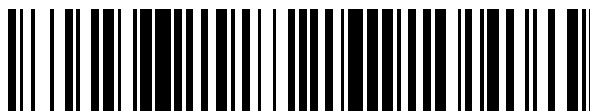


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 008**

51 Int. Cl.:

**C01C 1/24** (2006.01)

**C01F 5/08** (2006.01)

**C01D 5/00** (2006.01)

**C01D 5/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2010 E 10719792 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2411330**

54 Título: **Proceso para la producción simultánea de sulfato de potasio, sulfato de amonio, hidróxido de magnesio y/o óxido de magnesio a partir de una sal mixta de kainita y amoniaco**

30 Prioridad:

**27.03.2009 IN DE06182009**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**18.12.2013**

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL  
RESEARCH (100.0%)  
Anusandhan Bhawan, 2 Rafi Marg  
New Delhi 110 001, IN**

72 Inventor/es:

**GHOSH, PUSHPITO KUMAR;  
MODY, HARESH MAHIPATLAL;  
CHUNAWALA, JATIN RAMESHCHANDRA;  
GANDHI, MAHESHKUMAR RAMNIKLAL;  
BAJAJ, HARI CHAND;  
MAITI, PRATYUSH;  
JOSHI, HIMANSHU LABHSHANKER;  
DERAIYA, HASINA HAJIBHAI y  
SARAIYA, UPENDRA PADMAKANT**

74 Agente/Representante:

**RIZZO, Sergio**

ES 2 435 008 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción simultánea de sulfato de potasio, sulfato de amonio, hidróxido de magnesio y/o óxido de magnesio a partir de una sal mixta de kainita y amoníaco

Campo de la invención

5 **[0001]** La presente invención hace referencia a un proceso para la producción simultánea de sulfato de potasio (SOP), sulfato de amonio, hidróxido de magnesio modificado en superficie y/o óxido de magnesio que se caracteriza por la cogeneración de dichos productos mediante el uso de sal mixta de kainita y amoníaco como únicas materias primas consumibles.

10 Antecedentes de la invención

**[0002]** La sal mixta de kainita se obtiene a partir de salmueras residuales. En su forma pura se trata de una sal doble de  $\text{KCl.MgSO}_4.3\text{H}_2\text{O}$  aunque, dado que se obtiene de las salmueras residuales, contiene normalmente impurezas de  $\text{NaCl}$  y  $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ .

15 **[0003]** El sulfato de potasio es un fertilizante doble que contiene un 50 % de  $\text{K}_2\text{O}$  y un 18 % de azufre. Tiene además otras aplicaciones tal y como se ha documentado en invenciones previas.

**[0004]** El hidróxido de magnesio tiene un uso comercial en la industria de la pulpa y del papel y también como antiácido, retardante de fuego, base blanda y como intermediario en la producción de fertilizantes, magnesia y varios productos químicos de magnesio.

20 **[0005]** El sulfato de amonio se emplea como fertilizante doble y contiene un 21,5 % de N y un 24,6 % de S. También se emplea como materia prima en la producción de diversos productos químicos.

**[0006]** Cabe citar la patente US 7.041.268 del 8 de mayo de 2006 de Ghosh et al. que trata ampliamente la técnica anterior relacionada con el sulfato potásico (también conocido como sulfato de potasio o SOP) derivada de fuentes de salmuera residual.

25 **[0007]** Cabe también citar la misma patente que revela la preparación de sulfato de potasio y magnesia de manera integrada a partir de sal mixta de kainita y cal. Se obtiene yeso como producto secundario. La sal de kainita cruda obtenida a partir de salmueras salinas mediante evaporación solar se trata con agua y con un flujo de residuos del proceso para convertirlo en schoenita ( $\text{K}_2\text{SO}_4.\text{MgSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$ ) filtrando al mismo tiempo impurezas no deseadas presentes en la kainita cruda. El lixiviado, que contiene  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se desulfata con  $\text{CaCl}_2$  y se permite que se evapore más para recuperar la sal doble de carnalita ( $\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ) que se descompone con agua y se filtra caliente para obtener  $\text{KCl}$  en estado puro. Mientras tanto, el licor madre rico en  $\text{Mg}^{2+}$  se trata con cal para producir  $\text{Mg(OH)}_2$  a la vez que se produce el  $\text{CaCl}_2$  necesario para la desulfatación. La schoenita y el  $\text{KCl}$  se tratan con agua para recuperar  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en estado sólido mientras se recicla el licor madre en la fase de descomposición de la kainita. El mayor inconveniente de este proceso es que la calidad de la cal puede variar y, con ella, la calidad del hidróxido de magnesio. Otro inconveniente es la eliminación del subproducto de yeso para el que en ocasiones es difícil encontrar un

35 mercado.

**[0008]** Cabe hacer referencia a la patente US 4.504.458 del 12 de marzo de 1985 de Knudsen que revela un método para convertir yeso en sulfato de potasio o sulfato de sodio sometiendo la lechada acuosa de yeso a un intercambiador

de aniones (en forma de cloruro) en un medio ácido, lo que ofrece como resultado una solución de cloruro de calcio y resina en forma de sulfato. La resina intercambiadora de aniones se pone en contacto posteriormente con cloruro potásico o cloruro de sodio regenerando, así, la resina cargada de sulfato para formar una resina cargada de cloruro y un sulfato de potasio o una solución de sulfato de sodio.

5 **[0009]** Cabe citar a E. Sacher, ISMA Tech. Conf. 1968 que describe el proceso de Merseberg para la producción de sulfato de amonio a partir de yeso natural.

**[0010]** También cabe hacer referencia al artículo "Disposal or use of gypsum in production of ammonium sulfate" de N. D. Gopinath en Phosphoric Acid, Vol. 1, Parte II, (ed. A. V. Slack), Marcel Dekker, Nueva York, 541-566 (1968) que trata la conversión de yeso en sulfato de amonio al reaccionar con carbonato amónico. No se aportan unos parámetros  
10 detallados del proceso ni se menciona la utilidad del subproducto de carbonato de calcio.

**[0011]** Durante la elaboración mediante un procedimiento húmedo de ácido fosfórico, la materia prima básica de la que están hechos la mayoría de fertilizantes fosfatados, se reacciona el fosfato natural concentrado con ácido sulfúrico, lo que da como resultado la producción de cantidades sustanciales del subproducto de yeso conocido como "fosfoyeso". Se han presentado diversas propuestas para convertir el fosfoyeso y el yeso en productos útiles y económicos por  
15 medios químicos. En todos los casos, a pesar de que es técnicamente factible, el coste de los productos químicos necesarios para llevar a cabo la conversión ha superado el valor del producto resultante. Un ejemplo sería la reacción de yeso con amoníaco y dióxido de carbono para formar sulfato de amonio y carbonato de calcio. Debido a su baja pureza comparada con el yeso natural, el uso del fosfoyeso no ha resultado económico en estas circunstancias.

**[0012]** Cabe citar el artículo de M. Chou et al. en  
20 [www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/40\\_4\\_CHICAGO\\_08-95\\_0896.pdf](http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/40_4_CHICAGO_08-95_0896.pdf)

**[0013]** Dicho artículo nos enseña la producción de sulfato de amonio y carbonato de calcio a partir de yeso. La reacción produce carbonato de calcio insoluble y una solución de sulfato de amonio. Los autores manifiestan en el mismo que la técnica, aunque en principio resultaba atractiva, no es viable comercialmente debido a algunos problemas con el precio y la calidad del yeso natural y la falta de disponibilidad de una fuente económica de dióxido de carbono.

25 **[0014]** Cabe hacer referencia al proceso de Solvey que nos muestra la preparación de ceniza de sosa a partir de NaCl, NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> con la cogeneración de NH<sub>4</sub>Cl. Se obtiene CO<sub>2</sub> mediante la calcinación de piedra caliza (CaCO<sub>3</sub>) mientras que la cal obtenida se reacciona con NH<sub>4</sub>Cl para reciclar el amoníaco con la coproducción de CaCl<sub>2</sub> residual que se libera como efluente.

**[0015]** El óxido de magnesio es un importante compuesto que se emplea en diversas industrias. El óxido de magnesio  
30 tiene el punto de fusión más elevado de entre los óxidos con un precio moderado y es, por tanto, una importante materia prima para los ladrillos refractarios y otros materiales. Es el único material, además del ZrO<sub>2</sub>, que puede soportar un calentamiento durante largos periodos por encima de los 2000°C.

**[0016]** Cabe citar la solicitud de patente US 20007019121 de Ghosh et al. que revela un método para la preparación de MgO a partir de la reacción de sal de magnesio con sosa cáustica o cal. El Mg(OH)<sub>2</sub> crudo se calcina directamente y  
35 posteriormente se trata con agua para desintegrar la masa espontáneamente y así generar una lechada y disolver las sales solubles. Esta lechada es mucho más fácil de filtrar y de lavar que la lechada original de Mg(OH)<sub>2</sub>. No se menciona ningún método para acelerar la filtración de la propia lechada de Mg(OH)<sub>2</sub>.

Objeto de la invención

- 5 [0017] El principal objetivo de la presente invención es diseñar un proceso integral para la producción simultánea de sulfato de potasio, sulfato de amonio, hidróxido de magnesio y/o óxido de magnesio a partir de sal mixta de kainita y amoníaco.
- [0018] Otro objetivo es convertir el subproducto de yeso generado en el proceso SOP/MgO de la patente US 7.041.268 en un fertilizante de sulfato de amonio más valioso mediante las técnicas anteriores del proceso de Merseberg a la vez que se utiliza el subproducto de carbonato de calcio en el propio proceso integrado.
- 10 [0019] Otro objetivo es someter el carbonato de calcio a calcinación y utilizar el dióxido de carbono en la producción de sulfato de amonio.
- [0020] Otro objetivo es utilizar la cal obtenida de la calcinación del carbonato de calcio para la preparación de  $Mg(OH)_2$  junto con el subproducto  $CaCl_2$  necesario para la desulfatación del licor final de schoenita.
- [0021] Otro objetivo de la invención es generar cal de calidad alta constante en el mismo proceso de modo que el  $Mg(OH)_2$  obtenido de él tenga también una calidad alta constante.
- 15 [0022] Otro objetivo es modificar el  $Mg(OH)_2$  en superficie para mejorar su filtrabilidad durante el proceso.
- [0023] Otro objetivo es emplear dicho  $Mg(OH)_2$  modificado en superficie en otras aplicaciones en las que dicha modificación sea deseable.
- [0024] Otro objetivo es someter el  $Mg(OH)_2$  modificado en superficie a calcinación para producir MgO que se libera del modificador de superficie y que posee una pureza  $\geq 97\%$ .
- 20 [0025] Otro objetivo es filtrar el licor final de schoenita del proceso de la técnica anterior de la patente US 7.041.268 para asegurar que el yeso obtenido de la desulfatación del licor –y que se emplea posteriormente en el proceso de Merseberg- esté libre de insolubles.
- [0026] Otro objetivo es lavar el yeso con agua para eliminar las sales solubles y garantizar que el licor de sulfato de amonio y el carbonato de calcio estén libres de dichas impurezas.
- 25 [0027] Otro objetivo es garantizar una conversión  $>95\%$  del yeso en el proceso de Merseberg.
- [0028] Otro objetivo es neutralizar el amoníaco residual en el filtrado del proceso de Merseberg con ácido sulfúrico para eliminar la necesidad de la recuperación de amoníaco a la vez que se aumenta la concentración de sulfato de amonio en el licor.
- [0029] Otro objetivo es someter el sulfato de amonio acuoso a cristalización por evaporación para recuperar sulfato de amonio sólido y reciclar el licor madre de sulfato de amonio en los lotes posteriores de producción de sulfato de amonio.
- 30 [0030] Otro objetivo es aprovechar la solubilidad relativamente más elevada del yeso en agua para lavar el yeso residual en el carbonato de calcio y mejorar su pureza a  $>98\%$ .
- [0031] Otro objetivo es usar  $CaCO_3$  de mayor pureza para iniciar el proceso integrado.
- [0032] Otro objetivo es minimizar la necesidad de agua dulce en el proceso.

35

Resumen de la invención

**[0033]** Por consiguiente, la presente invención revela un método para la producción simultánea de sulfato de potasio (SOP), sulfato de amonio, hidróxido de magnesio modificado en superficie y/o óxido de magnesio que se caracteriza por la cogeneración de dichos productos usando sal mixta de kainita y amoníaco como únicas materias primas consumibles. Dicho proceso comprende las siguientes fases:

- a) La conversión, en una primera zona de reacción, de la sal mixta de kainita en schoenita mediante el proceso de lixiviación acuosa. Dicho proceso consiste en la reacción de la sal mixta de kainita con agua y el licor final de SOP de la fase (e) seguida de la separación de la schoenita pura del licor final de schoenita (SEL por sus siglas en inglés).
- b) El tratamiento del licor final de schoenita puro obtenido en la fase (a) con  $\text{CaCl}_2$  acuoso para separar el sulfato en forma de yeso, seguido de la filtración de la masa para recuperar el yeso y el licor final de schoenita desulfatado.
- c) El sometimiento del licor final de schoenita desulfatada de la fase (b) a evaporación para obtener carnalita sólida y un licor rico en  $\text{MgCl}_2$ .
- d) La descomposición de la carnalita obtenida en la fase (c) con agua para recuperar el KCl y el licor descompuesto de carnalita (CDL por sus siglas en inglés) que contiene  $\text{MgCl}_2$  y KCl residual.
- e) El tratamiento de la schoenita pura de la fase (a) con el KCl obtenido en la fase (d) para producir sulfato de potasio (SOP), a la vez que se recicla el licor final de SOP en el proceso de la fase (a).
- f) El lavado del yeso recuperado en la fase (b) para minimizar las impurezas adheridas.
- g) La puesta en contacto, en una segunda zona de reacción, del yeso obtenido en la fase (f) con licor de amoníaco o licor madre de sulfato de amonio reciclado obtenido en la fase (i) y dióxido de carbono obtenido en la fase (k) para producir una solución de sulfato de amonio y un subproducto de  $\text{CaCO}_3$  mediante la reacción de Merseberg.
- h) La filtración del  $\text{CaCO}_3$  de los productos de la fase (g) seguida de la neutralización del filtrado con ácido sulfúrico para convertir el amoníaco residual en sulfato de amonio.
- i) La evaporación del filtrado neutralizado que se obtuvo en la fase (h) para recuperar el sulfato de amonio, a la vez que se recicla el licor madre de sulfato de amonio de la fase (g).
- j) El lavado del  $\text{CaCO}_3$  obtenido en la fase (h) con agua para minimizar el yeso no reaccionado y las impurezas solubles adheridas, seguido de la calcinación durante un período de 1 a 3 horas a  $800 - 1000^\circ\text{C}$  para obtener  $\text{CO}_2$  y cal viva de alta pureza.
- k) El envasado del  $\text{CO}_2$  y el reciclaje de la fase (g).
- l) El apagado de la cal generada en la fase (j) con agua descarbonatada y su tratamiento con CDL generado en la fase (d) y/o licor rico en  $\text{MgCl}_2$  obtenido en la fase (c) para producir la dispersión de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{CaCl}_2$  acuoso.

- m) La adición de un agente modificador de superficies que facilite la filtración de  $Mg(OH)_2$ , mientras que simultáneamente se obtiene el  $Mg(OH)_2$  modificado en superficie necesario para aplicaciones de composición especiales.
- n) La separación del  $Mg(OH)_2$  modificado en superficie de la lechada obtenida en la fase (m) mediante cualquier proceso conocido y la recuperación del filtrado que contiene  $CaCl_2$ , seguida de su reciclaje para el proceso de desulfatación de la fase (b).
- o) La calcinación del  $Mg(OH)_2$  obtenido en la fase (n) para recuperar  $MgO$  de alta pureza y que quema de manera simultánea el modificador de superficie.

10 **[0034]** Según una forma de realización de la invención, la sal mixta de kainita está compuesta de un 15 – 22 % de  $KCl$ ; un 28 – 40 % de  $MgSO_4$  y un 5 – 10 % de  $MgCl_2$ .

**[0035]** Según otra forma de realización de la invención, la operación de lixiviación acuosa se lleva a cabo empleando agua dulce o agua subterránea salobre, o incluso agua de mar junto con el licor final de SOP reciclado.

15 **[0036]** Según otra forma de realización de la invención, la proporción de  $K^+$  en forma de schoenita pura y de SEL de la fase (a) era de 0,8-1,2 dependiendo de la cantidad de agua añadida y el contenido de sulfato de SEL oscilaba entre el 5-12 % (p/v).

**[0037]** Según otra forma de realización de la invención, el yeso obtenido en la fase (b) tenía una pureza alrededor del 96-99 % (p/p).

20 **[0038]** Según otra forma de realización de la invención, el amoníaco residual en el filtrado obtenido en la fase (b) se neutralizó con ácido sulfúrico para convertirlo en sulfato de amonio.

**[0039]** Según otra forma de realización de la invención, el  $CaCO_3$  obtenido en la fase (h) presentaba una pureza que oscilaba entre el 95-97 %.

**[0040]** Según otra forma de realización de la invención, el  $CaCO_3$  obtenido en la fase (h) se lavó con agua para minimizar el yeso no reaccionado y las impurezas solubles adheridas.

25 **[0041]** Según otra forma de realización de la invención, la calcinación del  $CaCO_3$  de la fase (j) se llevó a cabo a una temperatura que oscilaba entre los 800-1000°C durante un período de 1 a 3 horas.

**[0042]** Según otra forma de realización de la invención, el agua descarbonatada usada en la preparación de la lechada de cal (cal apagada) de la fase (1) se obtuvo tratando el agua con cal y eliminando la materia en suspensión.

30 **[0043]** Según otra forma de realización de la invención, el cloruro de magnesio en licor descompuesto de carnalita se complementó con licor rico en  $MgCl_2$  obtenido en la fase (c), si fuera necesario, para la preparación de  $CaCl_2$  y  $Mg(OH)_2$  según el proceso de la fase (1).

**[0044]** Según otra forma de realización de la invención, la relación molar de cal y  $MgCl_2$  oscilaba entre el 0,8:1 y el 0,95:1 en la reacción de la fase (1).

35 **[0045]** Según otra forma de realización de la invención, el agente modificador de superficie era un ácido graso libre y, más concretamente, un ácido esteárico y la relación de agente modificador de superficie y el  $Mg(OH)_2$  de la fase (m) oscilaba entre el 0,01:1 y el 0,05:1 (p/p).

[0046] Según otra forma de realización de la invención, el índice de filtración de  $Mg(OH)_2$  fue 2-3 veces más rápido en una prensa de filtro y la torta húmeda de  $Mg(OH)_2$  tenía un contenido de humedad un 8-15 % más bajo que sin el uso de un agente modificador de superficie.

5 [0047] Según otra forma de realización de la invención, la pureza del MgO obtenido en la fase (o) oscilaba entre el 95-99,5 % (expresado en peso seco).

#### Descripción detallada de la invención

10 [0048] El licor final de schoenita obtenido en el método de SOP/MgO de la patente US 7.041.268 se filtra antes de la desulfatación y el yeso resultante, tras ser lavado con agua, se reacciona con amoníaco acuoso y  $CO_2$  para producir sulfato de amonio y carbonato de calcio. El carbonato de calcio se lava posteriormente con agua para minimizar la impureza del yeso no reaccionado y, después, se calcina para obtener CaO y  $CO_2$ . Luego, el CaO se convierte en lechada de cal al extinguirlo con agua descarbonatada. La cal apagada se reacciona con licor descompuesto de carnalita (CDL) y/o un flujo rico en  $MgCl_2$  adecuado para producir una lechada de  $Mg(OH)_2$  en  $CaCl_2$  acuoso. A esto se le añade un agente modificador de superficie para mejorar la filtrabilidad y también para producir  $Mg(OH)_2$  modificado en  
15 superficie necesario en algunas aplicaciones concretas, mientras que el resto de  $Mg(OH)_2$  se calcina para quemar el modificador de superficie y producir de manera simultánea MgO de alta pureza. La solución de  $CaCl_2$  obtenida de la filtración se emplea en el proceso de desulfatación produciendo un licor final de schoenita desulfatada y a partir del cual se obtiene KCl con el fin de reaccionarlo posteriormente con schoenita pura y, así, obtener SOP para completar de este modo todo el ciclo de integración.

20 [0049] La principal actividad inventiva es la integración del conocido método SOP/MgO con el método de Merseberg con el fin de obtener múltiples beneficios.

[0050] Otra actividad inventiva es conseguir dicha integración mediante el uso del yeso generado como subproducto en el método SOP/MgO.

25 [0051] Otra actividad inventiva es la completa utilización del subproducto de carbonato de calcio generado en el método de Merseberg.

[0052] Otra actividad inventiva es la utilización del carbonato de calcio por medio de sus componentes, principalmente la cal y el dióxido de carbono, los cuales son esenciales para el proceso integral y se obtienen fácilmente mediante la calcinación del carbonato de calcio.

30 [0053] Otra actividad inventiva es conseguir la independencia de la calidad de la cal en el método SOP/MgO integral y generar, en su lugar, cal de una calidad sistemáticamente alta en el propio método de modo que el  $Mg(OH)_2$  obtenido sea también de alta calidad.

[0054] Otra actividad inventiva es conseguir, por un lado, una calidad de cal alta extrayéndola del carbonato de calcio y obtener dicha calidad del carbonato de calcio lavando el yeso no reaccionado, única impureza en el carbonato de calcio. Y, por otro lado, extrayendo la alta calidad del yeso para el método de Merseberg y obtener dicha calidad del yeso  
35 filtrando el licor final de schoenita anterior a la desulfatación y lavando el yeso después con agua.

[0055] Otra actividad inventiva es el uso de un agente modificador de superficie para mejorar la filtrabilidad del  $Mg(OH)_2$  generado en el proceso y, al mismo tiempo, generar  $Mg(OH)_2$  modificado en superficie necesario en algunas aplicaciones concretas.

5 [0056] Otra actividad inventiva sería el razonamiento por el cual, en los casos en los que el producto requerido sea  $MgO$ , dicho producto se obtendría mediante la calcinación de  $Mg(OH)_2$  y, en este proceso, el modificador de superficie también se quemaría.

[0057] Otra actividad inventiva es la descomposición de la sal mixta de kainita con agua de mar para minimizar el uso de agua dulce.

10 [0058] Otra actividad inventiva es neutralizar el amoníaco residual en el filtrado del método de Merseberg con ácido sulfúrico para eliminar la necesidad de recuperar amoníaco al mismo tiempo que se aumenta la concentración de sulfato de amonio en el licor.

[0059] *Los siguientes ejemplos se ofrecen a modo de ilustración y no deben interpretarse de manera que limiten el alcance de la presente invención.*

### 15 Ejemplo 1

[0060] Se trataron 200 l de una solución (obtenida tras la descomposición de carnalita con agua) que contenía 2,5 m de concentración de  $MgCl_2$  (total = 500 moles) a temperatura ambiente con 200 l de lechada de cal refinada con un 91,3 % de cal disponible y un 12,25 % (p/v) de  $CaO$  (total = 438 moles). Se agitaron los contenidos durante 30 min y, posteriormente, se filtraron en una prensa de filtro. El volumen del filtrado fue de 290 l y contenía un 11,1 % de  $CaCl_2$ .  
 20 Se lavó la torta con agua y el volumen total del lavado fue de 130 l. El peso de la torta lavada fue de 47 kg, lo que generó 20,8 kg de  $Mg(OH)_2$  una vez seco a 110°C. La pérdida tras el secado fue del 55,7 % (p/p). Una parte del  $Mg(OH)_2$  se calcinó para generar  $MgO$  con una pureza del 95,7 % y un contenido de  $CaO$  del 2,9 %.

### Ejemplo 2

25 [0061] Se calentó a 70°C una solución de 100 l [obtenida tras la recuperación de carnalita por evaporación del licor final de schoenita desulfatado (ver esquema 1)] que contenía una concentración de  $MgCl_2$  de 4,4 m (total = 440 moles) y se trató con 240 l de lechada de cal refinada que poseía un 90,6 % de cal disponible y un 9,1 % (p/v) de  $CaO$  (total = 353 moles). Se agitaron los contenidos a 70°C durante 30 min. Se añadieron 459 g de ácido esteárico y 1 l de agua, se calentó hasta que se fundió y luego se añadió al recipiente de reacción en agitación. Se bajó la temperatura a 40°C bajo  
 30 agitación y se filtraron los contenidos en una prensa de filtro. El volumen del filtrado fue de 230 l y contenía un 14,8 % de  $CaCl_2$ . Se lavó la torta con agua y el volumen total del lavado fue de 165 l. El peso de la torta lavada fue de 38,3 kg, lo que generó 18,5 kg de  $Mg(OH)_2$  al secarse a 110°C. La pérdida tras el secado fue de un 51,6 % (p/p). Una parte del  $Mg(OH)_2$  se calcinó para generar  $MgO$  que contenía un 96,7 % de pureza y un 2,5 % de contenido de  $CaO$ .

[0062] Además de presentar un contenido de agua inferior en la torta húmeda del ejemplo 2 comparado con el ejemplo  
 35 1, se observó que el índice de filtración fue casi dos veces más elevado en el ejemplo 2.

### Ejemplo 3



[0063] El  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  preparado según el procedimiento de los ejemplos 1 y 2 fue sometido a medición del potencial zeta en un analizador de potencial zeta equipado con la versión 3.41 PALS de Brookhaven Corporation y se pueden ver los valores en la siguiente tabla. Se puede observar que los potenciales zeta son notablemente diferentes, lo que indica que el ácido esteárico modifica la superficie del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y dicho proceso se espera que convierta el material en hidrofóbico.

5

muestra de $\text{Mg}(\text{OH})_2$	potencial zeta del producto lavado, mV
A: con tratamiento de ácido esteárico in situ en el momento del lavado	10,55
B: sin tratamiento con ácido esteárico	33,39

[0064] Los ejemplos del 1 a 3 nos enseñan que la incorporación in situ de ácido esteárico en el momento de la filtración de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  provoca una reducción del tiempo de filtrado, disminuye el contenido de humedad en la torta húmeda y también aumenta ligeramente la pureza del  $\text{MgO}$  resultante.

10

#### Ejemplo 4

[0065] El licor final de schoenita (ver esquema 1) se obtuvo a partir de la conversión de la sal mixta de kainita en schoenita tal y como se explicó en la anterior técnica de la patente US 7.041.268. Se filtró para eliminar toda la materia insoluble y, posteriormente, se trató con una solución que contenía  $\text{CaCl}_2$  obtenida a partir de la reacción de  $\text{MgCl}_2$  acuoso con la lechada de cal (ver también esquema 1). El yeso resultante se separó, se lavó con agua y se secó a  $45^\circ\text{C}$  para generar un producto que contenía un 98 % de pureza de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Se suspendieron 200 g (1,14 moles) del yeso en una solución de amoníaco [400 ml;  $\text{NH}_4\text{OH} = 2,53$  moles] en 1 l de reactor de alta presión y se agitó la lechada a 500 rpm. El gas de  $\text{CO}_2$  se introdujo a través de una válvula de entrada de gas. En un principio, el  $\text{CO}_2$  se consumió en la reacción ácido-base con amoníaco. Conforme la reacción se fue equilibrando, la presión comenzó a subir y la válvula de alimentación se cerró cuando la presión alcanzó los 20 psi. La reacción continuó a  $50^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Posteriormente, la reacción se apagó liberando el gas presurizado. El sólido de la masa de reacción se separó mediante filtración, se lavó y se secó a  $110^\circ\text{C}$  para obtener 114 g de  $\text{CaCO}_3$  de un 94,2 % de pureza ( $\text{CaCO}_3 = 1,07$  moles; 93,9 % de conversión en relación con el yeso tomado). Se recuperó el sulfato de amonio de forma separada del filtrado siguiendo procedimientos conocidos.

25

#### Ejemplo 5

[0066] El experimento del ejemplo 4 se repitió con 3,0 kg de yeso en un reactor de alta presión de 10 l. Se obtuvo 1,68 kg de  $\text{CaCO}_3$  con una pureza del 92,7 % junto con 1,98 kg de sulfato de amonio. Luego se lavó el  $\text{CaCO}_3$  con agua para disolver de manera preferente el yeso no reaccionado y las impurezas solubles residuales con el fin de generar un producto con una pureza de  $\text{CaCO}_3$  (p/p) del 97,2 %.

30

#### Ejemplo 6

**[0067]** Se calcinaron 150 g (1,46 moles) de carbonato de calcio preparado en el ejemplo 5 en un horno de mufla a 900°C durante 2h. Después de calcinarlo y enfriarlo, se obtuvieron 84,5 g de cal viva con una pureza de CaO del 96,6 % (p/p) [1,46 moles de CaO]. Se apagaron 75 g (1,3 moles) de cal con agua para obtener 0,5 l de nevisca de cal que se reaccionaron con 0,340 l de una solución que contenía 1,50 moles de MgCl<sub>2</sub> acuoso [esta solución, que contenía además un 2,0 % (p/p) de Ca<sup>2+</sup>, un 0,23 % (p/v) de KCl y un 0,87 % (p/v) de NaCl tenía una gravedad específica de 1,3394 (<sup>0</sup>Be' = 36.74)] obtenida a partir de la evaporación del licor final de schoenita desulfatada para la recuperación de carnalita para el KCl (ver esquema 1). La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes a 75°C durante 30 min. Se añadió ácido esteárico [un 2 % respecto al Mg(OH)<sub>2</sub> (p/p)] como agente modificador de superficie tal y como se describe en el ejemplo 2. La nevisca de Mg(OH)<sub>2</sub> resultante se procesó después tal y como se describe en el ejemplo 2 para obtener 29,5 g de MgO con una composición química MgO = 96,8 % (p/p), CaO = 1,2 % (p/p), CaSO<sub>4</sub> = 0,40 % (p/p).

### Ejemplo 7

**[0068]** Se calcinaron 100 g de carbonato de calcio precipitado del ejemplo 5 tal y como se describe en el ejemplo 6 y se apagaron con agua. La única diferencia respecto al ejemplo 6 fue que el agua empleada para apagarlo se trató primero con cal hidratada y carbón activo seguido de una filtración para eliminar el material insoluble. Después, se trató con una solución de MgCl<sub>2</sub> acuosa tal y como se describe en el ejemplo 6. El MgO obtenido tenía una composición: MgO = 97,9 % (p/p), CaO = 2,0 % (p/p), CaSO<sub>4</sub> = 0,4 % (p/p).

### Ejemplo 8

**[0069]** El experimento del ejemplo 7 se repitió y el MgO obtenido tenía la siguiente composición química: MgO = 98,2 % (p/p), CaO = 1,7 % (p/p), CaSO<sub>4</sub> = 0,4 % (p/p).

**[0070]** Los ejemplos del 4 al 8 nos enseñan que se puede producir carbonato de calcio de alta pureza a partir de yeso obtenido como subproducto en el proceso SOP/MgO y que, además, puede usarse en el lugar de cal convencional obtenida a partir de la calcinación de caliza para producir MgO de una pureza >98 % (p/p). Se podrá comprobar también que el proceso de calcinación para obtener cal a partir de carbonato de calcio genera dióxido de carbono en forma de subproducto que puede reciclarse en el método de Merseberg de los ejemplos 4 y 5.

### Ventajas de la invención

**[0071]** Las principales ventajas de la presente invención son las siguientes:

- i. Consigue añadir valor al yeso obtenido a partir de la desulfatación del licor final de schoenita, lo que ofrece como resultado dos fertilizantes de doble nutriente, principalmente sulfato de potasio y sulfato de amonio, formando parte del mismo proceso.
- ii. Genera carbonato de calcio de alta pureza en el mismo proceso y que se utiliza por completo en la preparación de sulfato de amonio e hidróxido de magnesio/óxido de magnesio de alta pureza.
- iii. Elimina la necesidad de la adquisición de cal de alta pureza y de dióxido de carbono de fuentes externas necesarios para la producción de Mg(OH)<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> – siendo a su vez necesario CaCl<sub>2</sub> para la producción de KCl a partir de licor final de schoenita – y de sulfato de amonio respectivamente.

- iv. Como resultado, la sal mixta de kainita y el amoníaco son las únicas materias primas introducidas, aparte de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico y un agente modificador de superficie que se usan por motivos de simplificación operativa.
- 5 v. El método se encuentra en el terreno de la tecnología ecológica ya que los residuos se convierten en un producto valioso (sulfato de amonio) y se emplea materia prima (carbonato de calcio) durante el proceso.
- vi. Ofrece una fácil filtración del hidróxido de magnesio mediante la incorporación de un agente modificador de superficie en la lechada cruda de  $Mg(OH)_2$ , lo que genera simultáneamente una torta húmeda con un contenido de humedad más bajo.
- 10 vii. La demanda de agua dulce se reduce al poder llevar a cabo diversas operaciones con agua de mar o el agua de los lavados generados en el proceso.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para la producción simultánea de sulfato de potasio (SOP), sulfato de amonio, hidróxido de magnesio modificado en superficie y/o óxido de magnesio caracterizado por la cogeneración de dichos productos utilizando sal mixta de kainita, en la que la kainita es una sal doble de KCl y MgSO<sub>4</sub> acompañada de agua de cristalización y contiene, además, NaCl y MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O como impurezas, y amoníaco como materias primas consumibles. Dicho proceso comprende las siguientes fases:
- 5
- a) La conversión, en una primera zona de reacción, de la sal mixta de kainita en schoenita mediante el proceso de lixiviación acuosa, en la que dicho proceso comprende la reacción de la sal mixta con agua y un licor final de SOP de la fase (e) seguida de la separación de la schoenita pura y de un licor final de schoenita (SEL).
- 10
- b) El tratamiento del licor final de schoenita claro obtenido en la fase (a) con CaCl<sub>2</sub> acuoso para separar el sulfato en forma de yeso, seguido de la filtración de la torta para recuperar el yeso y un licor final de schoenita desulfatada.
- 15
- c) La exposición del licor final de schoenita desulfatada obtenido en la fase (b) a una evaporación para obtener una carnalita sólida y un licor rico en MgCl<sub>2</sub>.
- d) La descomposición de la carnalita obtenida en la fase (c) con agua para recuperar el KCl y un licor descompuesto de carnalita (CDL) que contiene MgCl<sub>2</sub> y KCl residual.
- e) El tratamiento de la schoenita pura de la fase (a) con KCl obtenido en la fase (d) para producir sulfato de potasio (SOP) a la vez que se recicla el licor final de SOP en el proceso de la fase (a).
- 20
- f) El lavado del yeso recuperado en la fase (b) para minimizar las impurezas adherentes.
- g) El contacto, en una segunda zona de reacción, del yeso obtenido en la fase (f) con un licor de amoníaco o un licor madre de sulfato de amonio obtenido en la fase (i) y dióxido de carbono obtenido en la fase (k) para producir una solución de sulfato de amonio y el subproducto CaCO<sub>3</sub> mediante la reacción de Merseberg.
- 25
- h) La filtración de CaCO<sub>3</sub> a partir de los productos de la fase (g), seguida de la neutralización del filtrado con ácido sulfúrico para convertir el amoníaco residual en sulfato de amonio.
- i) La evaporación del filtrado neutralizado obtenido en la fase (h) con el fin de recuperar el sulfato de amonio a la vez que se recicla el licor madre de la fase (g).
- 30
- j) El lavado del CaCO<sub>3</sub> obtenido en la fase (h) con agua para minimizar el yeso no reaccionado y las impurezas solubles adherentes, seguido de calcinaciones para obtener CO<sub>2</sub> y cal viva de alta pureza.
- k) El envasado del CO<sub>2</sub> y el reciclaje en la fase (g).
- 35
- l) La extinción de la cal generada en la fase (j) con agua descarbonatada y el tratamiento con CDL generado en la fase (d) y/o licor rico en MgCl<sub>2</sub> obtenido en la fase (c) para producir una dispersión de Mg(OH)<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub> acuoso.

- m) La adición de un agente modificador de superficie para facilitar la filtración de  $Mg(OH)_2$  a la vez que se obtiene simultáneamente  $Mg(OH)_2$  modificado en superficie necesario para aplicaciones de composiciones especiales.
- n) La separación del  $Mg(OH)_2$  modificado en superficie a partir de la lechada obtenida en la fase (m) mediante cualquier proceso conocido, y la recuperación de un filtrado que contiene  $CaCl_2$  seguida de su reciclaje para el proceso de desulfatación de la fase (b).
- o) La calcinación del  $Mg(OH)_2$  obtenido en la fase (n) para recuperar  $MgO$  de alta pureza que quema simultáneamente el modificador de superficie.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que la sal mixta de kainita está compuesta por 15-22 % de  $KCl$ ; 15-22 % de  $NaCl$ ; 28-40 % de  $MgSO_4$  y 5-10 % de  $MgCl_2$ .
3. Un método según la reivindicación 1, en el que la operación de lixiviación acuosa de la fase (a) según la reivindicación 1 se realiza empleando agua dulce o agua subterránea salobre o incluso agua de mar junto con el licor final de SOP.
4. Un método según la reivindicación 1, en el que la proporción de  $K^+$  en forma de schoenita pura y de SEL de la fase (a) es de 0,8-1,2 dependiendo de la cantidad de agua añadida y el contenido de sulfato de SEL oscila entre el 5-12 % (p/v).
5. Un método según la reivindicación 1, en el que el yeso obtenido en la fase (b) tiene una pureza que oscila entre el 96-99 % (p/p).
6. Un método según la reivindicación 1, en el que el  $CaCO_3$  obtenido en la fase (h) tiene una pureza que oscila entre el 95-97 %.
7. Un método según la reivindicación 1, en el que la calcinación del  $CaCO_3$  en la fase (j) se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 800-900°C durante un período de 1 a 3 horas.
8. Un método según la reivindicación 1, en el que el agua descarbonatada empleada en la preparación de la lechada de cal (cal apagada) de la fase (1) se obtiene mediante el tratamiento del agua con cal y la eliminación de la materia en suspensión.
9. Un método según la reivindicación 1, en el que el cloruro de magnesio en el licor descompuesto de carnalita se complementa con el licor rico en  $MgCl_2$  de la fase (c), si fuera necesario, para la preparación de  $CaCl_2$  y  $Mg(OH)_2$  según el método de la fase (1).

10. Un método según la reivindicación 1, en el que la proporción molar de la cal sobre  $MgCl_2$  oscila entre 0,8:1 y 0,95:1 en la reacción de la fase (1).
- 5 11. Un método según la reivindicación 1, en el que el agente modificador de superficie es un ácido graso libre y, más concretamente, un ácido esteárico y la proporción del agente modificador de superficie sobre el  $Mg(OH)_2$  en la fase (m) oscila entre 0,01:1 y 0,05:1 (p/p).
- 10 12. Un método según la reivindicación 1, en el que el índice de filtración de  $Mg(OH)_2$  es 2-3 veces más rápido en una prensa de filtro y la torta húmeda de  $Mg(OH)_2$  tiene un contenido de humedad un 8-15 % más bajo que aquel en el que no se usa un agente modificador de superficie.
- 15 13. Un método según la reivindicación 1, en el que la pureza del  $MgO$  obtenida en la fase (o) oscila entre el 95-99,59 % (expresada en peso seco).

Esquema 1

