

PATENTE No.: P. 150773

INSTITUTO MEXICANO DE
LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

Dirección Divisinal de Promoción y
Servicios de Información Tecnológica

Concesión: 150773

Folio: PA/I/1978/001212

Documento Interno Bibliorato

DIA DE EXPEDICION: 13 - VII - 84



PA/I/1978/001212

SOLICITUD No.: 175958 DE PATENTE.

FECHA LEGAL: 13 DE DICIEMBRE DE 1978.

HORA: 11:37 A.M.

INVENTO: "METODO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS
DE MAGNESIO Y POTASIO A PARTIR DE UNA SALMUERA -
QUE LOS CONTIENE".

INVENTOR: LUIS ERNESTO MIRAMONTES CARDENAS y ARTURO GUADA-
LUPE FREGOSO INFANTE.

NACIONALIDAD: MEXICANA.

TITULAR: INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

NACIONALIDAD: MEXICANA.

CIUDAD Y PAIS DE RESIDENCIA DEL
TITULAR: *→ Mexico,*
DISTRITO FEDERAL, MEXICO.

PRIORIDAD: _____

CLASE: 08-1.

(51) INT. CL² COLF 5/00; COLD 1/00.

JRS/ecv.

C.c.p. la Gaceta.

150773

'METODO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE MAGNESIO Y POTASIO
A PARTIR DE UNA SALMUERA QUE LOS CONTIENE''


NOMBRE DE LOS INVENTORES: Ing. Luis Ernesto Miramontes Cárdenas y M. -
en C. Arturo Guadalupe Fregoso Infante, ambos de nacionalidad mexicana
y domiciliados en Av. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Deleg. G.A.
Madero, México 07730, D.F., México.

NOMBRE DEL CAUSAHABIENTE: Instituto Mexicano del Petróleo

NACIONALIDAD: Mexicana

DOMICILIO: Av. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152,
Deleg. G.A. Madero, México 07730, D.F., México.

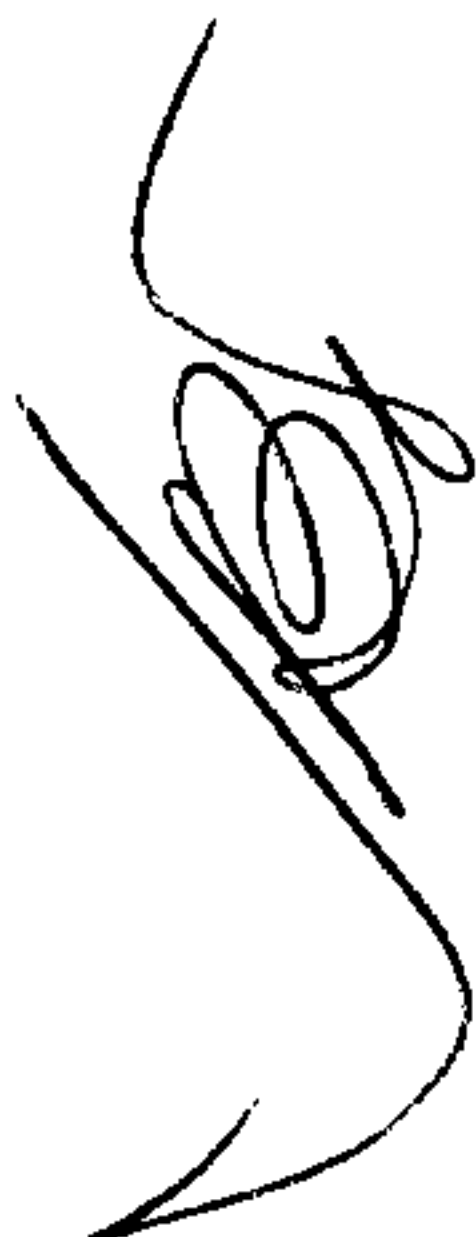
NATURALEZA Y OBJETO DE LA INVENCION



La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener compuestos metálicos a partir de una salmuera, y más particularmente se refiere a un procedimiento para obtener compuestos de magnesio y potasio a partir de una salmuera que contenga iones magnesio, potasio y sodio como cationes principales y iones cloruro y sulfato como aniones principales. Dicho procedimiento consiste esencialmente en someter la salmuera a una primera etapa de amoniacación con amoníaco gaseoso y separar por filtración el pre-

cipitado formado, para recuperar como hidróxido hasta un 90% del magnesio que contenga la salmuera. Posteriormente el líquido filtrado que se obtiene al separar el hidróxido de magnesio se somete a una segunda etapa de amoniación -- con amoniaco gaseoso hasta saturación, se filtra el producto de reacción y el sólido producto de dicha filtración se seca para recuperar en forma de sulfato hasta un 95% del potasio contenido en la salmuera. El líquido filtrado que se obtiene al separar el sulfato de potasio se somete a -- una etapa de carbonatación hasta saturación con bióxido de carbono, se filtra el producto de reacción y a partir del sólido se recupera el magnesio restante en forma de carbonato.

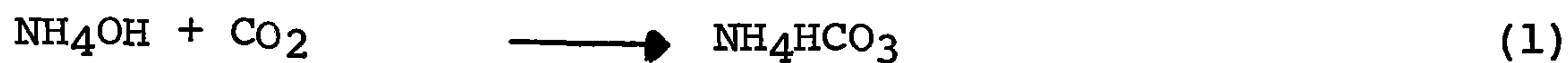
ANTECEDENTES DE LA INVENCION



En 1864, se probó por primera vez el proceso para fabricar carbonato de sodio por el método "al amoniaco", conocido como proceso Solvay en honor a su inventor el Químico belga Ernesto Solvay. Las características de este pro

ceso todavía se aplican y antes de que apareciera la Ingeniería Química en la forma de procesos unitarios, permitió la fabricación industrial exitosa de carbonato de sodio.

El proceso Solvay se caracteriza por un conjunto de reacciones químicas relacionadas entre sí, de tal manera, que se establecen varios ciclos para aprovechar todos los productos. Las reacciones químicas involucradas en el proceso pueden expresarse de la manera siguiente :



En la práctica, una solución saturada de cloruro de sodio se trata con gas amoníaco a saturación y enseguida con bióxido de carbono también a saturación con el objeto de formar el bicarbonato de amonio necesario para efectuar la reacción (2).



De acuerdo con la reacción (2), el bicarbonato precipitado se separa de la solución de cloruro de amonio por filtración y se calcina para regenerar el bióxido de carbono de acuerdo con la reacción (3).

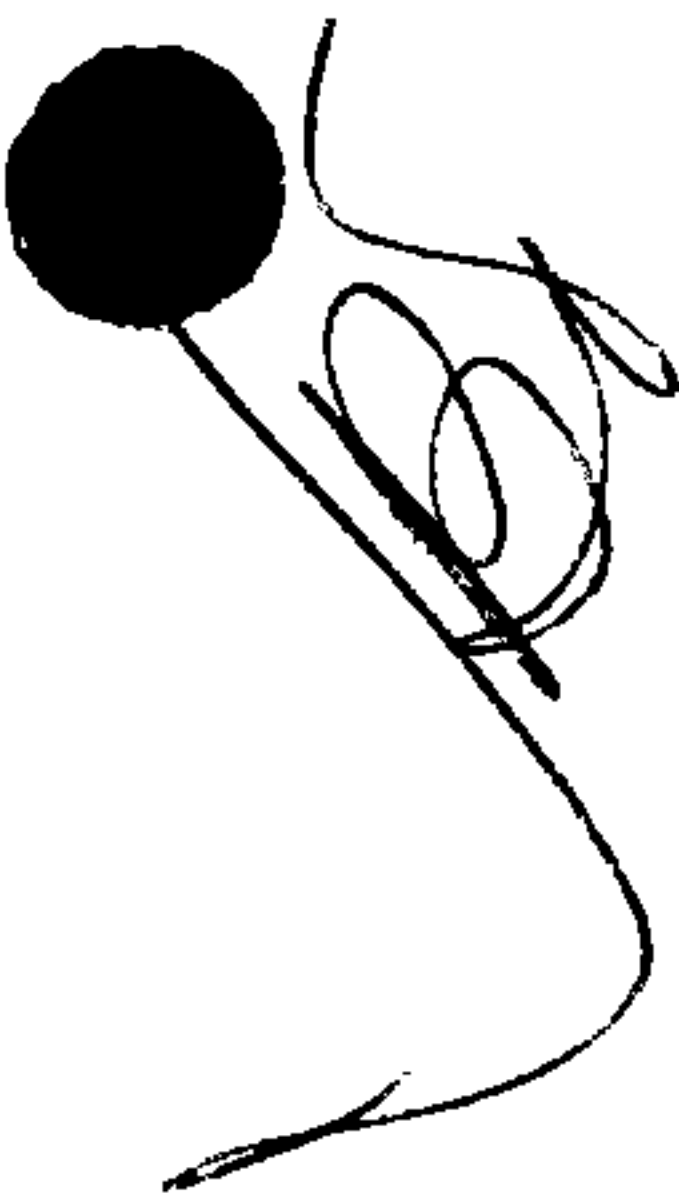
El amoniaco se regenera y reincorpora al proceso tratando la solución de cloruro de amonio con hidróxido de calcio de acuerdo con la reacción (4).

El procedimiento a que se refiere la presente invención, - aprovecha la propiedad que tiene el amoniaco de precipitar selectivamente el hidróxido de magnesio de salmueras ó licores amargos, así como la facilidad con que se recupera a partir de una solución que contenga iones amonio tratando dicha solución con una base tal como hidróxido de calcio.- Aprovecha también la precipitación de sulfato de potasio a partir de salmueras o licores amargos que contengan potasio y iones sulfato y amonio. Dicha precipitación ocurre al incrementar la concentración de cualquiera de los iones sulfato ó amonio.



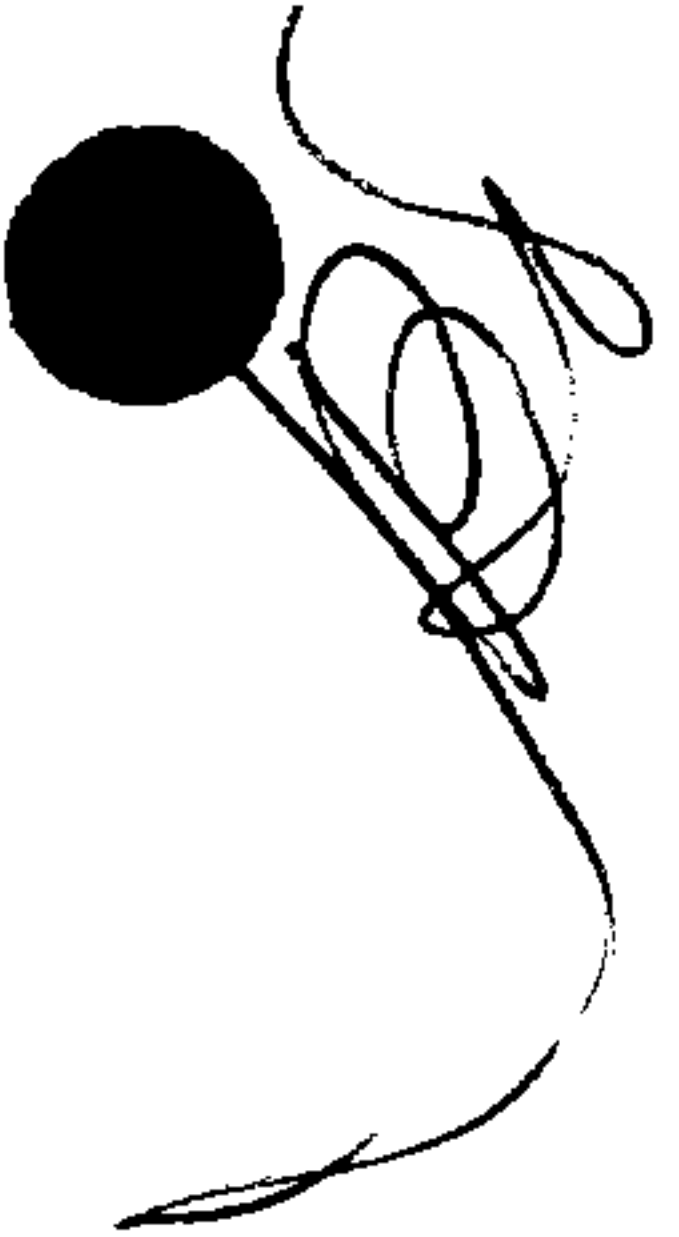
El término salmuera ó licor amargo se emplea para denotar una solución acuosa de sales inorgánicas en concentraciones cuyo intervalo sea desde 0.03% hasta saturación. Los tipos de salmueras o licores amargos a los que se puede aplicar el proceso a que se refiere la presente invención, incluyen soluciones que contengan iones sodio, potasio y magnesio como cationes principales, y iones cloruro y sulfato como aniones principales. El contenido de otros iones tales como calcio o borato generalmente es menor que el de los iones principales. Salmueras típicas incluyen las soluciones acuosas residuales de las salinas, así como el agua de mar y las soluciones acuosas de minerales tales como Schoenita, Kainita, Carnalita y otros.

RESUMEN DE LA INVENCION



La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener compuestos de magnesio y potasio a partir de una salmuera. Dicho procedimiento consiste en someter la salmuera a una primera etapa de amoniación con amoniaco gaseoso, hasta que la salmuera absorba el amoniaco en una relación en peso salmuera-amoniaco que va desde 100:6 a -

100:10. El precipitado formado se separa por filtración, se lava con agua y se seca para recuperar en forma de hidróxido hasta un 90% del magnesio que contenga la salmuera. El líquido filtrado que se obtiene al separar el hidróxido de magnesio se somete a una segunda etapa de amoniacación con amoníaco gaseoso hasta saturación, se filtra el producto de reacción y el sólido que se separa, se seca para recuperar en forma de sulfato hasta un 95% del potasio que contenga la salmuera. Posteriormente, el líquido producto de la segunda filtración se somete a una etapa de carbonatación con bióxido de carbono hasta saturación, se filtra el producto de reacción y el sólido que se obtiene se lava con agua y se seca para recuperar el magnesio restante en forma de carbonato.



Es por lo tanto un objeto de la presente invención, proporcionar un procedimiento para obtener derivados metálicos de alta pureza a partir de una salmuera.

Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar

un procedimiento para recuperar magnesio y potasio a partir de una salmuera.

Un objeto más de la presente invención es el de proporcionar un hidróxido de magnesio que por su elevada pureza -- puede emplearse en la fabricación de cloruro de magnesio, que a su vez es materia prima para fabricar magnesio metálico por el método electrolítico.

Otro objeto más de la presente invención es el de proporcionar un óxido de magnesio que por su elevada pureza puede ser empleado como material refractario en la industria siderúrgica.

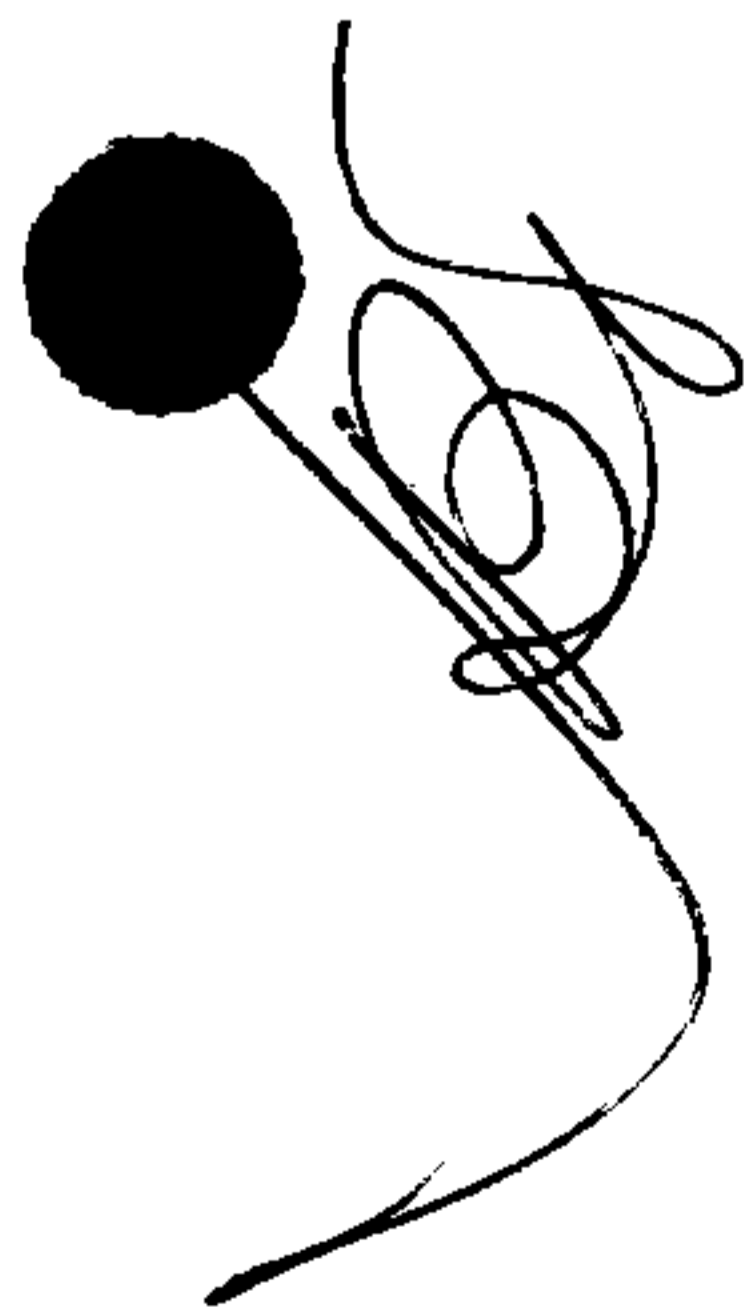
Un objeto adicional de la presente invención es el de proporcionar un sulfato de potasio que puede ser empleado en la elaboración de fertilizantes.



DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para -

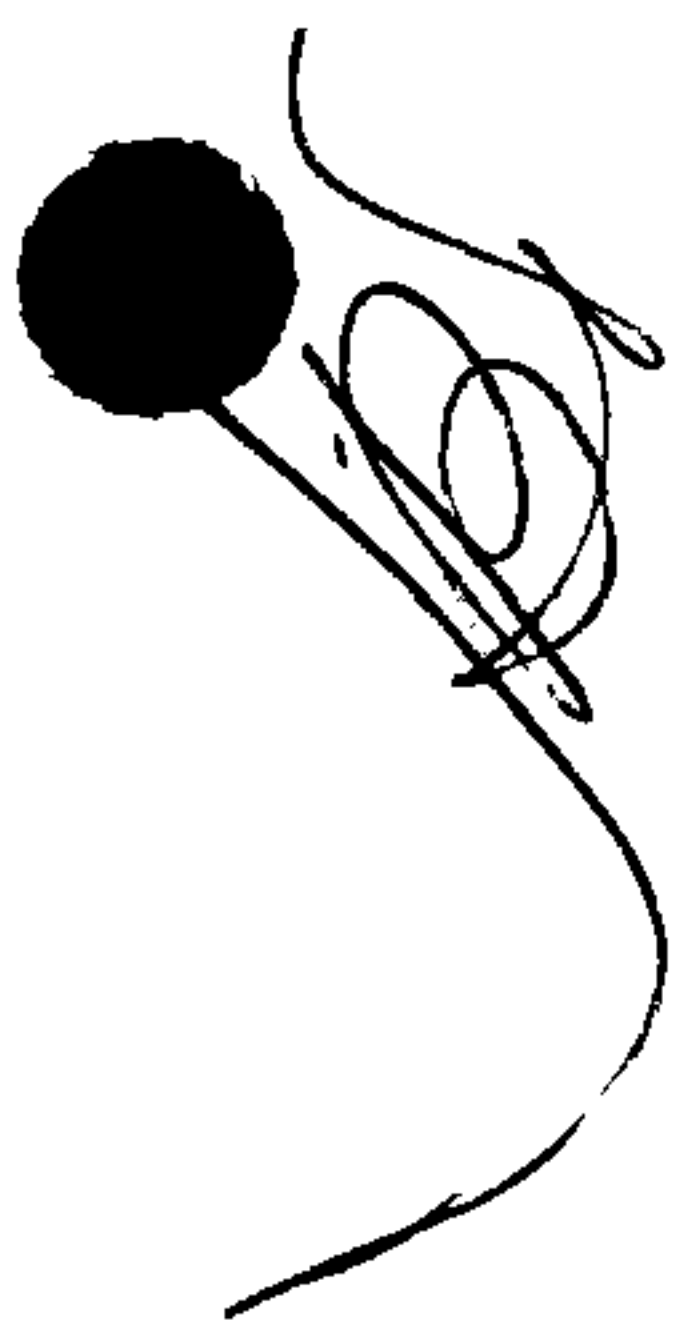
obtener derivados metálicos a partir de una salmuera, y más particularmente se refiere a un procedimiento para obtener compuestos de magnesio y potasio a partir de una salmuera - que contenga iones magnesio, sodio y potasio como cationes principales, y cloruro y sulfato como aniones principales.- Dicho procedimiento consiste en someter la salmuera a una - primera etapa de amoniacación con amoniaco gaseoso y a una -- temperatura dentro del intervalo de 15 a 70°C, hasta que la salmuera absorba el amoniaco en una relación en peso salmuera-amoniaco que va desde 100:6 a 100:10. El precipitado -- que se forma se remueve por filtración, se lava con agua y se seca para recuperar como hidróxido hasta un 90 % del magnesio que contenga la salmuera. El líquido filtrado -- que se obtiene al separar el hidróxido de magnesio se some- te a una segunda etapa de amoniacación con amoniaco gaseoso - hasta saturación, manteniendo la temperatura dentro del in- tervalo de 15° a 70°C, se filtra el producto de reacción y el sólido producto de dicha filtración se seca para recupe- rar en forma de sulfato hasta un 95% del potasio que conten ga la salmuera. Posteriormente, el líquido que se obtiene al separar el sulfato de potasio se somete a una etapa de



carbonatación a temperatura ambiente hasta saturación con bióxido de carbono. El producto de la carbonatación se filtra y el sólido se lava y se seca para recuperar el magne--sio restante en forma de carbonato. Finalmente, al líquido producto de la filtración anterior se le adiciona una base tal como óxido de calcio o hidróxido de calcio y se calienta a ebullición, con el objeto de recuperar el amoniaco y --reincorporarlo al proceso. Una vez recuperado el amoniaco, la suspensión resultante se enfría, se filtra y el líquido--producto de la filtración se evapora a sequedad para obte--ner una mezcla salina que puede ser empleada como sal de --deshielo.

Una de las modalidades de la presente invención, consiste --en adicionar ácido sulfúrico concentrado en la segunda eta--pa de amoniación, para elevar el contenido de ión sulfato --de la salmuera.

Otra de las modalidades de la presente invención consiste --en llevar a cabo la amoniación en una sola etapa hasta satu



ración, separar por filtración el precipitado formado para recuperar el hidróxido de magnesio, y el líquido filtrado someterlo a la etapa de carbonatación y posteriormente recuperar el carbonato de magnesio formado.

Otra de las modalidades de la presente invención consiste en llevar a cabo la amoniación en una sola etapa hasta saturación y el producto de reacción someterlo a la etapa de carbonatación a saturación. El producto de dicha carbonatación se filtra y el sólido producto de la filtración se lava, se seca a 110°C y se calcina a 900°C para recuperar el magnesio en forma de óxido. Posteriormente el agua del lavado que se empleó en la operación anterior se calienta a ebullición hasta evaporar una tercera parte del volumen original, se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra y el sólido producto de la filtración se seca para recuperar el potasio en forma de sulfato.

Una más de las modalidades de la presente invención consiste en adicionar ácido perclórico a la salmuera y separar por filtración un precipitado que consiste esencialmente -

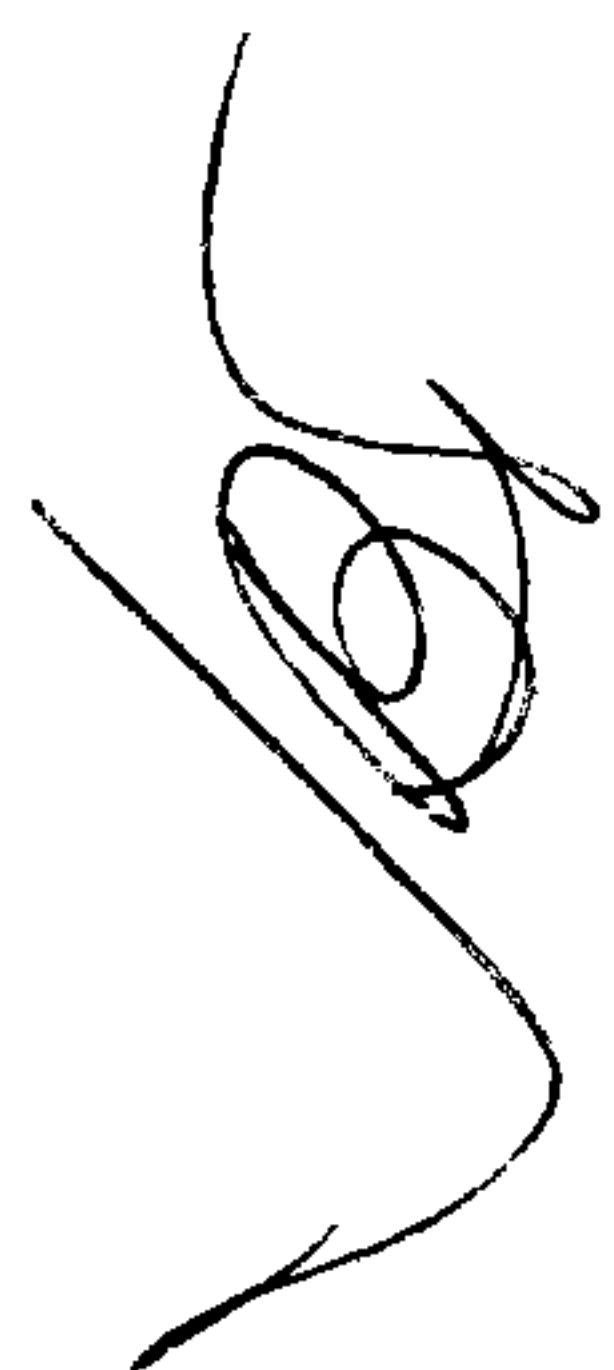


en perclorato de potasio. Posteriormente, el líquido producto de dicha filtración se somete a las etapas de amoniacación y carbonatación, para recuperar el magnesio que contenga la salmuera.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la presente invención, pero no limitan el alcance de la misma.

EJEMPLO 1

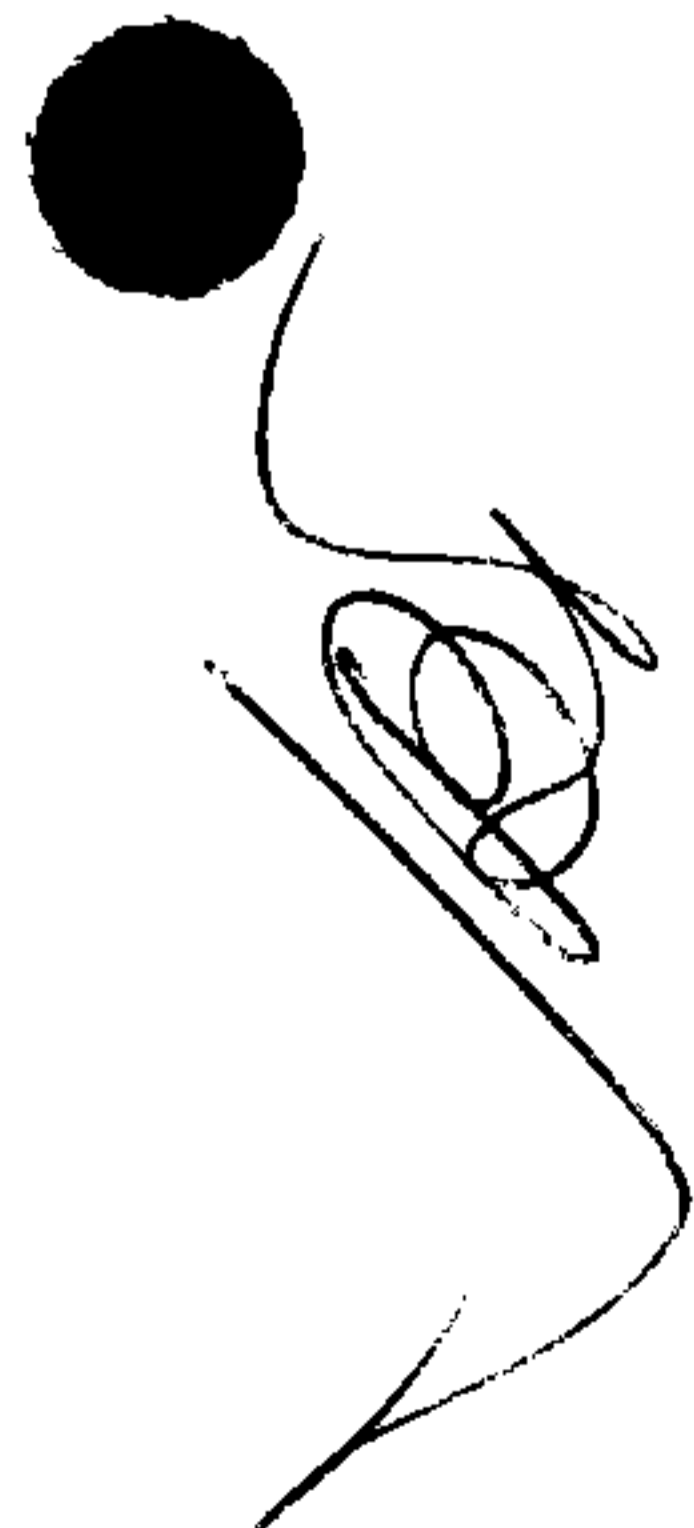
A 100 partes en peso de una salmuera libre de bromuros y sulfatos y con una composición como la que se muestra en la tabla 1, se le burbujea amoniacado hasta que se absorben 20 partes en peso manteniendo la temperatura constante -- (22°C), durante la reacción. El precipitado formado se remueve por filtración y se obtienen 77 partes en peso de una solución que contiene 1.8 % de ión magnesio. El sólido precipitado en la operación anterior, se lava 5 veces con 100 partes de agua cada vez y se seca a 100°C con lo que se obtienen 10 partes en peso de hidróxido de



magnesio esencialmente puro. Al líquido filtrado se le -- burbujea bióxido de carbono hasta que se absorben 7 partes en peso. El precipitado que se forma se remueve por fil-- tración y se lava 5 veces con agua empleando 50 partes en peso de esta cada vez. Posteriormente se seca en estufa a 110°C con lo que se obtienen 4.7 partes en peso de carbo-- nato de magnesio de alta pureza. Al líquido producto de -- esta segunda filtración (40 partes en peso), se le agregan 35 partes en peso de lechada de cal (229 g CaO/lit), se ca-- lienta a ebullición durante 10 minutos y se enfría hasta -- temperatura ambiente. Durante el calentamiento se despren-- de amoniaco que se reincorpora al proceso y se forma un -- precipitado que se remueve por filtración y se obtienen 25 partes en peso de un líquido que contiene más del 25% de -- sólidos disueltos, (principalmente cloruro de calcio) y 5 partes en peso de un sólido que consiste principalmente en carbonato de calcio.

TABLA No. 1

| ION | Mg ²⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Cl ⁻ |
|-----------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| % en Peso | 6.3 | 1.1 | 1.5 | 20.7 |



EJEMPLO 2

A 100 partes en peso de un licor amargo libre de bromuros y con una composición como se muestra en la tabla No.2, se le burbujea amoniaco hasta que se absorben 12 partes en peso manteniendo la temperatura constante (22°C) durante la reacción. El precipitado de hidróxido de magnesio se remueve por filtración y se obtienen 55 partes en peso de una solución que contiene 1.4% de ión magnesio. El precipitado anterior se lava 5 veces con agua con 100 partes en peso de ésta cada vez y se seca a 110°C con lo que se obtienen 10- partes en peso de hidróxido de magnesio de alta pureza. Al líquido filtrado (55 partes en peso) se le agregan 0.3 partes de ácido sulfúrico concentrado y se le burbujea amoniaco hasta que se absorben 12.5 partes en peso. El precipitado formado se remueve por filtración y se obtienen 62 partes en peso de una solución que contiene menos de 0.1% de ión potasio. El sólido que se obtiene en esta segunda filtración, se seca a 110°C y se obtienen 2.5 partes en peso de sulfato de potasio en mezcla con sulfato de amonio. Al líquido filtrado (62 partes en peso) en la segunda filtra-



ción, se le burbujea bióxido de carbono hasta que se absorben 7 partes en peso. El precipitado formado se remueve por filtración y se obtienen 33 partes en peso de una solución que contiene menos de 0.05% de ión magnesio. El sólido se lava 5 veces con 50 partes en peso de agua cada vez y se seca a 110°C con lo que se obtienen 2.7 partes en peso de carbonato de magnesio de alta pureza. Al líquido -- que se obtiene al filtrar el producto de reacción de la -- carbonatación, se le agregan 7 partes en peso de óxido de calcio, se calienta a ebullición durante 10 minutos y se enfría hasta temperatura ambiente. Durante el calentamiento se desprende amoníaco que se reincorpora al proceso y se forma un precipitado que se remueve por filtración, con esto se obtienen 15 partes en peso de una solución que contiene más del 25% de sólidos disueltos, (principalmente -- cloruro de calcio) y 5 partes en peso de un sólido que consiste principalmente en carbonato de calcio y sulfato de calcio.

TABLA No. 2

| ION | Mg ²⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
|-----------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| % en Peso | 6.3 | 1.1 | 1.5 | 16.9 | 5.2 |

EJEMPLO 3

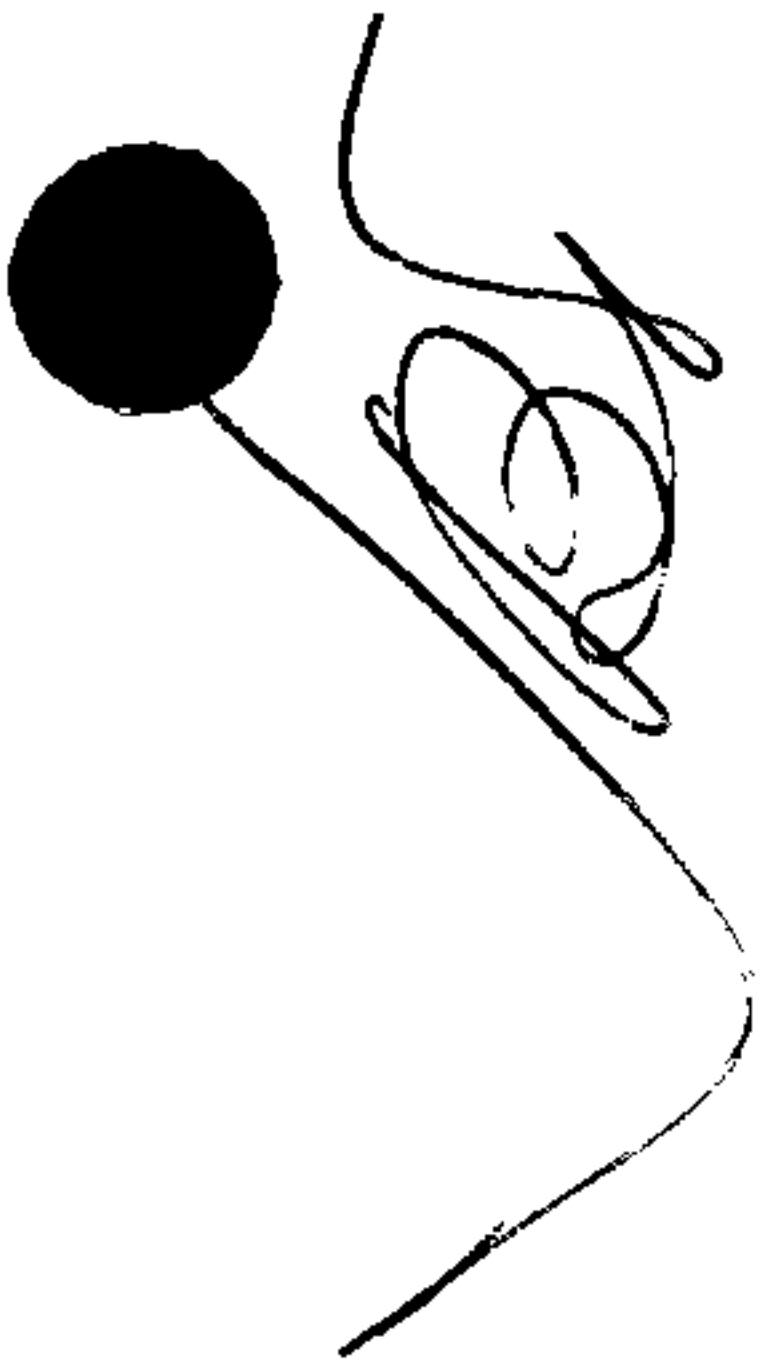
A 100 partes en peso de mineral Schoenita ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) en 137 partes de agua, se le burbujea amoníaco hasta que se absorben 20 partes en peso y posteriormente bióxido de carbono hasta que se absorben 7 partes en peso. El producto resultante se filtra y se obtienen 80 partes en peso de una solución con un contenido muy bajo de ión magnesio. El precipitado se lava 3 veces empleando 100 partes en peso de agua caliente ($90^\circ C$) cada vez, se seca a $110^\circ C$ y posteriormente se calcina a $900^\circ C$ durante dos horas, con esto se obtienen 13.7 partes en peso de óxido de magnesio. El agua de lavado se colecta, calienta a ebullición hasta evaporar dos terceras partes del volumen original y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. El precipitado que se forma se remueve por filtración y se seca a $110^\circ C$, con lo que se obtienen 49 partes en peso de sulfato de potasio. A la solución que se obtiene al filtrar el producto de reacción salmuera-amoníaco-bióxido de carbono (98 partes en peso), se le agregan 100 partes en peso de lechada de cal -- (281 g CaO/lt), se calienta a ebullición durante 5 minutos



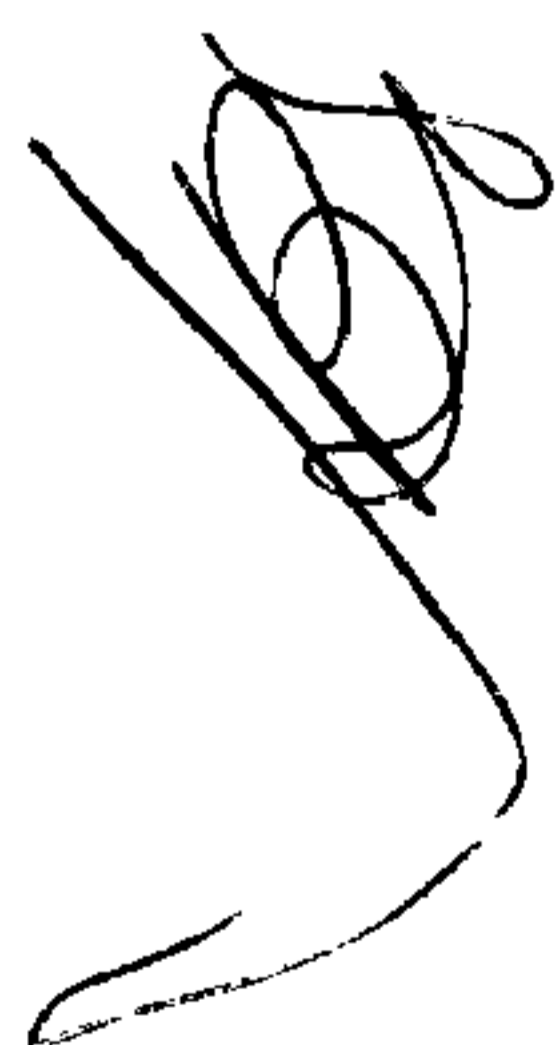
y se enfría hasta temperatura ambiente. Durante el calen
tamiento se desprende amoniaco que se reincorpora al pro-
ceso y se forma un precipitado que se remueve por filtra-
ción. Dicho precipitado se lava 2 veces con agua empleando
30 partes en peso de agua cada vez y posteriormente se
seca a 110°C, con lo que se obtienen 50 partes en peso de
sulfato de calcio.

EJEJMPLO No. 4

A 100 partes en peso de mineral Kainita ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) -
en 107.8 partes en peso de agua, se le burbujea amoniaco-
hasta que se absorben 20 partes en peso y posteriormente-
bióxido de carbono hasta que se absorben 7 partes en peso.
El producto resultante se filtra y se obtienen 80 partes-
en peso de una solución con un contenido muy bajo de ión-
magnesio. El precipitado obtenido se lava 4 veces emple-
ando 70 partes en peso de agua caliente (90°C) cada vez, -
se seca a 110°C y posteriormente se calcina a 900°C durando

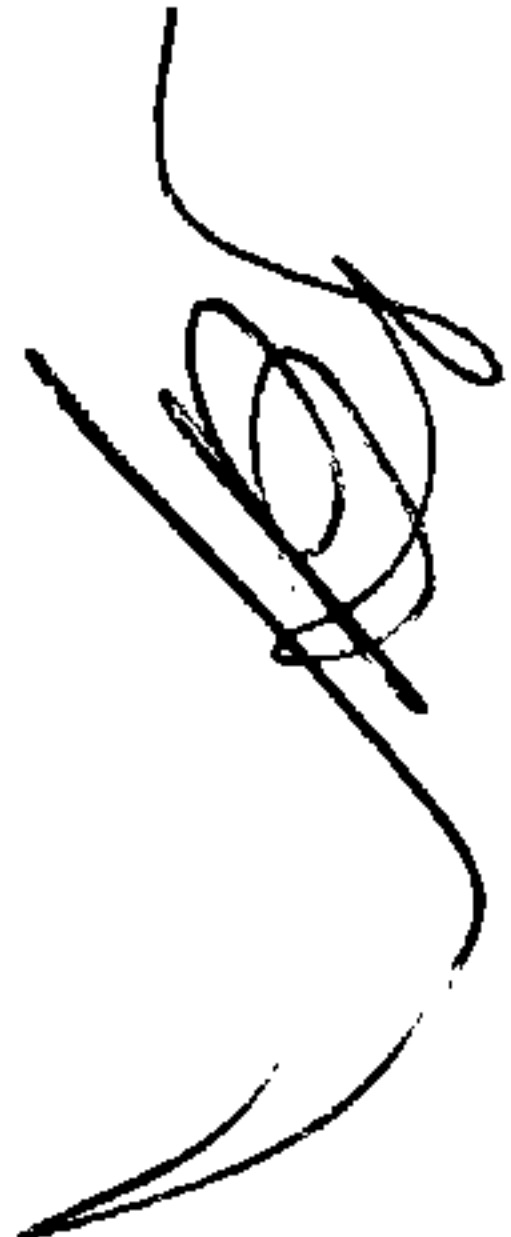


te dos horas, con lo que se obtienen 20.6 partes en peso de óxido de magnesio. El agua de lavado se colecta, se calienta a ebullición hasta evaporar dos terceras partes del volumen original y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. El precipitado que se forma se remueve por filtración y se seca a 110°C, con lo que se obtienen 33 partes en peso de sulfato de potasio . A la solución que se obtiene al filtrar el producto de reacción salmuera amoniaco - bióxido de carbono (80 -- partes en peso), se le agregan 126 partes en peso de lechada de cal (281 g CaO/lt), se calienta a ebullición durante 5 minutos y se enfría hasta temperatura ambiente. Durante el calentamiento se desprende amoniaco que se reincorpora al proceso y se forma un precipitado que se remueve por filtración. Dicho -- precipitado se lava dos veces con agua empleando 30 partes en peso de agua cada vez y posteriormente - se seca a 110°C, con lo que se obtienen 38 partes en peso de sulfato de calcio.



EJEMPLO 5

A 100 partes en peso de mineral Carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) - en 300 partes en peso de agua, se le agregan 100 partes en peso de ácido perclórico al 60%. El precipitado que se -- forma se remueve por filtración y se seca a $110^\circ C$, con lo que se obtienen 90 partes en peso de perclorato de potasio. Al líquido filtrado (280 partes en peso), se le burbujea - amoníaco hasta que se absorben 20 partes en peso y poste-- riormente bióxido de carbono hasta que se absorben 10 par-- tes en peso. El producto resultante se filtra y se obtie-- nen 200 partes en peso de una solución prácticamente libre de ión magnesio. El precipitado se lava 5 veces empleando 100 partes en peso de agua cada vez, se seca a $110^\circ C$ y pos-- teriormente se calcina a $900^\circ C$ durante dos horas, con lo - que se obtienen 20.5 partes en peso de óxido de magnesio . A la solución que se obtiene como producto de la segunda - filtración, se le agregan 255 partes en peso de lechada de cal (281g CaO/lt), se calienta a ebullición durante 5 minu-- tos y se enfría hasta temperatura ambiente. Durante el ca-- lentamiento se desprende amoníaco que se reincorpora al -- proceso y se forma un precipitado que se remueve por fil-- tración y 320 partes en peso de una solución que contiene-



principalmente cloruro de calcio.

NOVEDAD DE LA INVENCION

Habiéndose descrito la presente invención se considera como novedad, y por lo tanto, se reclama la propiedad de lo contenido en las siguientes cláusulas:

1.- Método mejorado para la obtención de compuestos de magnesio y potasio seleccionados del grupo formado por óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos y percloratos, a partir de una salmuera que los contenga, caracterizado porque comprende los pasos de: someter la salmuera a un primer tratamiento con amoníaco gaseoso a presión atmosférica y temperatura de 15-70°C hasta obtener una relación de salmuera/amoníaco absorbido de 100:6-100:10; recuperar un primer sólido precipitado consistente en un compuesto seleccionado del grupo formado por hidróxido de magnesio, óxido de magnesio y clorato de potasio; someter el primer filtrado que se obtiene a un segundo tratamiento con amoníaco gaseoso a presión atmosférica y temperatura de 15-70°C hasta saturación; recuperar un segundo sólido precipitado consistente en sulfato de potasio; someter el segundo filtrado que se obtiene a un tratamiento con bióxido de carbono gaseoso hasta saturación, a presión y temperatura ambiente; recuperar el tercer sólido precipitado consistente en un compuesto seleccionado del grupo formado por carbonato de magnesio y óxido de magnesio; y adicionar al tercer filtrado una base del tipo del óxido de calcio o hidróxido de calcio para recuperar el amoníaco producido.

2.- Método mejorado para la obtención de compuestos de magnesio y potasio de conformidad con la cláusula 1, caracterizado por que el segundo tratamiento con amoníaco gaseoso se realiza conjuntamente con ácido sulfúrico concentrado.

3.- Método mejorado para la obtención de compuestos de magnesio y potasio de conformidad con la cláusula 1, caracterizado por que el tratamiento con amoníaco se realiza en una etapa a presión atmosférica y temperatura de 15-70°C, seguido del tratamiento con bióxido de carbono hasta saturación a presión y temperatura ambiente, obteniéndose como sólido precipitado un compuesto seleccionado del grupo formado por hidróxido de magnesio y óxido de magnesio, conjuntamente con sulfato de potasio.

4.- Método mejorado para la obtención de compuestos de magnesio y potasio de conformidad con la cláusula 1, caracterizado por que se adiciona ácido perclórico a la salmuera obteniéndose un primer sólido precipitado consistente en perclorato de potasio; y porque el primer filtrado producido se trata con amoníaco seguido de bióxido de carbono hasta saturación, obteniéndose un segundo sólido precipitado consistente en óxido de magnesio.

5.- Método mejorado para la obtención de compuestos de magnesio de conformidad con la cláusula 1, caracterizado porque el tratamiento con amoníaco se hace en una sola etapa hasta saturación obteniéndose un primer sólido precipitado consistente en hidróxido de magnesio; y porque enseguida el filtrado obtenido se somete a un tratamiento

con bióxido de carbono, obteniéndose un segundo sólido precipitado consistente en carbonato de magnesio.

6.- Método mejorado para la obtención de compuestos de magnesio y potasio, de conformidad con las cláusulas 1 a 4, caracterizado porque la suspensión que se obtiene después de recuperar el amoníaco, se enfría, se filtra y el líquido filtrado se evapora a sequedad para obtener la mezcla salina resultante.

7.- Método mejorado para la obtención de compuestos de magnesio y potasio, de conformidad con las cláusulas 1 a 4, caracterizado porque la salmuera se forma al disolver minerales tales como: Schoenita, Kainita y Carnalita en agua.

8.- Método mejorado para la obtención de compuestos de magnesio y potasio, de conformidad con las cláusulas 1 a 4, caracterizado porque la salmuera es una salmuera natural tal como el agua de mar, o una de las soluciones residuales de las salinas.

En testimonio de lo cual, firmo la presente, en la Ciudad de México, Distrito Federal, a los 13 días del mes de diciembre de 1978.

POR INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.


LIC. JULIO BRENA TORRES.
APODERADO.