

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE MD.26967-SPAIN.



Int. Cl.: C01F

*Memoria Descriptiva*

437314

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SULFATO CALCICO ALFA-  
-SEMIHIDRATADO.

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad  
inglesa, residente en Imperial Chemical House,  
Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

La presente invención se relaciona con un procedi-  
miento para preparar sulfato cálcico alfa-semihidratado.

El yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) se utiliza ampliamente para  
preparar cartón-yeso y diversos productos de yeso. Normal-  
mente se produce en forma del beta-semihidrato mediante la

5



calcinación en seco de yeso subproducto natural o sintético.

La otra forma de yeso, especialmente el alfa-semihidrato, es un material altamente cristalino que se cree es superior a la forma beta ya que puede proporcionar un producto fraguado más fuerte y requiere un menor secado. El alfa-semihidrato se produce, por ejemplo, calentando una lechada de yeso y agua líquida bajo presión en un autoclave, por ejemplo como se describe en la Patente británica No. 1.051.849.

La Patente rusa No. 345.099 describe la preparación de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) mediante la interacción de una solución acuosa de cloruro cálcico y ácido sulfúrico diluido, en particular por la interacción del licor que contiene cloruro cálcico, producido como un efluente residual en el proceso de sosa amoniacal, y ácido sulfúrico que contiene impurezas orgánicas, por ejemplo impurezas procedentes de la producción de cloruro de vinilo y cloruro de etilo.

La Patente checa No. 150.396 describe la preparación del alfa-semihidrato por neutralización de las aguas residuales que contienen ácido sulfúrico y sulfato con cal o caliza a una temperatura de 90 a 150°C.

Se ha descubierto que se puede hacer reaccionar la solución de cloruro cálcico e iones sulfato para producir el alfa-semihidrato deseado. Esto proporciona otro procedimiento, simple y eficaz, distinto al proceso en autoclave, indicado anteriormente, que evita la etapa adicional de tener que convertir el yeso (por ejemplo, como se produce por el proceso descrito en la Patente USA 345.099) al alfa-semihidrato, y proporciona un procedimiento que es fácilmente controlable (en comparación con el proceso descrito en la patente checa 150.396) ya que comprende la interacción de dos soluciones.



Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar sulfato cálcico alfa-semihidratado que comprende la etapa de hacer interactuar una solución acuosa de cloruro cálcico con una fuente de iones sulfato o bisulfato en un sistema acuoso, a una temperatura que es superior a la temperatura de transición de sulfato cálcico semihidratado/sulfato cálcico dihidratado (yeso) bajo las condiciones de reacción.

En especial es conveniente usar el licor que contiene cloruro cálcico que se produce como efluente residual en el proceso de sosa amoniacal. De este modo, en la etapa de destilación del proceso de sosa amoniacal, se calientan los licores de cloruro amónico con lechada de cal, en destiladores, para recuperar amoniaco. Al mismo tiempo se forma una cantidad equivalente de cloruro cálcico que permanece en solución junto con cualquier cloruro sódico que ha pasado a través del proceso. En mezcla y en suspensión con esta solución, existen varios compuestos de calcio insolubles, por ejemplo alginatos, silicatos, carbonatos y sulfatos y otros materiales insolubles introducidos en el sistema por vía de la cal. La suspensión de sólidos residuales en el licor de cloruro cálcico/cloruro sódico que sale del destilador, se deja normalmente que sedimente proporcionando el licor claro sobrenadante, de los decantadores, una fuente de iones calcio útiles en el proceso según la invención. Normalmente, el efluente de cloruro cálcico/cloruro sódico del proceso de sosa amoniacal, contiene 10,5 % de  $\text{CaCl}_2$  y 8 % de  $\text{NaCl}$ , en una base peso/volumen.

Es conveniente utilizar ácido sulfúrico como fuente de iones sulfato, si bien resultan también adecuados otros licores que contienen sulfato o bisulfato, por ejemplo solucio-



nes de sulfato o bisulfato sódico. Se puede emplear una gama de soluciones acuosas de ácido sulfúrico conteniendo hasta 98 % en peso de  $H_2SO_4$ , así como ácido sulfúrico fumante u oleum, pero es preferible emplear una solución de ácido sulfúrico que contiene de 40 a 98 % en peso de  $H_2SO_4$ . En especial es conveniente usar efluentes de ácido sulfúrico impuro que se producen en diversos procesos industriales, por ejemplo los efluentes de ácido sulfúrico/sulfato amónico obtenidos como subproductos en la producción de metacrilato de metilo y de cianuro sódico, y el ácido sulfúrico residual obtenido después de utilizarse un agente de secado (por ejemplo, para secar gases clorados o clorometanos).

En un sistema acuoso que no contiene otros iones distintos a los iones calcio y sulfato, la temperatura de transición de semihidrato/yeso es de  $97^{\circ}C$ . Sin embargo, la temperatura de transición es afectada en cierto grado por las concentraciones reales de los iones calcio y sulfato y en un grado más elevado por la concentración de otros iones que puedan estar presentes, especialmente iones cloruro. En presencia de iones cloruro, la temperatura de transición desciende. Por ejemplo, cuando se hacen reaccionar las soluciones de cloruro cálcico/cloruro sódico con ácido sulfúrico, la temperatura de transición se reduce a unos  $70^{\circ}C$  a una concentración de cloruro de 98 g/litro.

El procedimiento se puede realizar a cualquier temperatura superior a la temperatura de transición, pero el grado de conversión de los materiales de reacción que forman el alfa-semihidrato incrementan a medida que lo hace la temperatura y el tiempo de residencia. El proceso se efectúa preferiblemente a una temperatura de por lo menos  $20^{\circ}C$  por enci-



ma de la temperatura de transición y, en especial, a una gama de temperaturas de 50 a 100°C por encima de la temperatura de transición. De este modo, cuando se interacciona el efluente de cloruro cálcico/cloruro sódico, procedente del proceso de sosa amoniacal, con ácido sulfúrico, por ejemplo, y puesto que la temperatura de transición es de unos 70°C, El procedimiento se puede realizar convenientemente a 95-100°C a presión atmosférica, o preferiblemente a una temperatura de por lo menos 140°C, por ejemplo 150 a 160°C, a una presión superatmosférica (por ejemplo entre 5 y 10 atmósferas absolutas). El tiempo de residencia es convenientemente de 0,5 a 60 minutos y con preferencia de 5 a 15 minutos.

El proceso se puede efectuar en presencia de modificadores de la forma cristalina dominante, que se sabe facilitan la producción de alfa-semihidrato de una estructura cristalina util comercialmente, por ejemplo cuando se produce el alfa-semihidrato a partir de yeso en la forma descrita en la Patente británica 1.051.849. Los modificadores de la forma cristalina incluyen, por ejemplo, sales inorgánicas de iones de metales trivalentes, tales como hierro, aluminio, cromo; y compuestos orgánicos polares, por ejemplo ácidos y sales de ácidos.

El proceso se puede realizar discontinuamente si se desea, pero en especial es aplicable a una producción continua.

El alfa-semihidrato se puede separar de la mezcla de reacción por cualquier medio conveniente, por ejemplo por filtración o centrifugado, a condición de que la temperatura de la etapa de separación se mantenga en un valor superior a la temperatura de transición de semihidrato/yeso en agua, por



ejemplo en unos 100°C. Los sólidos separados se lavan convenientemente con agua y los lavados y filtrados combinados (que contienen ácido clorhídrico cuando se utiliza ácido sulfúrico o iones bisulfato como materiales de partida) se enfrían, se filtran para separar cualquier sulfato cálcico precipitado y el ácido clorhídrico se recoge entonces. El sulfato cálcico húmedo obtenido en esta última etapa de filtración, se puede reciclar a la etapa del proceso, si así se desea.

El alfa-semihidrato separado se calienta para separar la humedad, por ejemplo en un secador calentado con vapor de agua a 100-120°C.

Podrá apreciarse que la solución de cloruro cálcico y los iones sulfato pueden hacerse reaccionar a una temperatura inferior al punto de transición de semihidrato/yeso para precipitar yeso, el cual se puede separar entonces como un sólido húmedo y o bien descomponerse directamente (por ejemplo en un secador) o bien enlecharse y descomponerse en un autoclave (por ejemplo, como se describe en la Patente británica 1.051.849). Ambos métodos implican la etapa adicional de convertir el yeso al alfa-semihidrato, mientras según el proceso de la presente invención el alfa-semihidrato se produce directamente.

El alfa-semihidrato seco producido en el presente proceso, se puede emplear sin modificación adicional en la producción de carbón-yeso, bloques de paredes o como una carga inerte. El proceso tiene la ulterior ventaja de producir ácido clorhídrico como un subproducto de utilidad.

El presente proceso proporciona también unas salidas útiles para los efluentes residuales de cloruro cálcico producidos en el proceso de sosa amoniacal y para los ácidos sulfú-



ricos de baja calidad producidos en diversos procedimientos. La utilización de tales productos residuales reduce los problemas de contaminación asociados con su distribución.

El proceso se ilustra, pero no se limita, por el siguiente ejemplo.

EJEMPLO

Se añaden 440 ml de ácido sulfúrico al 49 % a 4 litros de licor de destilación claro procedente del proceso de sosa amoniaca, conteniendo 38 g/litro de calcio, 98 g/litro de cloruro y al cual se han añadido 5 g/litro de sulfato de aluminio. La adición de ácido sulfúrico tiene lugar bajo agitación en 1,25 minutos, manteniéndose la mezcla a 90°C. La mezcla se agita continuamente durante 3 minutos más, se filtra luego bajo vacío, se lava con agua y se seca. Se obtienen 549 g de sulfato cálcico alfa-semihidratado, correspondiente a una conversión, basado en el ácido sulfúrico empleado, del 93,5 %.

N O T A

=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 19.444/74 de 3 de mayo de 1.974; acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SULFATO CALCICO ALFA-SEMIHIDRATADO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar sulfato cálcico alfa-



5 -semihidratado, caracterizado porque comprende la etapa de interactuar una solución acuosa de cloruro cálcico y una fuente de iones sulfato o bisulfato, en un sistema acuoso, a una temperatura que es superior a la temperatura de transición de sulfato cálcico semihidratado/sulfato cálcico dihidratado (yeso) bajo las condiciones de reacción.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de cloruro cálcico es el licor que contiene cloruro cálcico/cloruro sódico producido como un efluente residual en el proceso de sosa amoniacal.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la fuente de iones sulfato es ácido sulfúrico.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el ácido sulfúrico contiene de 40 a 98 % en peso de  $H_2SO_4$ .

5.- Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque el ácido sulfúrico es un efluente impuro de ácido sulfúrico.

20 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura de por lo menos  $20^{\circ}C$  por encima de la temperatura de transición de semihidrato/yeso.

25 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura de  $95-100^{\circ}C$ , a presión atmosférica.

30 8.- Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque el alfa-semihidrato se separa de la mezcla de reacción a una temperatura superior a la temperatura de transición de semihidrato/yeso, para dar un sólido húmedo y



un licor asociado que comprende ácido clorhídrico, y el sólido húmedo se lava a continuación con agua y se seca para dar el alfa-semihidrato seco.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el licor asociado y los lavados se enfrían para precipitar yeso, el cual se separa como un sólido húmedo y se recicla a la reacción entre la solución de cloruro cálcico y los iones sulfato, recuperándose el licor asociado y los lavados.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la reacción se efectúa a 140-160°C, a presión superatmosférica.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la reacción se efectúa a 5-10 atmósferas absolutas.

20 12.- Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque el alfa-semihidrato se separa de la mezcla de reacción a una temperatura superior a la temperatura de transición de semihidrato/yeso, para dar un sólido húmedo y un licor asociado que comprende ácido clorhídrico, y a continuación el sólido húmedo se lava con agua y se seca para dar el alfa-semihidrato seco.

25 13.- Procedimiento para preparar sulfato cálcico alfa-semihidratado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Madrid 13 ABR. 1975

J. GÓMEZ ACEBO Y RUBEN  
P. G. Fernández L. Gascó Fernández