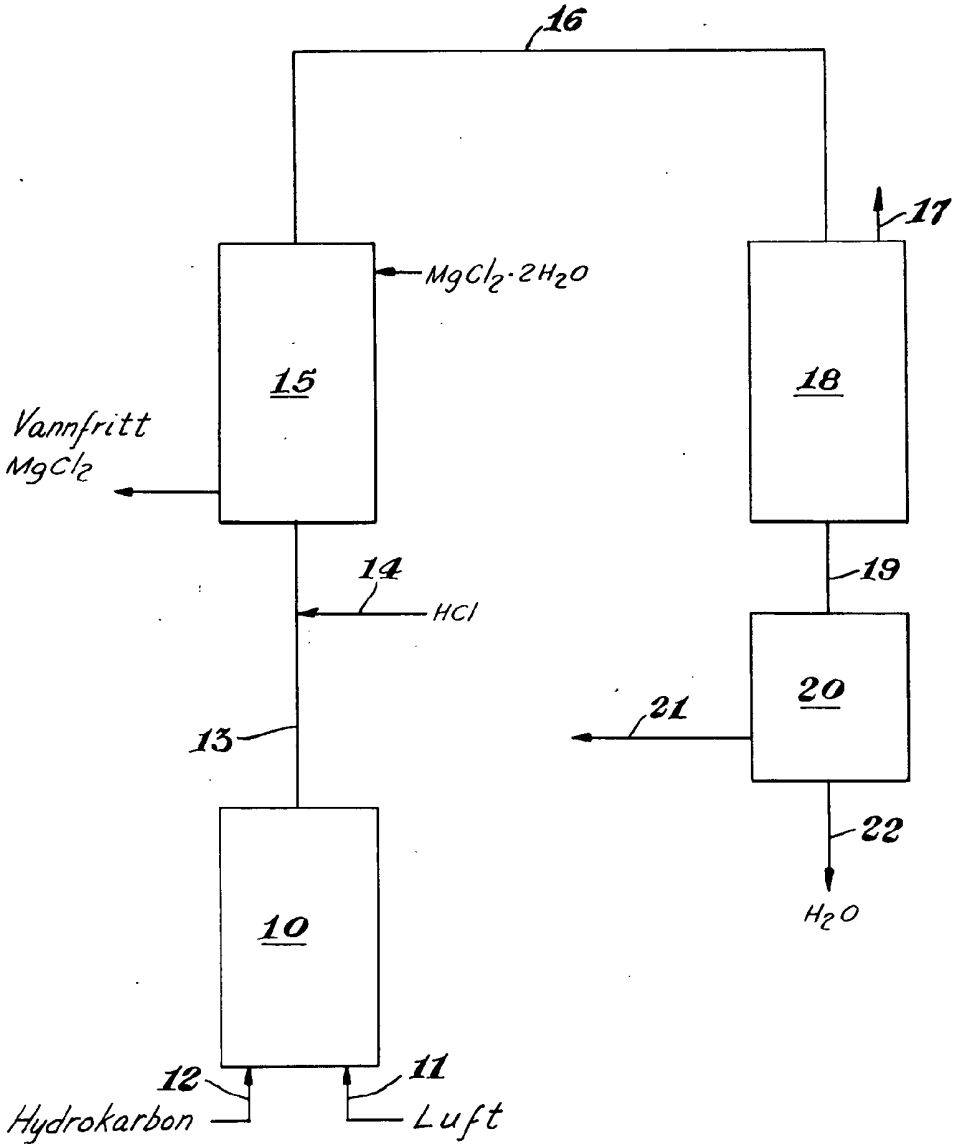
P A T E N T K R A V :

1. Fremgangsmåte for fremstilling av vannfritt magnesiumklorid fra hydratisert magnesiumklorid, f.eks. inneholdende to mol eller mindre vann pr. mol magnesiumklorid, ved oppvarmning ved en temperatur i området fra 350 til 525°C i en tid som er tilstrekkelig til ialt vesentlig å fjerne hydratvannet fra magnesiumkloridet, k a r a k t e r i s e r t ved at oppvarmningen frembringes ved å bringe magnesiumkloridet i direkte kontakt med varme gasser dannet ved forbrenningen av et hydrokarbon i overskudd av luft, og til hvilke varme gasser er satt HCl for å gi et volumforhold varme gasser : HCl på fra 1:1 til 30:1 og et volumforhold HCl:H_2O på minst 4:1.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en temperatur i området fra 425 til 475°C.

Anførte publikasjoner: -

123130


16
17
$MgCl_2 \cdot 2H_2O$
15
18
Vannfritt
$MgCl_2$
14
HCl
19
20
21
13
22
H_2O
10
12
11
Hydrokarbon
Luft