

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

293 993

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. :⁷

C 01 F 5/34

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1996-1220**
(22) Přihlášeno: **28.10.1994**
(30) Právo přednosti: **28.10.1993 AU 1993/2065**
(40) Zveřejněno: **12.03.1997**
(Věstník č. 03/1997)
(47) Uděleno: **13.07.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **15.09.2004**
(Věstník č. 9/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/AU1994/000662**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1995/011859**

(73) Majitel patentu:

COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND
INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION,
Parkville, AU
AUSTRALIAN MAGNESIUM CORPORATION PTY
LTD, Toowong, AU

(72) Původce:

Sheehan Gregory John, Chapel Hill, AU
Wong Fook Sin, Jindalee, AU
Hourn Michael Matthew, Carindale, AU
Kodama Manabu, Kamiube, JP
Jenkins David Hughes, Ormond, AU

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273, Praha 4,
14021

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu
hořečnatého**

(57) Anotace:

Způsob spočívá v tom, že se a) vytvoří alkoholový roztok chloridu hořečnatého, přičemž alkohol je mísitelný s vodou, b) alkoholový roztok se dehydratuje pomocí destilace nebo membránové separace, c) vytvoří se sraženina chloridu hexaaminhořečnatého odděleným přiváděním dehydratovaného alkoholového roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku do reakční nádoby, která obsahuje nevodný roztok amoniaku v alkoholu, který má obsah amoniaku větší než 7 % hmotn., d) sraženina se oddělí, e) promyje promývacím rozpouštědlem a f) zahřeje za vzniku bezvodého chloridu hořečnatého.

CZ 293993 B6

Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatéhoOblast techniky

5

Tento vynález se týká způsobu výroby v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého a čistého chloridu hořečnatého.

10

Dosavadní stav techniky

15

V podstatě čistý kovový hořčík se elektrolyticky vyrábí z chloridu hořečnatého za vývoje plyn-ného chloru. Avšak jestliže se jako náplň do elektrolytických cel použije hydratovaný chlorid hořečnatý, účinnost cely během krátké časové periody významně klesá, tak jak se tvoří oxidy hořčíku, které korodují elektrody a tvoří kal, který se musí periodicky z cely odstraňovat. Náplň z chloridu hořečnatého obsahuje běžně také nečistoty, jako jsou uhlovodíky, bor a soli jiných kovů, které také v podstatě snižují účinnost elektrolytické cely. Proto se požaduje výroba v podstatě čistého bezvodého chloridu hořečnatého, který je vhodný pro elektrolytickou výrobu kovového hořčíku.

20

25

V závislosti na teplotě obsahuje chlorid hořečnatý izolovaný z vodných roztoků různé množství molekul krystalové vody. Hydratované formy chloridu hořečnatého se mohou dehydratovat na určitou úroveň zahříváním. Ale hydratovaný chlorid hořečnatý má sklon tát ve své vlastní krystalové vodě a tvořit stavený, částečně dehydratovaný produkt, který se dále velmi obtížně zahříváním dehydratuje. Dále není možné úplně dehydratovat chlorid hořečnatý zahříváním na vzduchu, protože chlorid hořečnatý, který obsahuje méně než dvě molekuly krystalové vody, podléhá hydrolytickému rozkladu za vývoje chlorovodíku snadněji než dehydrataci.

30

Alternativní přístupy si proto kladou za cíl výrobu bezvodého chloridu hořečnatého.

35

Bezvodý chlorid hořečnatý se vyrábí přímou chlorací hořčíku a sušením plyným chloro-vodíkem. Tento způsob tvorby jasně není vhodný pro výrobu bezvodého chloridu hořečnatého pro výrobu kovového hořčíku. Další způsob přípravy využívá tvorby pelet z hydratovaného chloridu hořečnatého, které se umístí do kolony, kde se všech stop vody zbavují pomocí horkého chlorovodíku. Tento způsob se neosvědčil jako velmi účinný, na konci procesu jsou zde obvykle přítomny hydratované formy chloridu hořečnatého, které při následném použití tvoří nechtěné oxidy hořčíku. Dále tento způsob vyžaduje použití velkých množství plyného chlorovodíku, které s sebou přináší mnoho problémů se skladováním a použitím.

40

45

Dalším alternativním přístupem k výrobě bezvodého chloridu hořečnatého je tvorba roztoku hydratovaného chloridu v rozpouštědle, odstranění vody z roztoku, tvorba komplexu chloridu hořečnatého reakcí v nevodném roztoku se srážecím činidlem a zahřátí komplexu chloridu hořečnatého, aby se uvolnil bezvodý chlorid hořečnatý. Množství variací tohoto základního přístupu je během let popsáno v patentové literatuře, běžnou charakteristikou těchto variací je použití amoniaku jako srážecího činidla. Tyto způsoby, jako je výše popsáno, se nazývají amoniakační způsoby. S amoniakačními způsoby se spojují různé problémy a přihlašovatelé si nejsou vědomi, že by se bezvodý chlorid hořečnatý někdy vyráběl amoniakačním způsobem.

50

55

Žádaným komplexem chloridu hořečnatého, který je zahříván, aby v amoniakačním způsobu uvolňoval bezvodý chlorid hořečnatý, je chlorid hexaaminhořečnatý ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$). Tam, kde se používá ethylenglykol jako rozpouštědlo pro tvorbu roztoku hydratovaného chloridu hořečnatého, vynálezci zjistili, že se během amoniakačního procesu tvoří glykolátové sloučeniny chloridu hořečnatého vedle nebo místo chloridu hexaaminhořečnatého. Glykoláty chloridu hořečnatého zahrnují triglykolát chloridu hořečnatého ($\text{MgCl}_2 \cdot 3(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$) a diglykolát chloridu diaminohořečnatého ($\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}) \cdot 2\text{NH}_3$). Vynálezci identifikovali charakteristiky

spekter X-Ray difrakce (XRD) a infračervených spekter s Fourierovou transformací (FTIR) pro glykolátové sloučeniny chloridu hořečnatého, podle kterých se takové sloučeniny identifikují. Detaily jsou popsány v tabulkách 1–4. Glykolátové sloučeniny chloridu hořečnatého jsou v amoniakačním způsobu nežádoucí, protože se tvrdí, že se zahříváním rozkládají a tvoří sloučeniny, které obsahují kyslík a které kontaminují požadovaný produkt – bezvodý chlorid hořečnatý. Zavedením sloučenin, které obsahují kyslík do produktu, který je plnivem do elektrolytických cel pro výrobu kovového hořčíku, se snižuje životnost uhlíkových anod, které se v takových celách běžně používají a také účinnost cely.

US patent 2 381 995, který byl registrován v roce 1942 pro společnost M.W. Kellog, popisuje amoniakační způsob s použitím izoamylalkoholu jako rozpouštědla, které se používá pro tvorbu roztoku hydratovaného chloridu hořečnatého a amoniak se použil jako srážecí činidlo. Jako komplex chloridu hořečnatého, který se zahřívá kvůli uvolnění bezvodého chloridu hořečnatého, byl chlorid hexaaminhořečnatý. US patent 2 381 995 popisuje také důkladné promíchání bezvodého roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku před jejich uvedením do chladiče, kde se sráží chlorid hexaaminhořečnatý.

US patent 3 966 888, který byl registrován v roce 1975 pro společnost Nalco Chemical, také popisuje amoniakační způsob. US patent 3 966 888 tvrdí, že US patent 2 381 995:

spoléhá na rozpustnost hydratovaného chloridu hořečnatého v monohydroxy nasyceném alifatickém alkoholu. Tento roztok se pak zahřívá po dobu dostačující k odstranění vody. Údajný bezvodý roztok je smíchán s amoniakem, aby se srazil amonný komplex chloridu hořečnatého, který se potom oddělí od alkoholu a působením tepla se odstraní amoniak z komplexu.

Problémy, které se objevily při skutečném použití technik z US patentu 2 381 995 snadno ukazují odborníkovi v oboru, že tuto metodu není možné převést do velkého výrobního měřítka.

V prvním příkladě, kdy se alkoholový roztok hydratovaného chloridu hořečnatého zahřívá, aby se z něj odstranila voda, je nemožné odstranit vodu při bodu varu použitého alkoholu. Což zejména platí, je-li použitým alkoholem pro rozpuštění hydratovaného chloridu hořečnatého izoamylalkohol. Chlorid hořečnatý tak není úplně dehydratován. Když se údajně bezvodý chlorid hořečnatý sráží z alkoholu amoniakem, jak je uváděno v US patentu 2 381 995, vytvoří se hustá, vosku podobná sraženina, která obsahuje velké množství alkoholu. Hustota a vosku podobný charakter sraženiny vysvětluje, proč nemůže být v provozním zařízení oddělována sraženina od v ní obsaženého alkoholu. Proto je nemožné použít v dalším procesu, při uvolňování amoniaku, tuto sraženinu bez značných ztrát rozpouštědla.

US patent 3 966 888 nárokuje způsob přípravy bezvodého chloridu hořečnatého z hydrátu chloridu hořečnatého, který zahrnuje tyto kroky:

A) rozpuštění hydrátu chloridu hořečnatého v ethylenglykolu, aby se vytvořil ethylenglykolový roztok hydrátu chloridu hořečnatého,

B) zahřátí ethylenglykolového roztoku hydrátu chloridu hořečnatého na teplotu a dobu dostačnou, aby se z něj odstranila veškerá voda a připravil se bezvodý ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého,

C) reakce bezvodého ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého s amoniakem, aby se vytvořil amonný komplex chloridu hořečnatého, který je nerozpustný v ethylenglykolu, teplota ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého je v rozmezí od -15 do 50 °C,

D) oddělení amonného komplexu chloridu hořečnatého od ethylenglykolu,

E) promytí amonného komplexu chloridu hořečnatého polárním rozpouštědlem, které má nižší bod varu než ethylenglykol, aby se odstranil ethylenglykol zachycený v amonném komplexu chloridu hořečnatého,

- 5 F) zahřátí amonného komplexu chloridu hořečnatého na dobu a teplotu dostatečnou k odstranění amoniaku, a tudíž k vytvoření bezvodého chloridu hořečnatého, a pak

G) získání bezvodého chloridu hořečnatého, který obsahuje méně než 0,8 % hmotn. oxidu hořečnatého.“

10

US patent 3 966 888 také nárokuje výše zmíněný způsob, ve kterém je ve vztahu ke kroku C) blíže specifikováno:

- 15 a) bezvodý ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého se chladí na teplotu od -15 do $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a reaguje s nejméně 6 moly amoniaku podle množství chloridu hořečnatého v ethylenglykolu,
b) bezvodý ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého se chladí na teplotu od 0 do $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ještě před přidávkou amoniaku.

V popisu kroku C) US patent 3 966 888 říká, že:

20

bezvodý ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého se pak chladí na -15 až $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a s výhodou na 0 až $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. V tomto bodě roztok reaguje s bezvodým amoniakem, nejméně s 6 moly, s výhodou s nejméně 9 moly amoniaku na mol chloridu hořečnatého, který je přítomen v ethylenglykolovém roztoku. Přípravek amoniaku je relativně rychlý, ačkoli v laboratorní přípravě v malém měřítku by se amoniak měl přidávat během 1 až 2 hodin.

25

Zjistilo se, že ochlazením ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého na teplotu, kdy je amoniak v roztoku více rozpustný, se sraženina netvoří, dokud se nepřidá nejméně 6 molů amoniaku. Pak až se většina amoniaku přidá do glykolu, začne vypadávat bílá, jemně zrnitá sraženina, která je bezvodým amonným komplexem chloridu hořečnatého.“

30

Ve vysvětlení kroku C) US patent 3 966 888 říká, že bezvodý ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého se ochladí na $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ a do vychlazeného roztoku se přidá 9 mol bezvodého amoniaku během 1 hodiny, sraženina se začne tvořit po půl hodině přidávání amoniaku.

35

US patent 3 966 888 také popisuje výhody bezvodého ethylenglykolového roztoku, který obsahuje 8–12 % hmotn. chloridu hořečnatého.

- 40 Článek nazvaný „Nový ekonomický způsob přípravy bezvodého chloridu hořečnatého“ od Dr. Ronalda J. Allaina ze společnosti Nalco Chemical (dále se nazývá jako Allainův článek) byl publikován v roce 1980 a diskutuje amoniakační způsob, který je založený na citaci US patentu 3 966 888. Ve vztahu ke kroku C) US patentu 3 966 888 Allainův článek říká, aby se oddělil chlorid hořečnatý od bezvodého chloridu hořečnatého v ethylenglykolovém roztoku, probublává se skrz roztok plynný bezvodý amoniak. Amoniak se okamžitě rozpouští, nejprve nasytí ethylenglykol a pak se tvoří sraženina chloridu hexaaminhořečnatého. Článek specifikuje, že nejběžněji se provádí amoniakace v jednoduchém míchaném tanku s příívodem amoniaku za mírně zvýšeného tlaku než je atmosférický. Reakce je okamžitá, žádný amoniak neuniká z odvodušňovacího otvoru, za podmínek, že se chladicí voda použije k odvedení hlavní části uvolněného tepla. Článek dále uvádí, že v praxi je možné reaktor nechat zahřát až na $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pak ochladit během reakce na konečnou teplotu $15\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Podle toho je výklad z Allainova článku v základě tentýž jako krok C) z US patentu 3 966 888, kde se ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého umístí v nádobě a pak reaguje s amoniakem, který se do nádoby následně přidává. Jeden rozdíl mezi Allainovým článkem a US patentem 3 966 888 je a to, že Allainův článek popisuje chlazení reaktoru ze $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $15\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ během přidávání amoniaku, kdežto US patent 3 966 888 požaduje

50

teplotu ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého v rozmezí -15 až $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ještě před
přídavkem bezvodého amoniaku.

Vynálezci se pokusili vyrobit bezvodý chlorid hořečnatý podle popisu z US patentu 3 966 888
a Allainova článku s detaily, které jsou poskytnuty ve srovnávacím příkladu. Nakonec bezvodý
ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého byl připraven podle US patentu 3 966 888.
Roztok, který obsahoval 10 % hmotn. chloridu hořečnatého, se ochladil na $15\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$, pak se
pokusně přidávalo k ochlazenému 6–9 mol bezvodého amoniaku. Avšak zjistilo se, že ochlazený
roztok je tak viskózní, než aby dovozoval požadovaný vstřík a disperzi bezvodého amoniaku.
Vynálezci zjistili, že obtíže, které vznikaly kvůli viskozitě ochlazeného roztoku se zmírnily jestli-
že teplota bezvodého ethylenglykolového roztoku byla $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ před přidáním amoniaku a výtěžek
sraženiny vzrůstal, jestliže se teplota během přidávání amoniaku snižovala na $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Výsledná
sraženina neobsahovala jen požadovaný chlorid hexaaminohořečnatý, ale i významné množství
nechtěných glykolátových sloučenin chloridu hořečnatého. Proto se předpokládá, že není možné
popisy z US patentu 3 966 888 a Allainova článku použít pro komerční výrobu bezvodého
chloridu hořečnatého.

Podstata vynálezu

V prvním hledisku tento vynález zahrnuje způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu
hořečnatého z hydratovaného chloridu hořečnatého rozpuštěním hydrátu chloridu hořečnatého
v alkoholu, dehydratováním a zaváděním amoniaku do tohoto roztoku, vytvořením sraženiny
obsahující chlorid hexaaminohořečnatý, a oddělením a zahříváním sraženiny, přičemž podstata
vynálezu spočívá v tom, že:

- (a) vytvoří se alkoholový roztok chloridu hořečnatého smísením hydratovaného chloridu hořeč-
natého s alkoholem, který je mísitelný s vodou,
- (b) alkoholový roztok chloridu hořečnatého se dehydratuje pomocí destilace nebo membránové
separace, aby se vytvořil dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého,
- (c) vytvoří se sraženina, která obsahuje chlorid hexaaminohořečnatý odděleným přiváděním de-
hydratovaného alkoholového roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku do reakční nádoby, která
obsahuje nevodný roztok amoniaku v alkoholu, který má obsah amoniaku větší než 7 % hmotn.,
- (d) sraženina se oddělí z reakční nádoby,
- (e) sraženina se promyje promývacím rozpouštědlem, aby se vytvořila promytá sraženina, a
- (f) promytá sraženina se zahřeje, aby vznikl v podstatě bezvodý chlorid hořečnatý.

V popisu kroku (a) způsobu podle tohoto vynálezu se alkohol vybírá ze skupiny alkoholů včetně
glykolů. Alkohol musí být mísitelný s vodou a mít schopnost rozpouštět hydratovaný chlorid
hořečnatý, aby se vytvořil jeho roztok. V alkoholu musí být hydratovaný chlorid hořečnatý
alespoň průměrně rozpustný. Například alkohol se vyrábí z methanolu, ethanolu, propanolu,
butanolu, ethylenglykolu a diethylenglykolu. Alkylskupina alkoholu může být rozvětvená nebo
lineární a může být nenasycená. Alkohol je s výhodou ethylenglykol.

V kroku (b) se používá jakýkoli vhodný dehydratační způsob. Například destilace, membránová
separace, molekulární síta, nebo jakákoli kombinace takových technik, destilace je technika,
které se v základě dává přednost. Technika, která se používá, závisí na alkoholu použitým
v kroku (a). Například, když se v kroku (a) jako alkohol použije methanol, destilaci nelze použít
jako dehydratační způsob, protože teplota varu methanolu je menší než teplota varu vody. Ve
všeobecně preferované technice, destilaci, se voda oddestilovává na standardních destilačních

kolonách za atmosférického tlaku nebo za vakua. Vakuové destilaci se dává přednost, protože se sníží požadovaná teplota destilace a zabrání se rozkladu alkoholu, který se v procesu používá. Například, jestliže se jako alkohol použije ethylenglykol, dává se přednost udržení teploty při destilaci pod 150 °C, aby se vyloučil rozklad ethylenglykolu. Není nutná kompletní dehydratace produktu z kroku (a), aby se získal produkt vhodné kvality pro použití v kroku (c). Ačkoli to není podložené teorií zjistilo se, že je to důsledek rozdílného postupu podle kroku (c). Například dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého z kroku (b) může obsahovat až 50 000 ppm vody, která nemá patrné nepříznivé vlivy na kvalitu v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého, který vzniká v tomto způsobu.

V kroku (c) se dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého a amoniak uvádějí do reakční nádoby, která obsahuje nevodný roztok, který má obsah amoniaku větší než 7 % hmotn. To je v protikladu k US patentu 3 966 888 a Allainově článku, které popisují přidavek amoniaku do nádoby, která obsahuje dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého a i v protikladu k US patentu 2 381 995, který popisuje promíchání amoniaku a dehydratovaného alkoholového roztoku chloridu hořečnatého před jejich uvedením do chlazené krystalizační nádoby.

Ačkoliv to není podložené teorií zjistilo se, že tvorba chloridu hexaaminhořečnatého reakcí bezvodého alkoholového roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku probíhá přednostně při nižších teplotách a vyšších koncentracích rozpuštěného amoniaku, zatímco tvorba glykolátových sloučenin chloridu hořečnatého probíhá přednostně při vyšších teplotách a nižších koncentracích rozpuštěného amoniaku.

V kroku (c) se za prvé požaduje, aby nebyl žádný kontakt mezi dehydratovaným alkoholovým roztokem chloridu hořečnatého a amoniakem před jejich uvedením do reakční nádoby a za druhé, aby během tvorby sraženiny bylo dostatečné množství amoniaku od počátku a kontinuálně schopné reagovat s dehydratovaným alkoholovým roztokem chloridu hořečnatého a tvořit sraženinu, která obsahuje významné množství chloridu hexaaminhořečnatého. Proto se dává přednost tomu, aby dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého a amoniak se odděleně a najednou přiváděly do reakční nádoby.

Je-li nevodný roztok kapalný amoniak, je nezbytné, aby reakční nádoba byla tlaková. Proto se tedy dává přednost nevodnému roztoku, který se tvoří z alkoholu a plynného amoniaku. Aby se udrželo minimální množství rozpouštědel v tomto způsobu, dává se přednost takovému nevodnému roztoku, který vzniká z alkoholu, který se používá pro rozpouštění hydratovaného chloridu hořečnatého v kroku (a) tohoto způsobu.

Nevodný roztok obsahuje minimálně 7 % hmotn. amoniaku. S výhodou tento roztok obsahuje více než 7 % hmotn. amoniaku a výhodněji je tento nevodný roztok nasycený amoniakem. Během průběhu kroku (c) se požadovaná hladina amoniaku v nevodném roztoku řídí rychlostmi přivodu dehydratovaného alkoholového roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku.

Do reakční nádoby se může uvádět v kroku (c) jak kapalný, tak plynný amoniak. Přednost má bezvodý plynný amoniak.

V kroku (b) je preferovanou metodou pro dehydrataci alkoholového roztoku chloridu hořečnatého destilace s tím výsledkem, že dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého pro použití v kroku (c) se získá při stoupající teplotě. To není v rozporu s tím, že tvorba chloridu hexaaminhořečnatého probíhá přednostně při nižší teplotě, v provozní aplikaci se nedává přednost značnému chlazení dehydratovaného alkoholového roztoku chloridu hořečnatého, jak by se mělo před reakcí s amoniakem, protože se zjistilo, že jestliže se nesníží teplota před reakcí, získá se stejně sraženina, která obsahuje značné množství chloridu hexaaminhořečnatého. Věřící se, že je to důsledek podmínek, za kterých spolu v tomto vynálezu reaguje dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého a amoniak. Tam, kde se takový přístup použije, se dává přednost tomu, aby teplota v reakční nádobě poklesla na konci kroku (c) pod 45 °C.

Krok (c) se provádí jak diskontinuálním způsobem, tak kontinuálním způsobem. Tam, kde se používá diskontinuální způsob, dává se přednost tomu, aby teplota v reakční nádobě byla méně než 45 °C na konci tvorby sraženiny, ačkoli je jasné, že teplota v reakční nádobě je vyšší než 45 °C před ukončením tvorby sraženiny. Tam, kde se používá kontinuální způsob, pracuje se buď v jednotlivé nádobě nebo v sérii reakčních nádob. V provozní výrobě se dává přednost provádění kroku (c) kontinuálně v sérii reakčních nádob. Tam, kde se kontinuálně pracuje v jednotlivé reakční nádobě, se preferuje teplota na konci tvorby sraženiny menší než 45 °C. Kde se kontinuálně pracuje v sérii reakčních nádob je preferovaná teplota na konci tvorby sraženiny v posledním reaktoru menší než 45 °C.

Ačkoliv to není podloženo teorií vynálezci věří, že sraženina, která se tvoří na konci kroku (c), neobsahuje významné množství glykolátových sloučenin chloridu hořečnatého, protože přítomnost významného množství amoniaku v reakční nádobě, do které se přivádí amoniak a dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého, vede k téměř okamžitému sražení požadovaného chloridu hexaaminhořečnatého spíše než k nežádoucím glykolátovým sloučeninám chloridu hořečnatého. Dále, kde se tvoří nežádoucí glykolátové sloučeniny chloridu hořečnatého, se věří, že podléhají reakci v tuhém stavu a tvoří během kroku (c) chlorid hexaaminhořečnatý, protože je v kroku (c) kontinuálně přítomno dostatečné a významné množství amoniaku. V protikladu k tomu se věří, že v kroku C) US patentu 3 966 888 malý proud amoniaku chloridu hořečnatého, vede k tvorbě sraženiny glykolátových sloučenin chloridu hořečnatého, která je obalena chloridem hexaaminhořečnatým. Dále se věří, že glykolátové sloučeniny chloridu hořečnatého, které se tvoří během kroku C) US patentu 3 966 888, nesnadno reagují za těchto podmínek na chlorid hexaaminhořečnatý, protože je zde nedostatek amoniaku, se kterým by mohly reagovat. Věřící se, že výsledný chlorid hořečnatý, který se tvoří v kroku F) US patentu 3 966 888 je horší kvality, než vyrobený podle prvního hlediska tohoto vynálezu.

V kroku (d) se sraženina z reakční nádoby získává jakoukoli vhodnou metodou. Například odstředěním, dekantací, filtrací nebo kombinací takových použitých metod. Získávání se provádí v bezvodém prostředí, které je zaručeno atmosférou takových plynů jako je amoniak, argon, dusík, suchý vzduch a tak podobně.

V kroku (e) se sraženina promývá promývacím rozpouštědlem, aby se odstranily stopy alkoholu a nevodného roztoku ve sraženině. Jako promývací rozpouštědla se používají amoniak a různé alkoholy, jako je methanol, ethanol, propanol a butanol, ale přednost se dává takovému promývacímu rozpouštědlu, kde toto rozpouštědlo je alkohol nasycený amoniakem. US patent 3 966 888 popisuje použití methanolu jako promývacího rozpouštědla. Vynálezci zjistili, že použití samotného methanolu jako promývacího rozpouštědla vede k rozpouštění sraženiny. Věřící se, že samotný methanol rozpouští jak glykolátové sloučeniny chloridu hořečnatého, tak chlorid hexaaminhořečnatý, a ve svém výsledku vede ke zlepšování kvality produktu, ale k poklesu výtěžku. Věřící se, že glykolátové sloučeniny chloridu hořečnatého podléhají při promývání amoniakalizovaným methanolem současně rozpouštění a konverzi na chlorid hexaaminhořečnatý, zatímco rozpustnost chloridu hexaaminhořečnatého v methanolu klesá se vzrůstem obsahu amoniaku v methanolu. Proto promývání chloridu hexaaminhořečnatého, který obsahuje nějaké glykolátové sloučeniny chloridu hořečnatého, vede k vzrůstu kvality produktu i vzrůstu výtěžku. Výhodně je promývací rozpouštědlo methanol nasycený amoniakem při teplotě v rozmezí 3–40 °C, výhodněji při teplotě 20–30 °C.

V kroku (f) se promytá sraženina zahřívá, aby se odstranil amoniak a vznikl v podstatě bezvodý chlorid hořečnatý. Používá se jakákoli vhodná metoda pro zahřívání, jako je použití pražicí pece, rotační pece nebo fluidního lože, avšak fluidnímu loži se dává přednost. Sraženina se zahřívá s výhodou ve fluidním loži na teplotu vyšší než 380 °C, výhodněji na teplotu v rozsahu 400–500 °C. Před zahříváním, aby se odstranil amoniak, se přednostně odstraní methanol z promyté sraženiny tam, kde se methanol používal jako promývací rozpouštědlo. Pro odstranění methanolu

se používá jakýkoli vhodný způsob včetně umístění sraženiny ve vakuu. Ale přednostně se k odstranění methanolu sraženina zahřívá na teplotu pod 120 °C.

- 5 Jak bylo dříve zmíněno, nevodný roztok je přednostně roztok alkoholu, který se mísí s hydratovaným chloridem hořečnatým. Aby se optimalizovala ekonomika způsobu podle tohoto vynálezu, přednostně se získávají a recyklují různé chemikálie, které se používají v tomto způsobu. Například se dává přednost získání alkoholu z reakční nádoby před izolací sraženiny z reakční nádoby a recyklaci tohoto alkoholu pro další smísení s čerstvým hydratovaným chloridem hořečnatým.
- 10 V závislosti na zdroji hydratovaného chloridu hořečnatého se do výroby přivádějí během kroku (a) takové soli, jako je chlorid vápenatý, chlorid draselný a chlorid sodný. Tyto soli se během tvorby sraženiny chloridu hexaaminhořečnatého v kroku (c) nesrážejí a proto se akumulují při výrobě, jestliže se recykluje alkohol z reakční nádoby, kde vzniká sraženina s výhodou zpět do kroku (a). Protože se tyto soli v kroku (c) nesrážejí, jejich přítomnost se toleruje. Ale jestliže se
- 15 dovolí, aby koncentrace těchto solí rychle vzrůstala při uvádění do kroku (a), účinnost způsobu se výsledně zhorší. Proto se přednostně přetržitě nebo nepřetržitě odstraňují tyto soli z výroby, s výhodou se odstraňují v části získávání a recyklace alkoholu z reakční nádoby při izolaci sraženiny z nádoby. Pro odstranění solí při získávání a recyklaci alkoholu jsou dostupné různé přístupy. Například soli se odstraní oddělením části alkoholu, která soli obsahuje, ale to vede
- 20 k nežádoucí ztrátě alkoholu. Vynálezci vyvinuli dvě preferované metody pro získání alkoholu z reakční nádoby, kterými se odstraňují neúčinné soli.

První metoda se hlavně používá, jestliže je v alkoholu přítomen chlorid vápenatý, a zahrnuje tyto kroky:

- 25 (i) odstranění jakéhokoli amoniaku nebo polárního rozpouštědla z alkoholu z reakční nádoby,
- (ii) smísení roztoku s rozpuštěným hydrogenuhlíčitanem hořečnatým s alkoholem z kroku (i), aby se vytvořila směs hydrogenuhlíčitanu hořečnatého a alkoholu,
- 30 (iii) zahřátí směsi hydrogenuhlíčitanu hořečnatého a alkoholu, aby se vytvořila sraženina uhličitany vápenatého, a
- (iv) oddělení sraženiny uhličitany vápenatého.

35 V kroku (i) se amoniak a polární rozpouštědlo odstraní jakoukoli vhodnou metodou. Například alkohol se destiluje, aby se odstranil veškerý amoniak a polární rozpouštědlo. Tomu se dává přednost, protože destilace dovoluje zpětné použití získaného amoniaku a polárního rozpouštědla.

- 40 V kroku (ii) lze alkohol přímo mísit s roztokem hydrogenuhlíčitanu hořečnatého, ale přednostně se alkohol dostatečně odpaří na alkoholový roztok, který obsahuje 15–35 % hmotn. chloridu vápenatého. Výhodněji alkohol obsahuje 25 % hmotn. chloridu vápenatého.

45 Používá se jakýkoli vhodný molární poměr hydrogenuhlíčitanu hořečnatého k alkoholu, aby se vytvořilo maximum sraženiny uhličitany vápenatého. S výhodou je molární poměr hydrogenuhlíčitanu hořečnatého k chloridu vápenatému v rozsahu od 0,8 do 5, výhodně od 0,8 do 1.

50 Používá se jakýkoli vhodný roztok hydrogenuhlíčitanu hořečnatého. Například se mísí oxid hořečnatý s vodou a pak se přidává do směsi oxid uhličitý, aby vznikl rozpustný hydrogenuhlíčitan hořečnatý. S výhodou se teplota během přidávání oxidu uhličitého udržuje v rozmezí 5–25 °C, výhodněji 13–18 °C. Tento roztok se přednostně používá krátce po své výrobě, výhodněji během 8 hodin od výroby.

55 Při zahřívání směsi hydrogenuhlíčitanu hořečnatého a alkoholu v kroku (iii), se směs s výhodou zahřívá na 60–120 °C. Jestliže je alkohol glykol, tato teplota je s výhodou 90–100 °C.

Následuje krok (iv), kde se sraženina uhličitanu vápenatého promývá vodou, aby se odstranily stopy alkoholu obsaženého ve sraženině a sraženina se jakoukoli vhodnou metodou odděluje od alkoholu a vody.

5

Druhá metoda dovoluje odstranění hlavně všech iontových složek z alkoholu z reakční nádoby. Například je tato metoda vhodná pro odstranění chloridu vápenatého, chloridu sodného, chloridu draselného, boru, síranů a křemičitanů z alkoholu.

10 Tato druhá metoda zahrnuje následující kroky:

(i) odstranění veškerého amoniaku a polárního rozpouštědla jako je methanol z alkoholu, a

15 (ii) kontinuální přívod alkoholu z kroku (i) na vršek vytěšňovací kolony, kde se kontinuálně přivádí pára na dno kolony a roztok sůl/voda, který je v podstatě zbaven alkoholu, se ze dna kolony odvádí pryč. Proud par alkoholu a vody, který neobsahuje žádné soli, se odvádí z vršku kolony.

20 V kroku (i) se amoniak a polární rozpouštědlo odstraňují jakoukoli vhodnou metodou. Například alkohol se destiluje, aby se odstranil amoniak a polární rozpouštědlo. To s výhodou umožňuje znovu použít odstraněný amoniak a polární rozpouštědlo.

V kroku (ii) lze alkohol přímo přivádět na vytěšňovací kolonu, ale s výhodou se alkohol odpařuje a připravuje se roztok alkoholu o celkovém obsahu solí 15–35 % hmotn. Výhodněji alkohol obsahuje celkově 25 % hmotn. solí.

25

30 Alkohol se s výhodou přivádí na vršek vytěšňovací kolony při teplotě v rozmezí 15–200 °C, s výhodou 100–150 °C. Dává se také přednost alkoholu zředěnému vodou, aby se snížila viskozita roztoku před uvedením na kolonu. Kolona obsahuje jakoukoli vhodnou náplň nebo patra, jak je běžné v destilačních způsobech. Pára má s výhodou tlak (absolutní) 0,1–1,5 MPa, výhodněji 0,5–1,0 MPa a také může obsahovat předehtřívání. Tlak (absolutní) v koloně je s výhodou 0,1–1,5 MPa, výhodněji 0,5 MPa. Poměr rychlosti přívodu alkoholu k rychlosti přívodu páry je s výhodou v rozsahu 0,01–2, výhodněji 0,05–0,3.

35 Plynný produkt, který obsahuje alkohol a žádné soli, je kontinuálně odváděn z vršku kolony a roztok voda/sůl, který obsahuje trochu alkoholu, se kontinuálně odvádí ze dna kolony. S výhodou je obsah soli ve vodě 5–40 %, výhodněji 25–30 % hmotn.

V dodatku k získávání a recyklaci alkoholu z reakční nádoby před izolací sraženiny z reakční nádoby se preferuje získání a recyklace:

40

(1) každého alkoholu, který se odstraní při dehydrataci alkoholového roztoku chloridu hořečnatého v kroku (b),

45 (2) promývacího rozpouštědla pro promývání získané sloučeniny,

45

(3) amoniaku a každého alkoholu, který se odstraní z promyté sraženiny v kroku (f).

Popis obrázků

50

Obrázek 1 je schéma pokusného provozního zařízení pro výrobu bezvodého chloridu hořečnatého, která je popsána v příkladu 10.

Obrázek 2 je FTIR spektrum chloridu hexaaminhořečnatého.

55

Obrázek 3 je FTIR spektrum diglykolátu chloridu diaminhořečnatého.

Obrázek 4 je XRD spektrum chloridu hexaaminhořečnatého.

- 5 Obrázek 5 je XRD spektrum směsi chloridu hexaaminhořečnatého a diglykolátu chloridu diaminhořečnatého.

Příklady provedení vynálezu

10

Srovnávací příklad

- 15 Následující příklad ilustruje způsob podle US patentu 3 966 888 a Allainova článku. Příklad se prováděl pouze pro srovnávací účely.

20 Do pětihrdlé kulaté baňky, opatřené teploměrem, magnetickým míchadlem, destilační kolonou s průměrem náplně 25 mm a refluxním nástavcem, chladičem a jímadlem, se umístilo 1302 g ethylenglykolu. K němu se přidalo 429 g vody a chlorid hořečnatý tak, aby výsledný roztok chloridu hořečnatého obsahoval 33,6 % hmotnostního chloridu hořečnatého. Baňka se evakuo-
vala vývěvou na tlak 6,7 kPa. Pod baňkou se umístilo elektrické topné hnízdo s magnetickým
míchadlem a teplota se pomalu zvyšovala na 150 °C během 6 hodin, aby se oddestilovala voda.
Vrchní kondenzát, hlavně čistá voda, se refluxoval na koloně s refluxním poměrem 1, aby se
snížily ztráty ethylenglykolu do kondenzátu.

25

Po ukončení oddestilování vody se ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého analyzoval
titrací podle Karl Fischera a byl zjištěn obsah 300 ppm vody. Obsah baňky se udržoval při teplotě
150 °C za pomoci topného hnízda.

- 30 Oddělená pětihrdlá jednolitrová baňka, opatřená svrchu vedeným míchadlem, trubkou pro přívod
plynného amoniaku se skleněnou fritou a teploměrem, se umístila do chlazené vodní lázně. Do
baňky se vložilo 1000 g dehydratovaného ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého
a baňka a její obsah se ochladí na 15 °C za pomoci chlazené vodní lázně. Kapalina byla velmi
viskózní a obtížně se míchala.

35

- 40 Bezvodý amoniak se začal přivádět přes tlakový regulátor z tlakové lahve. Vysoká viskozita
roztoku způsobila, že bylo extrémně obtížné dosáhnout jakéhokoli průtoku amoniaku přes skleně-
nou fritu. Tlak se při přívodu amoniaku zvyšoval, aby se tento problém zmírnil, ale to způsobilo,
že trubka pro přívod amoniaku a fritu se roztrhly a uvolnily velké množství stlačeného amoniaku
do krystalizátoru. Ten uvolnil otvory ve víku a z nádoby násilným způsobem unikl ethylen-
glykolový roztok chloridu hořečnatého a amoniak.

Stanovení potvrdilo, že viskozita roztoku byla 120 mPas.

- 45 Aby se zmírnila obtíže při přívodu amoniaku při 15 °C do roztoku o vysoké viskozitě, pokus se
opakoval s přidáváním amoniaku do ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého při 60 °C.
Teplota roztoku se udržovala pomocí vodní lázně s ohřevem i chlazením.

- 50 Amoniak se přiváděl do baňky s plochým dnem, která obsahovala ethylenglykolový roztok
chloridu hořečnatého, rychlostí 3,0 g za minutu. Pokračovalo se kontinuálně až nádoba a její
obsah dosáhly konstantní hmotnosti, to znamená, že se roztok nasýtil amoniakem, a také se
pozoroval únik amoniaku přes uzavírací kohout, který obsahoval ethylenglykol. Změna hmot-
nosti obsahu baňky, v které se tvořily již krystaly, byla 149 g. Z toho bylo zjištěno, že se dosáhlo
molárního poměru amoniaku k chloridu hořečnatému 7,87.

55

Roztok a krystaly se pak ponechaly zchladnout na 20 °C během 16 hodin a za stálého míchání. Obsah baňky se pak přenesl do boxu pro práci v inertní atmosféře, kde se pod argonovou atmosférou umístil v laboratorní bubnové odstředivce, která byla opatřena polypropylenovou filtrační tkaninou. Řídká kaše se pak odstředovala 10 minut.

5

Filtrační koláč se spojil a analyzoval se a bylo zjištěno, že obsahuje 24,2 % hmotn. chloridu hořečnatého, 0,7 % hmotn. chloridu vápenatého, 7,3 % hmotnostního amoniaku a 68,5 % hmotn. glykolu, včetně volného ethylenglykolového a glykolových ligandů v glykolátových sloučeninách chloridu hořečnatého. Obsah chloridu hořečnatého a vápenatého byl stanoven titrací kyselinou ethylendiamintetraoctovou (EDTA), obsah amoniaku byl stanoven Kjeldahlovou metodou a obsah glykolu vysokotlakou kapalinou chromatografií (HPLC). Obsah amoniaku 7,3 % hmotn. a obsah chloridu hořečnatého 24,2 % hmotn. určily molární poměr amoniaku k chloridu hořečnatému 1,7:1,0, který je v podstatě odlehý od poměru 6,0:1,0, který se předpokládá pro čistý chlorid hexaaminhořečnatý. Přítomnost triglykolátu chloridu hořečnatého i diglykolátu chloridu diaminhořečnatého byla potvrzena XRD a FTIR spektroskopii.

15

Nejlepší příklady provedení vynálezu

20

Následující příklady ilustrují preferovaná provedení tohoto vynálezu, ale v žádném případě nejsou postavena jako určující měřítko vynálezu.

Příklad 1 – diskontinuální výroba bezvodého chloridu hořečnatého v ethylenglykolu

25

Do pětihrdlé dvoulitrové kulaté baňky, opatřené teploměrem, magnetickým míchadlem, destilační kolonou s průměrem náplně 25mm a refluxním nástavcem, chladičem a jímadlem, se umístilo 1000 g ethylenglykolu. K němu bylo přidáno 535 g vody a chlorid hořečnatý tak, aby roztok obsahoval 33 % hmotn. chloridu hořečnatého. Baňka se evakovala vývěvou na tlak 6,7 kPa. Pod baňku se umístilo elektrické topné hnízdo s magnetickým míchadlem a teplota pomalu stoupala během 6 hodin na 150 °C, aby se oddestilovala voda. Vrchní kondenzát, většinou čistá voda, se refluxoval s refluxním poměrem 1, aby se snížily ztráty ethylenglykolu do kondenzátu.

30

Po ukončení oddestilování vody se bezvodý ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého analyzoval titrací podle Karl Fischera a byl stanoven obsah 0,02 % vody. Obsah baňky se udržoval při teplotě 150 °C za pomoci topného hnízda.

35

Oddělená pětihrdlá jednolitrová baňka s plochým dnem, opatřená svrchu vedeným míchadlem, trubkou pro přívod plynného amoniaku a teploměrem, se umístila do chlazené vodní lázně. Do baňky se vložilo 100 g ethylenglykolu, který byl při 15 °C nasycen bezvodým amoniakem. Dehydratovaný ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého se pak do baňky s plochým dnem čerpal během 4 hodin, zatímco se současně do kapalného obsahu baňky přiváděl amoniak. Amoniak se přidával v požadovaném 20% přebytku, dostatečný přívod plynného amoniaku se určoval za pomoci unikajícího amoniaku průtokovým rotametrem. Obsah baňky během přidávání ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého se udržoval na 15 °C nastavením teploty vodní lázně. Zrnitá sraženina se tvořila hned po přidání ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého do ethylenglykolu nasyceného amoniakem a dále se tvořila během celé následující doby 4 hodin přidávání dehydratovaného ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku.

45

50

Obsah baňky se pak přenesl do boxu pro práci v inertní atmosféře, kde se pod argonovou atmosférou umístil v laboratorní bubnové odstředivce, která byla opatřena polypropylenovou filtrační tkaninou. Řídká kaše se pak odstředovala 10 minut. Odděleně se nasýtilo 500 g methanolu bezvodým amoniakem při 15 °C a umístilo se v promývací láhvi. Krystaly byly v odstředivce promyty během otáčení methanolem nasyceným amoniakem z promývací lahve.

55

Filtrační koláč byl analyzován a byl nalezen obsah 46,3 % hmotn. chloridu hořečnatého, 49,7 % hmotn. amoniaku, 4,0 % hmotn. methanolu a méně než 50 ppm glykolu. Obsah chloridu hořečnatého se stanovoval titrací EDTA, obsah amoniaku Kjeldahlovou metodou a obsah methanolu a glykolu se stanovoval HPLC. Obsah amoniaku 49,7 % hmotn. a obsah chloridu hořečnatého 46,3 % hmotn. určují molární poměr amoniaku k chloridu hořečnatému 6,1 : 1,0, což je v dobrém souhlase s poměrem 6,0 : 1,0, který se předpokládá pro čistý chlorid hexaaminhořečnatý. XRD a FTIR spektroskopie vykazovala nepřítomnost glykolátových sloučenin chloridu hořečnatého.

100 g tuhé látky z centrifugy se umístilo v kulaté 500ml baňce v boxu pro práci v inertním prostředí v argonové atmosféře. Baňka byla opatřena svrchu vedeným skleněným rychloběžným míchadlem také elektrickým článkem chráněným sklem. Baňka se umístila do elektrického topného hnízda a obsah se zahříval na 650 °C po dobu 3 hodin, zatímco se baňka proplachovala suchým argonem, aby se zabránilo vstupu jakýchkoli vodních par do baňky. Konečná tuhá látka se stanovovala a bylo nalezeno, že obsahuje méně než 50 ppm amoniaku a 0,04 % oxidu hořečnatého, zbytek je chlorid hořečnatý. Obsahy amoniaku, oxidu hořečnatého a chloridu hořečnatého se stanovovaly Kjeldahlovou analýzou, zpětnou titrací kyselinou chlorovodíkovou a hydroxidem sodným (acidobazická titrace) a titrací EDTA.

20 Příklad 2 – diskontinuální výroba chloridu hexaaminhořečnatého v methanolu

Do pětihrdlé dvoulitrové kulaté baňky, opatřené teploměrem a magnetickým míchadlem, se umístilo 733 g v podstatě bezvodého methanolu. Během 30 minut se do methanolu přidalo 100 g bezvodého chloridu hořečnatého. Pod baňkou se umístilo elektrické topné hnízdo s magnetickým míchadlem a teplota se zvedala na 35 °C, aby se rozpustil chlorid hořečnatý v methanolu. Během 30 minut se chlorid hořečnatý bez problémů rozpustil a malé množství zbylé nerozpouštěné látky se odfiltrovalo za pomoci laboratorního tlakového filtru. Čirý roztok se vrátil zpět do kulaté baňky a jeho teplota se za pomoci topného hnízda udržovala na 35 °C.

Oddělená pětihrdlá jednolitrová baňka s plochým dnem, opatřená míchadlem, trubicí pro přívod plynného amoniaku a teploměrem, se umístila do vyhřívané vodní lázně. Do baňky se vložilo 100 g methanolu, který se při 35 °C nasýtil amoniakem. Do baňky s plochým dnem se pak čerpal methanolickeý roztok chloridu hořečnatého po dobu 4 hodin, zatímco se současně v požadovaném přebytku 20 %, dostatečný přívod plynného amoniaku se určoval za pomoci unikajícího amoniaku průtokovým rotametrem. Obsah baňky se během přidávání methanolickeého roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku udržoval na teplotě 35 °C nastavením teploty vodní lázně. Zrnitá sraženina se začala tvořit hned po přidání methanolickeého roztoku chloridu hořečnatého a tvorba pokračovala během celého kontinuálního přidávání methanolickeého roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku po dobu 4 hodin.

Obsah baňky se pak přenesl do boxu pro práci v inertní atmosféře, kde se pod argonovou atmosférou umístil v laboratorní bubnové odstředivce, která byla opatřena polypropylenovou filtrační tkaninou. Řídká kaše se pak odstředovala 10 minut. Filtrační koláč byl analyzován a bylo nalezeno, že obsahuje 42 % hmotn. chloridu hořečnatého, 44,2 % hmotn. amoniaku, 13,8 % hmotn. methanolu. Obsah chloridu hořečnatého, amoniaku a methanolu se stanovovaly titrací EDTA, Kjeldahlovou analýzou a HPLC. Obsah amoniaku 44,2 % hmotn. a obsah chloridu hořečnatého 42 % hmotn. určují molární poměr amoniaku k chloridu hořečnatému 5,9 : 1,0, což je v dobrém souhlasu s poměrem 6,0 : 1,0, který se předpokládá pro čistý chlorid hexaaminhořečnatý. XRD a FTIR spektroskopie vykazovala nepřítomnost glykolátových sloučenin chloridu hořečnatého.

Příklad 3 – diskontinuální výroba chloridu hexaaminhořečnatého v diethylenglykolu

Do pětihrdlé dvoulitrové kulaté baňky, opatřené teploměrem, magnetickým míchadlem, destilační kolonou s průměrem náplně 25 mm a refluxním nástavcem, chladičem a jímadlem, se umístilo 1300 g diethylenglykolu. K němu bylo přidáno 200 g vody a chlorid hořečnatý, tak aby tento roztok obsahoval 32 % hmotn. chloridu hořečnatého. Baňka se evakuovala vývěvou na tlak 6,7 kPa. Pod baňku se umístilo elektrické topné hnízdo s magnetickým míchadlem a tepla pomalu stoupala během 6 hodin na 170 °C, aby se oddestilovala voda. Vrchní kondenzát, většinou čistá voda, se refluxoval s refluxním poměrem 1, aby se snížily ztráty diethylenglykolu do kondenzátu.

Po ukončení oddestilování vody se ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého analyzoval titrací podle Karl Fischera a byl zjištěn obsah 200 ppm vody. Teplota obsahu baňky se pak snížila na okolní teplotu.

Oddělená pětihrdlá jednolitrová baňka s plochým dnem, opatřená míchadlem, trubicí pro přívod plynného amoniaku, fritou a teploměrem, se umístila do chlazené vodní lázně. Baňka byla opatřena přepouštěcím postranním nástavcem. Do baňky se umístilo 800 g diethylenglykolu, který byl při 15 °C nasycen bezvodným amoniakem, a krystalizační centra chloridu hexaaminhořečnatého. Do baňky s plochým dnem se čerpal dehydratovaný diethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého po dobu 5 hodin, zatímco se současně přiváděl do kapalného obsahu baňky bezvodý amoniak. Řídká kaše produktu se přetlačovala postranním nástavcem a jímala se v těsně uzavřené 2l baňce. Amoniak se přiváděl dostatečně v požadovaném přebytku 20 %, dostatečný přívod plynného amoniaku se určoval za pomoci unikajícího amoniaku průtokovým rotametrem. Obsah baňky se během přidávání dehydratovaného diethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku udržoval na teplotě 15 °C nastavením teploty vodní lázně. Jemná sraženina se začala tvořit hned po přidání dehydratovaného diethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého do diethylenglykolu nasyceného amoniakem a tvorba pokračovala během celého kontinuálního přidávání dehydratovaného diethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku po dobu 5 hodin.

Obsah baňky se pak přenesl do boxu pro práci v inertní atmosféře, kde se pod argonovou atmosférou umístil v laboratorní bubnové odstředivce, která byla opatřena polypropylenovou filtrační tkaninou. Řídká kaše se pak odstřeďovala 10 minut a promyla se methanolem, který byl nasycen amoniakem. Filtrační koláč byl analyzován a bylo nalezeno, že obsahuje 39,1 % hmotn. chloridu hořečnatého, 40,3 % hmotn. amoniaku, 0,7 % hmotn. diethylenglykolu, zbytek byla promývací kapalina. Obsah chloridu hořečnatého, amoniaku a diethylenglykolu se stanovovaly titrací EDTA, Kjeldahlovou analýzou a HPLC. Obsah amoniaku 40,3 % hmotn. a obsah chloridu hořečnatého 39,1 % hmotn. určují molární poměr amoniaku k chloridu hořečnatému 5,8 : 1,0, což je dobrým souhlasem s poměrem 6,0 : 1,0, který se předpokládá pro čistý chlorid hexaaminhořečnatý.

Příklad 4 – jednostupňová kontinuální krystalizace chloridu hexaaminhořečnatého

Do tříhrdlé 20l kulaté baňky, opatřené speciálním rotačním pásovým destilačním zařízením (společnosti B/R Instrument), se umístilo 12 kg ethylenglykolu a roztok 6,6 kg 33% roztoku chloridu hořečnatého ve vodě (hmotnostně).

Baňka se evakuovala vývěvou na tlak 6,7 kPa. Pod baňkou se umístilo elektrické topné hnízdo s magnetickým míchadlem a teplota pomalu stoupala během 6 hodin na 150 °C, aby se oddestilovala voda. Vrchní kondenzát, většinou čistá voda, se refluxoval na koloně s refluxním poměrem 2, aby se snížily ztráty ethylenglykolu do kondenzátu.

Po ukončení oddestilování vody se dehydratovaný ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého analyzoval titrací podle Karl Fischera a byl zjištěn obsah 300 ppm vody. Obsah baňky se udržoval při teplotě 150 °C za pomoci topného hnízda.

- 5 2l krystalizátor byl opatřen elektronickými čidly horní a dolní hladiny, které aktivovaly peristaltické čerpadlo, které čerpadlo řídí kaši krystalů z krystalizátoru do nádoby, kde se jímá produkt, v 10 minutových intervalech. Plnicí kapalina obsahovala dehydratovaný ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého, který byl kontinuálně čerpán do krystalizátoru. Krystalizátor se skládal z 2l nádoby se standardní zabroušenou skleněnou přírubou na vrchu. Víko
- 10 krystalizátoru bylo vyrobeno z nerezavějící oceli 316 a bylo opatřeno mechanickou těsnicí soupravou pro míchadlo stejně jako pro vstupní otvory pro přívod náplně, trubkou pro přívod amoniaku, teploměrnou jímku, odtahem produktu a odtahem přebytečného amoniaku. Tělo krystalizátoru bylo zavěšeno za víko nádoby do 5l kádinky, ve které protékala chlazená voda, která udržovala požadovanou krystalizační teplotu. Amoniak se přiváděl přes rotametr do nádoby
- 15 pod rychloběžné míchadlo, které se skládalo ze dvou čtyřramenných vrtulových svrhu vedených míchadel.

Průtok chlazené vody se nastavil tak, aby krystalizátor pracoval při teplotě 30 °C.

- 20 Před přivedením náplně se krystalizátor naplnil ethylenglykolem, který byl nasycen amoniakem, a předsadilo se několik krystalizačních center chloridu hexaaminhořečnatého.

- Dehydratovaný ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého se pak čerpal do krystalizátoru rychlostí 2,5 kg za hodinu. Přebytek amoniaku, který se přidával do krystalizátoru, se určoval za
- 25 pomoci unikajícího plynného amoniaku plynovým průtokovým rotametrem. Během 5 hodin krystalizace byla hladina amoniaku v diethylenglykolu v krystalizátoru typicky 12 % hmotn.

- Řídká kaše produktu se z jímadla čerpala do bubnové odstředivky o průměru 355 mm, která byla opatřena polypropylenovou filtrační tkaninou. Během plnění odstředivky byla rychlost nařízena
- 30 na 1250 ot/min a pak následně rostla během odstřeďování na 1780 ot/min. Odděleně se nasýtilo 8 kg methanolu amoniakem při 20 °C ve skleněné nádobě. Tento roztok se čerpal na krystaly v odstředivce při rotaci bubnu 1780 ot/min. Po promytí se krystaly odstřeďovaly dalších 10 minut, aby se minimalizoval obsah methanolu.

- 35 Vzorky odstředěných, promytých krystalů se analyzovaly a bylo nalezeno, že obsahují 47,8 % hmotn. chloridu hořečnatého, 50,1 % hmotn. amoniaku a 348 ppm chloridu vápenatého. Obsah chloridu hořečnatého a vápenatého se stanovoval titrací EDTA a obsah amoniaku Kjeldahlovou analýzou. Obsah amoniaku 50,1 % hmotn. a obsah chloridu hořečnatého 47,8 % hmotn. určují molární poměr amoniaku k chloridu hořečnatému 5,9 : 1,0, což je v dobrém souhlasu s poměrem
- 40 6,0 : 1,0, který se předpokládá pro čistý chlorid hexaaminhořečnatý. XRD a FTIR spektroskopie vykazovala nepřítomnost glykolátových sloučenin chloridu hořečnatého.

Příklad 5 – dvoustupňová kontinuální krystalizace chloridu hexaaminhořečnatého

- 45 Do tříhrdlé 20l kulaté baňky, opatřené speciálním rotačním pásovým destilačním zařízením (společnosti B/R Instrument), se umístilo 12 kg ethylenglykolu a roztok 6,6 kg 33% roztoku chloridu hořečnatého ve vodě (hmotnostně).

- 50 Baňka se evakuovala vývěvou na tlak 6,7 kPa. Pod baňkou se umístilo elektrické topné hnízdo s magnetickým míchadlem a teplota pomalu stoupala během 6 hodin na 150 °C, aby se oddestilovala voda. Vrchní kondenzát, většinou čistá voda, se refluxoval na koloně s refluxním poměrem 2, aby se snížily ztráty ethylenglykolu do kondenzátu.

Po ukončení oddestilování vody se dehydratovaný ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého analyzoval titrací podle Karl Fischera a byl zjištěn obsah 300 ppm vody. Obsah baňky se udržoval při teplotě 150 °C za pomoci topného hnízda.

5 Dva 2l krystalizátory byly zapojeny do série, každý z nich byl opatřen elektronickými čidly horní a dolní hladiny, které aktivovaly peristaltická čerpadla, která čerpadla řídí kaši krystalů z prvního do druhého krystalizátoru a z druhého krystalizátoru do nádoby, kde se jímá produkt, v 10 minutových intervalech. Plnicí kapalina, která se skládala z dehydratovaného ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého, se čerpala kontinuálně do prvního krystalizátoru.
10 Každý krystalizátor se skládal z 2l skleněné nádoby se standardní zabroušenou skleněnou přírubou na vrchu. Víka krystalizátorů byla vyrobena z nerezavějící oceli 316 a každé obsahovalo mechanickou těsnicí soupravu pro míchadlo stejně jako pro vstupní otvory pro přívod plniva, přívodní trubku pro amoniak, teploměrnou jímku, odtah produktu a odtah přebytečného amoniaku. Těla krystalizátorů byla zavěšena za víko nádoby do 5l kádinek, ve kterých protékala
15 chladicí voda, která udržovala požadovanou krystalizační teplotu. Amoniak se přiváděl přes rotametr do nádoby pod rychloběžné míchadlo, které se skládalo ze dvou svrhu vedených čtyřramenných vrtulových míchadel.

Průtok chlazené vody se nastavil tak, aby první krystalizátor pracoval při teplotě 59 °C a druhý
20 při teplotě 39 °C.

Před přivedením plniva do prvního krystalizátoru se oba krystalizátory naplnily ethylenglykolem, který byl nasycen amoniakem, a naočkovalo se několik krystalizačních zrn chloridu hexaamin-
hořečnatého.

25 Dehydratovaný ethylenglykolový roztok se pak čerpal do prvního krystalizátoru rychlostí 3,2 kg za hodinu. Přebytek amoniaku, který byl přiváděn do každého krystalizátoru, se určoval za pomoci unikajícího plynného amoniaku průtokovým rotametrem. Po dobu 5 hodin, kdy krystalizace probíhala, hladina amoniaku se v sériově zapojených krystalizátorech pohybovala mezi
30 7,1 a 11,8 % hmotnostními.

Řídká kaše produktu se z jímadla čerpala do bubnové odstředivky o průměru 355 mm, opatřené polypropylenovou filtrační tkaninou. Během plnění se rychlost odstředivky nastavila na 1259 ot/min a během odstředování postupně vzrůstala na 1780 ot/min. Odděleně se 8 kg
35 methanolu nasýtilo při 20 °C bezvodým amoniakem ve skleněné nádobě. Tento roztok se čerpal na krystaly v odstředivce při rotaci bubnu 1780 ot/min. Po promytí se krystaly odstřeďovaly dalších 10 minut, aby se snížil obsah methanolu.

Vzorky odstředěných a promytých krystalů se analyzovaly a bylo nalezeno, že obsahují 51,4 %
40 hmotn. chloridu hořečnatého, 49,3 % hmotn. amoniaku. Obsah chloridu hořečnatého se stanovoval titrací EDTA a obsah amoniaku Kjeldahlovou analýzou. Obsah amoniaku a obsah chloridu hořečnatého určují molární poměr amoniaku k chloridu hořečnatému 5,4 : 1,0, což je v slušném souhlase s poměrem 6,0 : 1,0, který se předpokládá pro čistý chlorid hexaaminhořečnatý. XRD a FTIR spektroskopie vykazovala nepřítomnost glykolátových sloučenin chloridu hořečnatého.
45

Příklad 6 – vliv obsahu vody v dehydratovaném glykolovém roztoku chloridu hořečnatého na obsah bezvodého chloridu hořečnatého a oxidu hořečnatého

50 Do pětihrdlé dvoulitrové kulaté baňky, opatřené teploměrem, magnetickým míchadlem, destilační kolonou s průměrem náplně 25 mm a refluxním nástavcem, chladičem a jímadlem, se umístilo 2000 g ethylenglykolu. K němu bylo přidáno 535 g vody a chlorid hořečnatý tak, aby roztok obsahoval 33 % hmotn. chloridu hořečnatého. Baňka se evakuovala vývěvou na tlak 6,7 kPa. Pod baňkou se umístilo elektrické topné hnízdo s magnetickým míchadlem a teplota
55 pomalu stoupala během 6 hodin na 150 °C, aby se oddestilovala voda. Vrchní kondenzát byl ze

začátku čistá voda, ale ke konci destilace čistý ethylenglykol. Čistý ethylenglykol se pak přidával k dehydratovanému ethylenglykolovému roztoku chloridu hořečnatého, tak aby se koncentrace chloridu hořečnatého nastavila na 15 % hmotn.

- 5 Po ukončení oddestilování vody a zředění roztoku chloridu hořečnatého se dehydratovaný ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého analyzoval titrací podle Karl Fischera a byl zjištěn obsah 320 ppm vody. Obsah baňky se udržoval při teplotě 150 °C za pomoci topného hnízda.

- 10 Oddělená pětihrdlá jednolitrová baňka s plochým dnem, opatřená míchadlem, trubkou pro přívod plynného amoniaku a teploměrem, se umístila do chlazené vodní lázně. Do baňky se vložilo 100 g ethylenglykolu, který byl při 30 °C nasycen bezvodým amoniakem. Dehydratovaný ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého se pak do baňky s plochým dnem čerpal během 4 hodin, zatímco se současně do kapalného obsahu baňky přiváděl amoniak. Amoniak se přidával v požadovaném 20% přebytku, dostatečný přívod plynného amoniaku se určoval za pomoci
15 unikajícího amoniaku průtokovým rotametrem. Obsah baňky během přidávání ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého se udržoval na 30 °C nastavením teploty vodní lázně. Zrnitá sraženina se tvořila hned po přidání ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého do ethylenglykolu nasyceného amoniakem a dále se tvořila během celé následující doby 4 hodin přidávání dehydratovaného ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku.

- 20 Obsah baňky se pak přenesl do boxu pro práci v inertní atmosféře, kde se pod argonovou atmosférou umístil v laboratorní bubnové odstředivce, která byla opatřena polypropylenovou filtrační tkaninou. Řídká kaše se pak odstřeďovala 10 minut. Odděleně se nasýtilo 500 g bezvodého methanolu, který obsahoval 290 ppm vody, bezvodým amoniakem při 15 °C a umístilo se
25 do promývací lahve. Krystaly byly v odstředivce promyty během otáčení proudem methanolu nasyceného amoniakem z promývací lahve. Tuhá látka se promývala 500 g methanolu nasyceného při 15 °C po dobu 2 minut a pak se znovu odstřeďovala. XRD analýza vzorku promytých a znovu odstředěných krystalů nevykazovala žádnou přítomnost glykolátových sloučenin chloridu hořečnatého.

- 30 20 g tuhé látky z odstředivky se umístilo v kulaté 200ml baňce v boxu pro práci v inertní atmosféře pod argonovou atmosférou. Baňka byla opatřena skleněným, svrchu vedeným rychloběžným míchadlem, a také termoelektrickým článkem chráněným sklem. Baňka se umístila v topném hnízdě a obsah se zahříval na 450 °C po dobu 3 hodin, zatímco se baňka proplachovala
35 proudem argonu, aby se zabránilo přístupu jakýchkoli vodních par do baňky. Konečná tuhá látka se stanovovala acidobazickou titrací a byl nalezen obsah oxidu hořečnatého 0,22 %.

- Celý pokus byl opakován pětkrát s obsahem vody v dehydratovaném ethylenglykolovém roztoku chloridu hořečnatého nastaveným na 0,096 %, 0,505 %, 0,514 %, 0,983 % a 5,056 % hmotn.
40 vody. Výsledný pražený chlorid hořečnatý obsahoval 0,25 %, 0,21 %, 0,19 %, 0,35 % a 0,28 % oxidu hořečnatého. Tyto výsledky ukazují na malou závislost mezi koncentrací praženého oxidu hořečnatého a koncentrací vody v dehydratovaném ethylenglykolovém roztoku chloridu hořečnatého až do obsahu vody 50 560 ppm. FTIR stanovení pražených produktů vykazovalo přítomnost malých množství pyridinového derivátu, který byl stanoven jako oxid hořečnatý při acidobazické
45 titraci, která se používá ke stanovení obsahu oxidu hořečnatého, a takto nesprávně zvyšuje obsah oxidu hořečnatého. XRD stanovení vykazovalo přítomnost křemičitanů hořečnatých, které vznikaly reakcí bezvodého chloridu hořečnatého s křemičitanem sodným ze skleněné pražicí pece při zvyšujících se teplotách. Tyto křemičitany se také stanovily jako oxid hořečnatý při acidobazické titraci. Další experimenty ukázaly, že se pyridinové sloučeniny rozkládají při 650 °C a správný
50 obsah oxidu hořečnatého byl menší než 0,1 %, jestliže se použila nereaktivní křemenná pražicí pec.

Příklad 7 – vliv obsahu vody v dehydratovaném glykolovém roztoku chloridu hořečnatého na obsah bezvodého chloridu hořečnatého a oxidu hořečnatého

5 Do pětihrdlé dvoulitrové kulaté baňky, opatřené teploměrem, magnetickým míchadlem, destilační kolonou s průměrem náplně 25 mm a refluxním nástavcem, chladičem a jímadlem, se umístilo 2000 g ethylenglykolu. K němu bylo přidáno 535 g vody a chlorid hořečnatý tak, aby roztok obsahoval 33 % hmotn. chloridu hořečnatého. Baňka se evakuovala vývěvou na tlak 6,7 kPa. Pod baňku se umístilo elektrické topné hnízdo s magnetickým míchadlem a teplota pomalu stoupala během 6 hodin na 150 °C, aby se oddestilovala voda. Vrchní koncentrát byl ze začátku čistá voda, ale ke konci destilace čistý ethylenglykol. Čistý ethylenglykol se pak přidával k dehydratovanému ethylenglykolovému roztoku chloridu hořečnatého, tak aby se koncentrace chloridu hořečnatého nastavila na 15 % hmotn.

15 Po ukončení oddestilování vody a zředění roztoku chloridu hořečnatého se dehydratovaný ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého analyzoval titrací podle Karl Fischera a byl zjištěn obsah 55 ppm vody. Obsah baňky se udržoval při teplotě 150 °C za pomoci topného hnízda.

20 Oddělená pětihrdlá jednolitrová baňka s plochým dnem, opatřená míchadlem, trubicí pro přívod plynného amoniaku a teploměrem, se umístila do chlazené vodní lázně. Do baňky se vložilo 100 g ethylenglykolu, který byl při 35 °C nasycen bezvodým amoniakem. Dehydratovaný ethylenglykolový roztok chloridu hořečnatého se pak do baňky s plochým dnem čerpal během 4 hodin, zatímco se současně do kapalného obsahu baňky přiváděl amoniak. Amoniak se přidával v požadovaném 20% přebytku, dostatečný přívod plynného amoniaku se určoval za pomoci unikajícího amoniaku průtokovým rotametrem. Obsah baňky během přidávání ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého se udržoval na 35 °C nastavením teploty vodní lázně. Zrnitá sraženina se tvořila hned po přidání ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého do ethylenglykolu nasyceného amoniakem a dále se tvořila během celé následující doby 4 hodin přidávání dehydratovaného ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku.

30 Obsah baňky se pak přenesl do boxu pro práci v inertní atmosféře, kde se pod argonovou atmosférou umístil v laboratorní bubnové odstředivce, která byla opatřena polypropylenovou filtrační tkaninou. Řídká kaše produktu se pak odstřeďovala 20 minut. Odděleně se nasýtilo 500 g bezvodého methanolu bezvodým amoniakem při 15 °C a umístilo se do promývací lahve. Krystaly byly v odstředivce promyty během otáčení proudem methanolu nasyceného amoniakem z promývací lahve. XRD analýza vzorku promytých a odstředěných krystalů nevykazovala žádnou přítomnost glykolátových sloučenin chloridu hořečnatého.

40 20 g tuhé látky z odstředivky se umístilo ve zkumavce z křemenného skla o délce 400 mm a průměru 20 mm. Vršek zkumavky se vzduchotěsně uzavřel a argon, který se sušil průtokem skrz sérii trubek s 3A molekulárním sítím, proudil přes vrchní prostor ve zkumavce. Plyn, který vycházel ze zkumavky, procházel skrz dvě pojistné lahve s bezvodým ethylenglykolem, aby se vyloučila jakákoli zpětná difuze vzdušné vlhkosti.

45 Křemenná zkumavka se umístila vertikálně do trubkové pece a teplota pece se po dobu 4 hodin zvyšovala na 650 °C. Konečná tuhá látka se stanovovala acidobazickou titrací a byl nalezen obsah oxidu hořečnatého menší než 0,02 %.

50 Celý pokus se opakoval dvakrát s obsahem vody v dehydratovaném ethylenglykolovém roztoku chloridu hořečnatého 0,03 % v jednom pokusu a 0,05 % v druhém. Výsledný pražený chlorid hořečnatý obsahoval v prvním pokusu 0,08 % oxidu hořečnatého a v druhém 0,07 % oxidu hořečnatého. Tyto pokusy ukazují, že až do obsahu vody 0,05 % v dehydratovaném ethylenglykolovém roztoku chloridu hořečnatého, se vyrobí bezvodý chlorid hořečnatý, který obsahuje méně než 0,1 % oxidu hořečnatého.

Příklad 8 – odstranění vápníku z recyklovaného glykolu

- Do tříhrdlé dvoulitrové kulaté baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem a chladičem, ve které bylo trochu chloridu hořečnatého, se umístilo 900 g ethylenglykolu, který obsahoval chlorid vápenatý a chlorid hořečnatý. Baňka se evakuovala vývěvou na tlak 6,7 kPa, a ethylenglykol se odpařoval ze směsi při teplotě 150 °C po dobu 5 hodin. Na konci odpařování zbylo 100 g roztoku, který se stanovil titrací EDTA a obsahoval v ethylenglykolu 171 g/kg chloridu vápenatého a 46 g/kg chloridu hořečnatého. Tento roztok se udržoval při teplotě 100 °C.
- Oddělená jednolitrová baňka s plochým dnem byla uzavřena tříhrdlým víkem se svrchu vedeným míchadlem z nerezavějící oceli a s trubicí pro přívod oxidu uhličitého. Tato aparatura se umístila do chlazené vodní lázně, a do baňky, která byla ochlazená na 15 °C, se přidalo 500 g deionizované vody. Voda se probublávala oxidem uhličitým a do směsi oxidu uhličitého s vodou se během dvou hodin přidalo 15,8 g jemně práškového oxidu hořečnatého. Oxid uhličitý se přidával rychlostí 250 ml za minutu, aby se zajistil přebytek podle skutečných požadavků. Během přidávání oxidu hořečnatého se teplota kapaliny opatrně udržovala při 15 °C. Výsledná kapalina se analyzovala a byl nalezen obsah hořčíku (jako hydrogenuhlitanu hořečnatého) 14,3 g/kg.
- K 90 g koncentrovaného ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého a vápenatého se přidalo 253 g roztoku hydrogenuhlitanu hořečnatého během 30 minut, sraženina se začala tvořit hned po přidání hydrogenuhlitanu hořečnatého. Směs se udržovala během přidávání hydrogenuhlitanu hořečnatého na teplotě 100 °C a při této teplotě ještě dalších 15 minut po skončení přidávání.
- Obsah baňky, což byla směs pevného uhlčitanu vápenatého a chloridu hořečnatého, ethylenglykolu a vody, se umístil na Büchnerovu nálevku s filtračním papírem. Pevná látka se snadno odsála a promyla se 50 g vody.
- Matečný louh se stanovoval atomovou absorpční spektroskopií a stanovení ukázalo, že 91 % vápníku z koncentrovaného ethylenglykolového roztoku chloridu hořečnatého a vápenatého se srazilo.

Příklad 9 – parní vytěsňování solí z recyklovaného alkoholu

- Do tříhrdlé, dvoulitrové destilační baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem a chladičem, se umístilo 1700 g ethylenglykolu, který obsahoval chlorid vápenatý a chlorid hořečnatý. Baňka se evakuovala vývěvou na tlak 6,7 kPa, ethylenglykol se z roztoku oddestilovával při teplotě 150 °C po dobu 6 hodin. Vzorek výsledného roztoku se stanovoval a obsahoval 24,6 % chloridu vápenatého, 7,2 % chloridu hořečnatého a 68,2 % ethylenglykolu. Obsah chloridu hořečnatého a vápenatého se stanovoval titrací EDTA a obsah ethylenglykolu HPLC.
- Vzorek 200 g koncentrovaného ethylenglykolového roztoku solí se zředil 132 g vody, aby se snížila viskozita. Tento zředěný roztok se při teplotě 120 °C čerpal na vršek 400 mm dlouhé kolony s průměrem 25 mm, která byla naplněna speciální Sultzerovou náplní, rychlostí 55 g za hodinu. Tlak v koloně se udržoval na 0,5 MPa za pomoci tlakového regulátoru a plyn, který vycházel z vršku kolony, se chladil a jímál v jímadle. Destilační zbytek z kolony vycházel do tlakové nádoby, ze které se odebíraly vzorky.
- Současně jak se na vršek kolony přiváděl ethylenglykolový roztok solí, pára o tlaku 0,9 MPa se přiváděla na spodek kolony rychlostí 795 g za hodinu. Pokus se prováděl 6 hodin a analýza destilačního zbytku ukázala, že obsahoval 5,6 % chloridu hořečnatého, 20,1 % chloridu vápenatého, 76,1 % vody a jen 0,07 % ethylenglykolu. Obsah chloridu vápenatého a hořečnatého se stanovoval titrací EDTA, obsah vody Karl Fischerovou titrací a obsah ethylenglykolu HPLC.

Příklad 10 – pokusná provozní výroba bezvodého chloridu hořečnatého

Použito se kontinuální recyklační pokusné zařízení, aby ověřilo tento způsob ve větším měřítku.

5

Roztok chloridu hořečnatého ve vodě o koncentraci 33 % hmotn. 10 se čerpal rychlostí 53 g za minutu do dvoulitrového skleněného mísicího tanku 11 společně s recyklovaným ethylenglykolem 12, který se čerpal rychlostí 100 g za minutu. Oba proudy se mísily za pomoci svrchu vedeného rychloběžného míchadla. Směs ethylenglykolu, chloridu hořečnatého a vody 13 se pak čerpala do série dehydratačních destilačních kolon. Destilační kolony 14, 15 a 16 pracovaly co nejefektivnějším způsobem pro oddělování vody od ethylenglykolu a chloridu hořečnatého. Energie se do kolon dodávala za pomoci parních hadů v předvápěcích a voda 17 se odváděla z vršku kolony a kondenzovala, část kondenzátoru se vracela na vršek kolony, aby se účastnila dělení voda/ethylenglykol. Dehydratační destilační kolony 14, 15 a 16 pracovaly v postupně se zvyšujícím vakuu, aby se zaručila teplota převáření 150 °C, aby se zabránilo rozkladu ethylenglykolu, zatímco se zmenšovala velikost kolony spojená s vysokovakuovou dehydratací. Destilační zbytek 18 z kolony 14 se plnil do kolony 15 a destilační zbytek 19 se plnil do kolony 16. Kolona 14 pracovala za atmosférického tlaku, kdežto kolony 15 a 16 za sníženého tlaku.

20

Destilační zbytek 20 z kolony 16 měl teplotu 150 °C a stanovením byl nalezen obsah vody 0,015 % a obsah chloridu hořečnatého 15 % hmotn., zbytek byl ethylenglykol.

25

Dehydratovaný roztok ethylenglykol/chlorid hořečnatý 20 se kontinuálně čerpal rychlostí 117 g za minutu do 20l krystalizátoru 21, za současného odděleného přidávání bezvodého plynného amoniaku 22 rychlostí 34 g za minutu. Krystalizátor 21 se skládal z tanku s plochým dnem, který byl opatřen čtyřmi vnitřními zářezky a pláštěm s chladicí vodou. Obsah krystalizátoru se míchal svrchu vedeným čtyřramenným rychloběžným míchadlem, které rotovalo rychlostí 750 ot/min. Dehydratovaný roztok ethylenglykol/chlorid hořečnatý 20 se přidával na hladinu obsahu krystalizátoru, zatímco amoniak 22 se přiváděl do řídké kaše v krystalizátoru přívodní trubicou pod rychloběžné míchadlo. Průtok chladicí vody byl nastaven tak, aby teplota obsahu byla 30 °C. V matečných loužích z krystalizátoru byl stanoven obsah amoniaku 10 % hmotn.

30

Řídká kaše krystalů 23 se čerpala z krystalizátoru 21 konstantní rychlostí tak, aby se udržela ustálená hladina obsahu krystalizátoru 21. Obsah krystalizátoru 23 se vypouštěl do 15l filtračního tlakového kotlíku 24, potaženého polypropylenovou filtrační tkaninou. Pravidelné tlakování suchým dusíkem 25 odfiltrovalo matečné louhy z krystalů. Po 4 hodinách toku obsahu krystalizátoru 23 na filtr 24 se tok z krystalizátoru přepojil na druhý identický filtr (není zakreslen) a 8 kg krystalů chloridu hexaaminhořečnatého se promýlo čtyřikrát 4l dávkou methanolu, který obsahoval 20 % hmotn. amoniaku 26. Po promytí krystaly běžně obsahovaly méně než 0,2 % hmotn. ethylenglykolu a XRD analýza nevykazovala žádnou přítomnost glykolátových sloučenin chloridu hořečnatého.

40

Promyté krystaly chloridu hexaaminhořečnatého 27 se ručně odstranily z filtru 24 a naplnily se do zásobníku pro kontinuální plnění dvoustupňové pece s fluidním ložem (pouze jedna zakreslena) 28. Recyklovaný plynný amoniak 29 se používal k víření obsahu pece a pec se vyhřívala elektrickými prvky. Jednotky byly opatřeny přepadovými trubicami, které dovolovaly kontinuální posun tuhé látky z jedné jednotky 28 do druhé 28.

45

V prvním fluidním loži 28 byla teplota 120 °C, která dovolovala odpaření methanolu z vlhkých krystalů. Druhé fluidní lože pracovalo při teplotě 450 °C, aby se vypražil suchý krystal na bezvodý chlorid hořečnatý, uvolněný plynný amoniak 30 se kontinuálně recykloval do krystalizátoru 21. Pražená tuhá látka 31, která vycházela z druhého lože 28, se spojovala v inertní dusíkové atmosféře ve 20l baňce utěsněné proti vnější atmosféře. Běžný průtok této tuhé látky byl 17 g za minutu. Analýza pražené tuhé látky určila průměrný obsah vápníku menší než 40 ppm.

55

Rozpouštědla 32, která se skládala z roztoku amoniaku v ethylenglykolu, methanolu a malého množství rozpuštěného chloridu hořečnatého, se čerpala kontinuálně rychlostí 180 g za minutu do kolon na regeneraci rozpouštědel 33 a 34. První kolona 33 pracovala za atmosférického tlaku s předvřecí teplotou 150 °C. Destilační zbytek 35 z kolony 33 se kontinuálně čerpal do vysokovakuové kolony 34 s předvřecí teplotou 130 °C, aby se dokončila regenerace methanolu a amoniaku. Kolony 33 a 34 byly konstruovány a pracovaly způsobem, který byl již dříve popsán pro dehydratační kolony. Methanol nasycený amoniakem se spojoval v chladičích a recykloval se na tlakové filtry 24, destilační zbytek 12 z vysokovakuové kolony 34 se recykloval pro další použití do skleněného mísicího tanku 11.

Průmyslová využitelnost

V podstatě bezvodý chlorid hořečnatý, který se vyrábí způsobem podle prvního hlediska tohoto vynálezu a chlorid hořečnatý podle třetího hlediska tohoto vynálezu lze použít v elektrolytické výrobě kovového hořčíku.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého z hydratovaného chloridu hořečnatého rozpuštěním hydrátu chloridu hořečnatého v alkoholu, dehydratováním a zaváděním amoniaku do tohoto roztoku, vytvořením sraženiny obsahující chlorid hexaaminhořečnatý, a oddělením a zahříváním sraženiny, **v y z n a č u j í c í s e t í m ,** že:

(a) se vytvoří alkoholový roztok chloridu hořečnatého smísením hydratovaného chloridu hořečnatého s alkoholem, který je mísitelný s vodou,

(b) alkoholový roztok chloridu hořečnatého se dehydratuje pomocí destilace nebo membránové separace, aby se vytvořil dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého,

(c) vytvoří se sraženina, která obsahuje chlorid hexaaminhořečnatý, oddělením přiváděním dehydratovaného alkoholového roztoku chloridu hořečnatého a amoniaku do reakční nádoby, která obsahuje nevodný roztok amoniaku v alkoholu, který má obsah amoniaku větší než 7 % hmotnostních,

(d) sraženina se oddělí z reakční nádoby,

(e) sraženina se promyje promývacím rozpouštědlem, aby se vytvořila promytá sraženina, a

(f) promytá sraženina se zahřeje, aby vznikl v podstatě bezvodý chlorid hořečnatý.

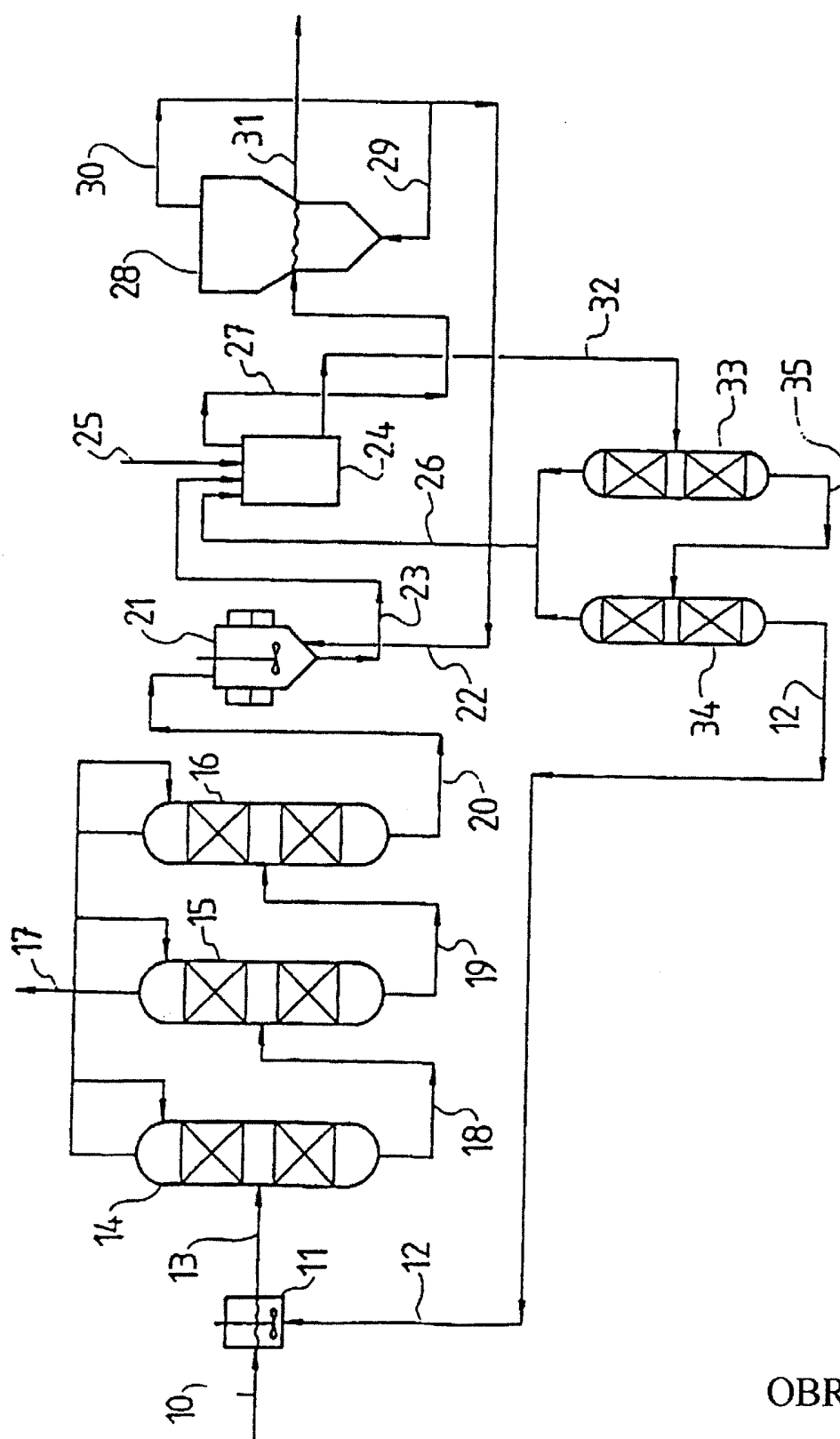
2. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m ,** že se použije alkohol vybraný ze skupiny, sestávající z methanolu, ethanolu, propanolu, butanolu, ethylenglykolu a diethylenglykolu, destilace v kroku (b) se výhodně provádí za sníženého tlaku, sraženina se v kroku (d) oddělí filtrací, dekantací, centrifugací nebo kombinací těchto metod, v kroku (e) se sraženina promyje rozpouštědlem vybraným ze skupiny, sestávající z methanolu, ethanolu, propanolu, butanolu, methanolu nasyceného amoniakem, ethanolu nasyceného amoniakem, propanolu nasyceného amoniakem a butanolu nasyceného amoniakem, a v kroku (f) se zahřeje na teplotu 380 až 500 °C.

3. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle nároku 1, **v y z n a -
č u j í c í s e t í m**, že v kroku (c) se použije nevodný roztok mající obsah amoniaku větší než
7 % hmotn., který je nasycený amoniakem.
- 5 4. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle nároků 1 až 3,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého a
amoniak se současně přivádějí do reakční nádoby.
- 10 5. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle nároku 4, **v y z n a -
č u j í c í s e t í m**, že se alkohol z reakční nádoby před izolací sraženiny recykluje zpět pro
další použití v tomto způsobu.
- 15 6. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle kteréhokoli z nároků 1
až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého
se přivádí do reakční nádoby v kroku (c) za teploty nižší než 45 °C.
- 20 7. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle kteréhokoli z nároků 1
až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého
se přivádí do reakční nádoby v kroku (c) při teplotě vyšší než 45 °C a teplota v reakční nádobě je
na konci tvorby sraženiny nižší než 45 °C.
- 25 8. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle kteréhokoli z nároků 1
až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se v kroku (c) použije série reakčních nádob,
dehydratovaný alkoholový roztok chloridu hořečnatého se přivádí do první ze série reakčních
nádob za teploty vyšší než 45 °C a teplota v poslední ze série reakčních nádob je nižší než 45 °C.
- 30 9. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle kteréhokoli z nároků 1
až 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se alkoholový roztok chloridu hořečnatého dehydratuje
ve stupni (b) destilací, výhodně za sníženého tlaku nebo vakua při teplotě nižší než 150 °C.
- 35 10. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle kteréhokoli z nároků 1
až 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že vznikne dehydratovaný roztok chloridu hořečnatého,
který obsahuje až 5 % hmotn. vody.
- 40 11. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle kteréhokoli z nároků 1
až 10, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že amoniak, který se přivádí do reakční nádoby, je bezvodý
plynný amoniak.
- 45 12. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle kteréhokoli z nároků 1
až 11, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije promývací rozpouštědlo vybrané ze skupiny,
sestavující z methanolu nasyceného amoniakem, ethanolu nasyceného amoniakem, propanolu
nasyceného amoniakem a butanolu nasyceného amoniakem.
- 50 13. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle nároku 12, **v y z n a -
č u j í c í s e t í m**, že promývací rozpouštědlo je methanol nasycený amoniakem při teplotě
v rozmezí 3 až 40 °C.
- 55 14. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle kteréhokoli z nároků 1
až 13, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se promytá sraženina zahřeje v kroku (f) v pražicí peci,
rotační peci nebo ve fluidním loži.
15. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle nároku 14, **v y z n a -
č u j í c í s e t í m**, že se promytá sraženina zahřeje na 380 až 500 °C, výhodně ve fluidním
loži při teplotě v rozmezí 400 až 500 °C.

16. Způsob přípravy v podstatě bezvodého chloridu hořečnatého podle nároku 15, **v y z n a -
č u j í c í s e t í m**, že se promytá sraženina zahřeje ve fluidním loži při teplotě nižší než 120 °C a potom při teplotě v rozmezí 400 až 500 °C.

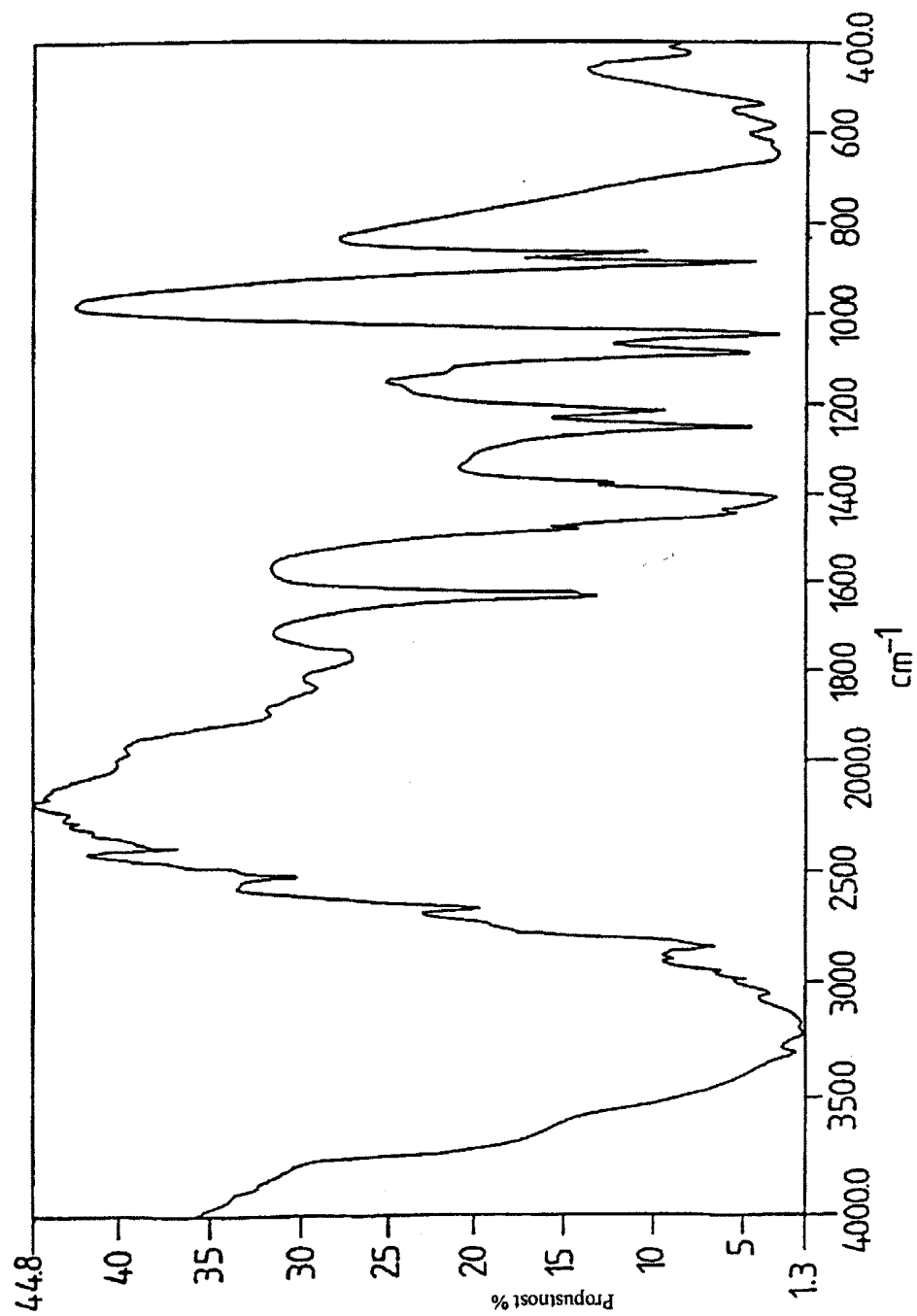
5

5 výkresů

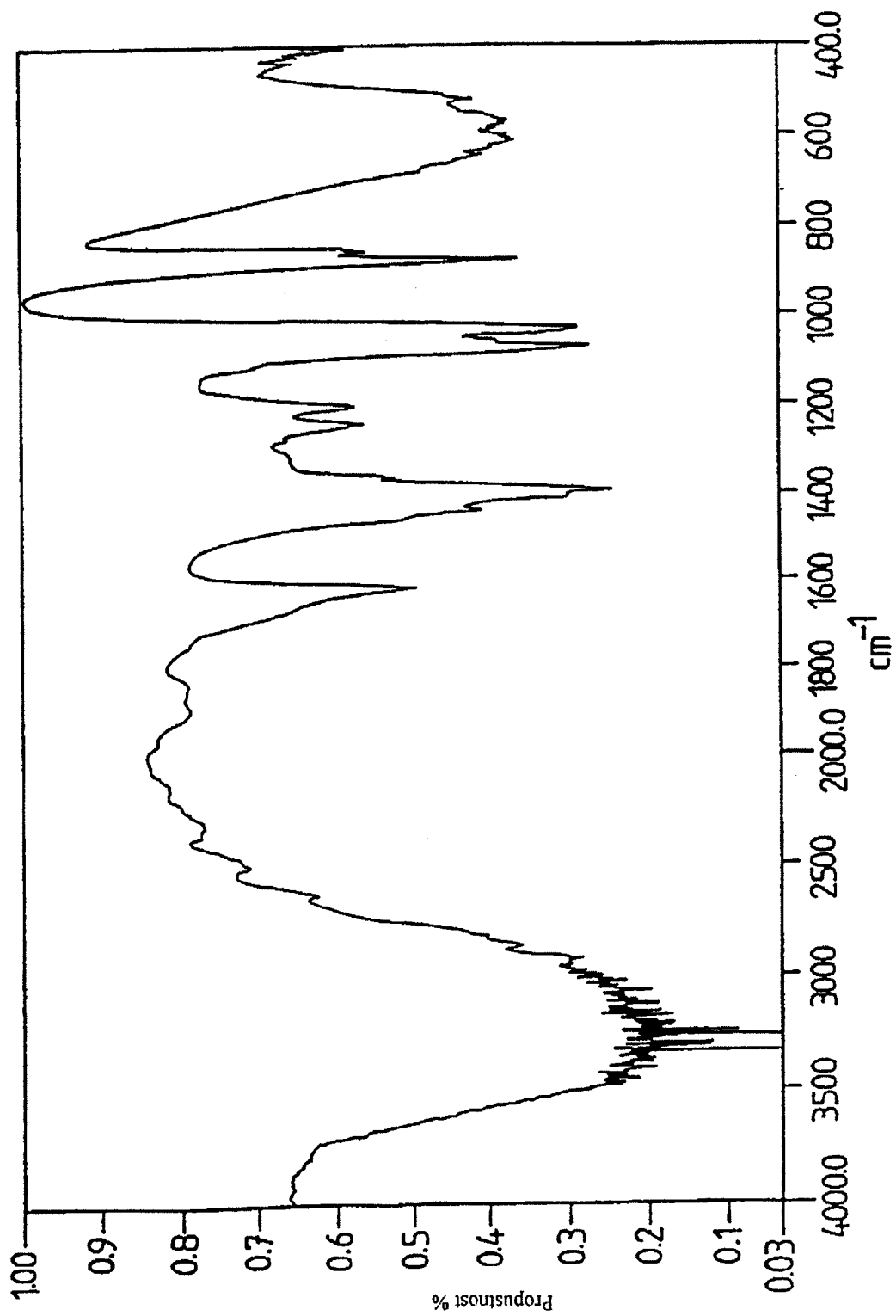


OBR. 1

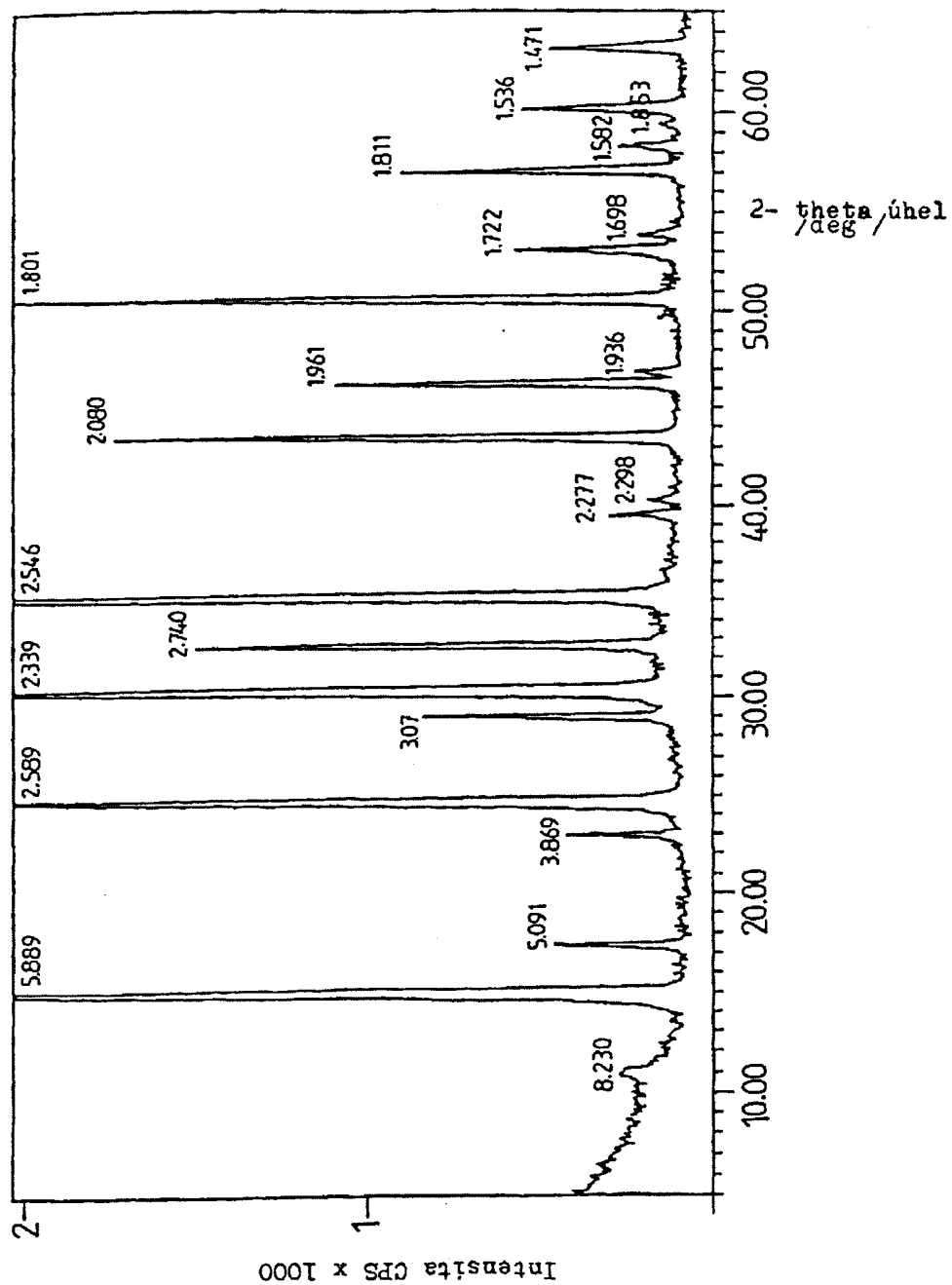
OBR. 2



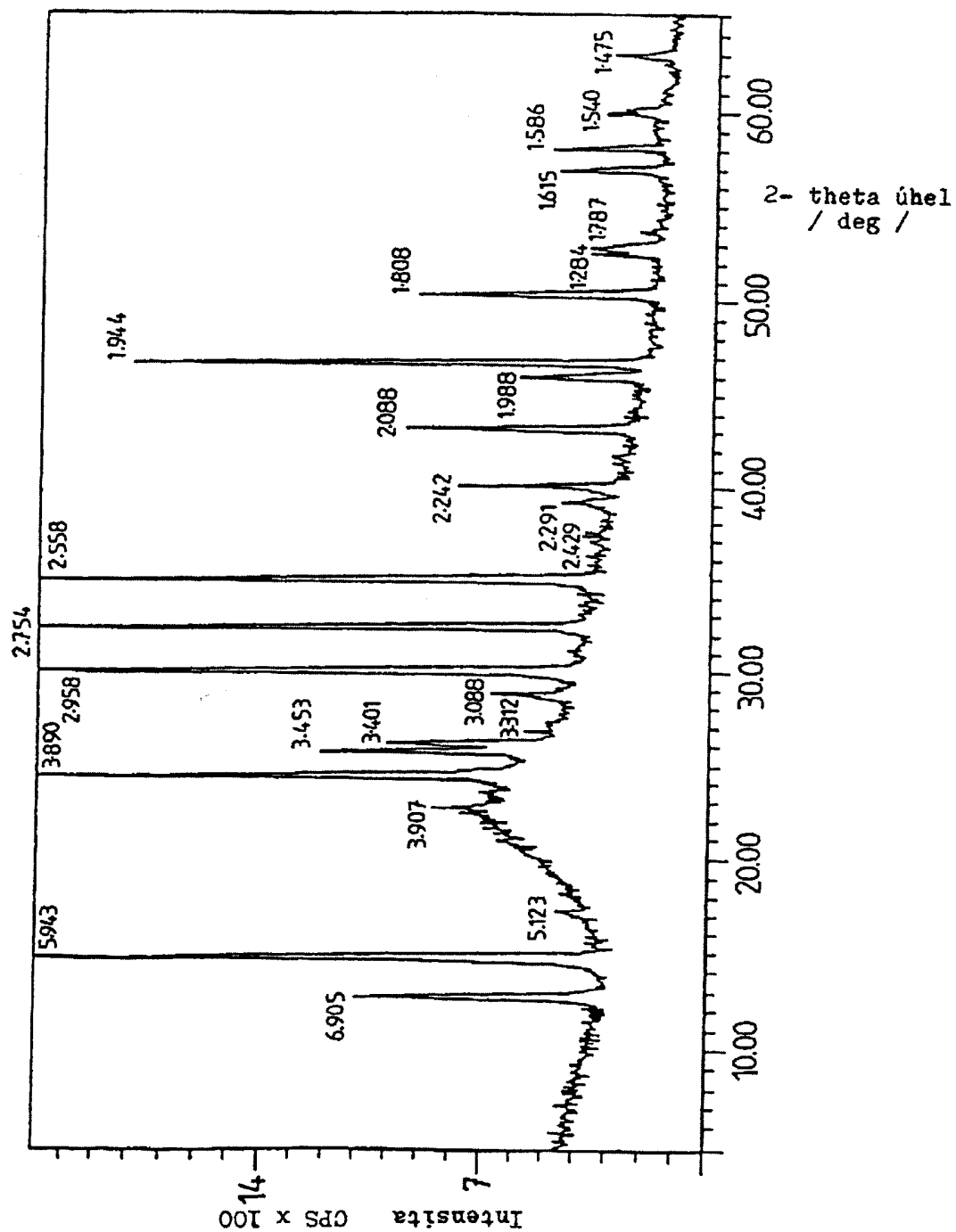
OBR. 3



OBR. 4



OBR. 5



Konec dokumentu