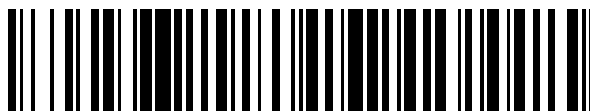


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 153**

51 Int. Cl.:

**C01F 11/02** (2006.01)

**C01F 11/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2010** **E 10774128 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013** **EP 2483203**

54 Título: **Producción de carbonato de calcio**

30 Prioridad:

**02.10.2009 GB 0917248**

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

**16.01.2014**

73 Titular/es:

**CALCITECH SYNTHETIC MINERALS LTD.**  
**(100.0%)**

**10, route de l'Aéroport, P.O. Box 261**  
**1215 Geneva, CH**

72 Inventor/es:

**JENSEN, CHRISTOPH y**  
**MARKWARDT, ILKA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 438 153 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

Producción de carbonato de calcio

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para producir carbonato de calcio a partir de cal que se usa para producir una solución de iones de calcio a la cual se añade dióxido de carbono para precipitar carbonato de calcio.

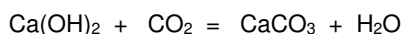
10 El carbonato de calcio tiene una amplia variedad de usos. Por ejemplo, se usa ampliamente como carga funcional en materiales tales como pinturas, papel, revestimientos, plásticos, sellantes y tintas. Otras aplicaciones de carbonato de calcio son en alimentos, productos cosméticos e industrias farmacéuticas.

15 El carbonato de calcio es un mineral de origen natural que después de molienda se usa para un número de aplicaciones. Es decir, la morfología, el tamaño de partícula, y la distribución de tamaño de partícula del producto molido así como su pureza no son adecuados para determinadas aplicaciones ni resultan óptimos para otras.

También se puede obtener carbonato de calcio por medio de una "ruta química" en la cual se añade dióxido de carbono a una solución de iones de calcio, dando como resultado la precipitación de carbonato de calcio. El material de partida para dichos proceso es normalmente cal (CaO) o hidróxido de cal (Ca(OH)<sub>2</sub>). El proceso "clásico" usa CaO como material de partida. Inicialmente, la cal se apaga con agua para producir una suspensión acuosa de hidróxido de cal ("cal apagada").



25 a la cual se añade dióxido de carbono para producir carbonato de calcio de acuerdo con la siguiente ecuación:

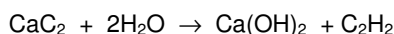


30 No obstante, existe una desventaja asociada al proceso "clásico" en el que Ca(OH)<sub>2</sub> tiene una solubilidad en agua muy limitada de manera que el proceso total es relativamente lento.

En un desarrollo del proceso anterior se prepara una solución de iones calcio disolviendo la cal o hidróxido de cal en una solución acuosa que incorpora un compuesto de polihidroxi que sirve para facilitar la disolución de iones de calcio. Como resultado de ello, el proceso de carbonatación es más rápido. Se pueden usar diferentes compuestos de polihidroxi para este fin. Por ejemplo, el documento WO-A-0034182 (Kemgas Ltd) describe el uso de compuestos de polihidroxi de fórmula HOCH<sub>2</sub>(CHOH)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH en el que n es de 1 a 6, siendo sorbitol el ejemplo preferido. Otros compuestos de polihidroxi que se pueden usar para facilitar la disolución de la cal o hidróxido de cal (para producir una solución de ión de calcio a la cual se añade dióxido de carbono para precipitar dióxido de carbono) incluyen

40 sacarosa.

La producción de carbonato de calcio usando el proceso descrito en el documento WO-A-0034182 tiene la ventaja particular de que la cal o hidróxido de cal puede ser un residuo, subproducto de otro proceso químico, de manera que su conversión en carbonato de calcio permite generar un material útil a partir de algo que, de lo contrario, sería un residuo. De este modo, por ejemplo, la cal residual puede ser cal de carburo que es un subproducto de la producción de acetileno por medio de reacción de carburo de calcio y agua de acuerdo con la ecuación



50 Se conoce la cal de carburo como lodo de carburo, suspensión de generador, lodo de cal, hidrato de cal y cal de carburo hidratada. Normalmente, es una sustancia gris-negra que consiste en aproximadamente 90 % en peso de hidróxido de calcio (basada en el contenido de sólidos de la cal de carburo), siendo el resto impurezas que dependen del método usado para fabricar acetileno y también de la fuente de los materiales usados para fabricar el carburo de calcio (normalmente preparado a partir de tostación de óxido de calcio y carbón). Las impurezas principales son óxidos de silicio, hierro, aluminio, magnesio y manganeso combinados con carbono, ferrosilicio y sulfato de calcio. De manera adicional, si se almacena la cal de carburo en exteriores, puede estar presente en forma de impureza carbonato de calcio, formado por reacción de hidróxido de calcio con dióxido de carbono. La conversión de cal de carburo en carbonato de calcio se describe en el documento WO-A-0034182 (Kemgas Ltd.).

60 El dióxido de carbono requerido para la precipitación de carbonato de calcio a partir de la solución de iones de calcio puede también ser un material residual cuyas necesidades de descarga se tienen que controlar por motivos ambientales (es un "gas de efecto invernadero" bien conocido) de manera que se pueda capturar de manera eficaz por medio de conversión en carbonato de calcio.

65 La producción de carbonato de calcio a partir de cal residual o hidróxido de cal y dióxido de carbono, por tanto, representa un proceso atractivo desde el punto de vista ambiental.

Existen varias desventajas asociadas a la producción de carbonato de calcio por medio de carbonatación de una solución de iones de calcio obtenida a partir de cal o su hidróxido usando el proceso "clásico". Estas se describen a continuación con referencia específica a la cal, aunque se apreciará que las mismas desventajas son inherentes al uso de hidróxido de cal como material de partida.

En primer lugar, el carbonato de calcio producido a partir de cal puede incorporar de manera inaceptable niveles elevados de impurezas procedentes de ésta última. Existen al menos dos fuentes de dichas impurezas en la cal. Una fuente es "de origen natural" ya que la propia cal (normalmente) procede de una fuente mineral de carbonato de calcio (por ejemplo, caliza, dolomita, etc.) y dichos minerales incluyen impurezas que permanecen en la cal. Otra fuente (posible) de impurezas de la cal hace referencia particularmente al caso de hidróxido de cal y que surge de una reacción química por medio de la cual se ha producido hidróxido de cal (por ejemplo, la cal de carburo puede incorporar impurezas a partir del carbono usado en la producción de carburo de calcio). Cualquiera que sea la fuente, ejemplos de impurezas presentes en el producto de carbonato de calcio obtenido por medio de carbonatación de una solución de iones calcio procedentes de cal o hidróxido de cal pueden incluir aluminio, arsénico, plomo, hierro, mercurio, cromo, níquel, cobre y/o cinc. Algunas de estas impurezas dan como resultado carbonato de calcio inapropiado para determinadas aplicaciones (por ejemplo, alimentos y usos farmacéuticos) debido a cuestiones de toxicidad. Otras impurezas (por ejemplo, hierro) que, sin ser necesarias son tóxicas, pueden afectar a las propiedades tales como "blancura" del carbonato de calcio de manera que no resulte apropiado, por ejemplo, para su uso como revestimiento en papeles de alta calidad.

En segundo lugar, el carbonato de calcio producido por medio del proceso clásico que implica la adición de dióxido de carbono a una suspensión de cal apagada puede tener tamaños y formas de partícula irregulares y las partículas pueden formar aglomerados en lugar de permanecer en forma de partículas discretas. Los tamaños de partícula irregulares provocan problemas en las aplicaciones tales como polímeros, sellantes, pinturas decorativas, revestimientos industriales, tintas y papel de revestimiento.

En tercer lugar, para determinadas aplicaciones, el proceso convencional, debido a los tamaños de partícula irregulares, requiere molienda posterior del producto. La molienda consume energía y siempre crea una cierta cantidad de partículas finas lo que puede resultar negativo y son difíciles de retirar.

Por tanto, es un objetivo de la presente invención obviar o mitigar las desventajas mencionadas anteriormente.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para producir carbonato de calcio a partir de cal que comprende las etapas de:

(i) proporcionar una solución acuosa que comprende de un 10 % a un 35 % en peso de compuesto de polihidroxido disuelto y de un 1 % a un 5 % en peso de hidróxido de calcio disuelto (expresado como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y que tiene un pH de al menos 11,5;

(ii) tratar la solución preparada en la etapa (i) para retirar sólidos incluyendo sólidos suspendidos;

(iii) dispersar dióxido de carbono a través de la solución en forma de carbonato de calcio con una reducción consiguiente del pH de la mezcla de reacción;

(iv) durante un período de tiempo que se inicia al comienzo de una aumento corto y repentino de pH y que finaliza tras una disminución posterior de pH pero antes de que el pH alcance 9,5, terminar la dispersión de dióxido de carbono y añadir un reactivo alcalino para mantener un pH de la mezcla producto de al menos 9,5; y

(v) recuperar carbonato de calcio precipitado.

Los inventores han establecido que la reacción de carbonatación que implica una dispersión de dióxido de carbono a través de una solución acuosa de cal disuelta con ayuda de un compuesto de polihidroxido transcurre en un número de fases.

En la primera fase ("fase 1") la viscosidad permanece estable, se puede absorber dióxido de carbono con una tasa relativamente alta, y existe una disminución gradual de pH. Tras un tiempo particular que depende de las condiciones de reacción, existe una transición desde la primera fase hasta una segunda fase ("fase 2") en la cual la tasa máxima a la cual se puede absorber el dióxido de carbono por parte de la mezcla de reacción es menor que en la fase 1 del proceso. La transición desde la fase 1 hasta la fase 2 se puede detectar por medio de un aumento de la cantidad de dióxido de carbono que sale del reactor en el que se está llevando a cabo la reacción de carbonatación (asumiendo que el dióxido de carbono se suministra al reactor con la misma tasa que en la fase 1). Dependiendo de las condiciones de reacción, existe un aumento de viscosidad al pasar desde la fase 1 a la fase 2 y se puede observar un gel durante el tiempo que dura la última. El pH sigue disminuyendo de forma gradual durante la fase 2, aunque generalmente permanece por encima de 10.

Sorprendentemente, existe un aumento corto y repentino seguido de una disminución que, si se deja descontrolada, tiene como resultado que el pH de la mezcla siga disminuyendo. Los inventores identifican el comienzo de este aumento corto y repentino de pH como el inicio de la tercera fase ("fase 3") de la reacción. Durante la fase 3, las partículas de carbonato de calcio precipitan y generalmente se produce un aumento de opacidad provocado por las partículas de carbonato de calcio precipitado. El incremento de opacidad se aprecia por un brillo visible de la mezcla de reacción con ruptura de cualquier gel.

Basándose en los estudios de los inventores de la reacción (como se ha detallado anteriormente), los inventores han establecido que se puede producir carbonato de calcio de alta pureza y tamaño de partícula uniforme y pequeño por medio del control de la reacción en la fase 3:

(a) terminando la dispersión de dióxido de carbono en la mezcla de reacción tras el comienzo de la fase 3 (manifestado por medio del aumento corto y repentino de pH) pero antes de que el pH disminuya por debajo de 9,5; y

(b) garantizando que se mantiene el pH de la mezcla producto en un valor de al menos 9,5 por medio de adición de un reactivo alcalino.

Adoptando estas dos características de control los inventores han establecido que se produce carbonato de calcio de tamaño de partícula pequeño y uniforme y alta pureza.

En una realización preferida del método de la invención, la tasa con la cual se dispersa dióxido de carbono en la mezcla de reacción durante la fase 1 del método es la tasa máxima a la cual se puede absorber el dióxido de carbono de manera que se desprende poco o nada de dióxido de carbono a partir de la mezcla de reacción. Esto minimiza el tiempo necesario para completar la fase 1 lo que mejora la productividad del proceso.

Similarmente, la fase 2 también se lleva a cabo preferentemente usando una tasa de dispersión de dióxido de carbono que es la máxima que se puede absorber por medio de la mezcla de reacción. Generalmente, no obstante, se encuentra que la tasa (para la fase 2) es menor que para la fase 1.

Preferentemente, la adición de dióxido de carbono se concluye tras el comienzo de un aumento de pH corto y repentino y antes de la adición del reactivo alcalino. Esto garantiza que dióxido de carbono no contribuye a una reducción de pH tras la adición del reactivo alcalino.

El carbonato de calcio producido por medio del método de la invención tiene una distribución de tamaño de partícula estrecha. Esto se puede expresar por medio de la relación  $d_{90}/d_{10}$  en la que  $d_{90}$  es el tamaño por debajo del cual cae 90 % de las partículas y  $d_{10}$  es el tamaño por debajo del cual cae 10 % de las partículas. Normalmente, esta proporción está por debajo de 4,0. Normalmente, el método de la invención permite producir carbonato de calcio con tamaños medios de partícula de 0,3 a 3,0 micrómetros. Un ejemplo típico de las partículas producidas de acuerdo con el método de la invención tiene un tamaño de aproximadamente 0,9 micrómetros con una distribución de tamaño de partícula que proporciona un  $d_{90}$  de aproximadamente 1,3 micrómetros y un  $d_{10}$  de aproximadamente 0,5 micrómetros de manera que la proporción de  $d_{90}/d_{10}$  sea de 2,6. Se han medido los tamaños de partícula con un analizador de tamaño de partícula por difracción láser de Beckman Coulter.

Cuando se observa bajo aumento grande, las partículas de carbonato de calcio obtenidas de acuerdo con la invención tienen el aspecto de "granos de arroz" los cuales son alargados con extremos redondeados. La proporción de aspecto (longitud dividido entre diámetro) está entre 1,5 y 5,0, y es típicamente 3,0.

El carbonato de calcio producido de acuerdo con realizaciones preferidas de la invención puede tener unos niveles de impureza como se explica en la siguiente tabla:

Compuesto	Concentración $\pm 10\%$
Al Aluminio	< 10 ppm
As Arsénico	< 0,2 ppm
Pb Plomo	< 0,2 ppm (200 ppb)
Fe Hierro	< 20 ppm
Hg Mercurio	< 0,02 ppm
Cr Cromo	< 1,6 ppm
Ni Níquel	< 3,7 ppm
Cu Cobre	< 0,3 ppm
Zn Zinc	< 1 ppm

El carbonato de calcio producido de acuerdo con la invención tiene un número de ventajas. Por ejemplo, tiene buenos valores tanto para luminancia, dispersión de luz como para brillo, así como también baja abrasividad lo que le convierte en particularmente apropiado para su uso en revestimiento de papel y en la industria de los polímeros, en particular a la vista de la morfología de cristal de "grano de arroz" muy regular que conduce a efectos reológicos superiores. De manera adicional, la pureza del producto y la ausencia de partículas grandes en el mismo proporciona una abrasividad muy baja. El carbonato de calcio producido de acuerdo con la invención también tiene una amplia variedad de aplicaciones más allá del revestimiento de papel y las industrias de polímeros. Por ejemplo, su bajo nivel de impurezas (en particular bajo nivel de plomo) lo convierte en apropiado para las industrias de alimentos y farmacéutica.

La luminancia del carbonato de calcio es un buen indicador de su pureza. El carbonato de calcio producido de acuerdo con la invención generalmente tiene una luminancia R457 igual o mayor que 96,0.

Las fuentes de cal o hidróxidos de cal que se pueden usar para producir carbonato de calcio de acuerdo con el método de la invención incluyen, por ejemplo, cal quemada producida por medio de calcinación de caliza, cal de carburo y otras cales residuales o hidróxidos de cal. Las fuentes adicionales de óxido de calcio o hidróxido pueden incluir Ceniza de Lodo de Papel, el producto de incineración de lodos de papel, en particular la corriente residual de lodo procedente de la eliminación de tinta de pasta papelera recuperada a partir de papel reciclado. La incineración de lodo de papel produce óxido de calcio. El componente de óxido de calcio proporciona la fuente de iones de calcio disueltos en la solución que contiene polihidróxido.

La etapa (i) del método de la invención implica la producción de una solución de iones calcio (procedente de la cal de partida o el hidróxido de cal) en un compuesto de polihidróxi que favorece la disolución del calcio. La solución final producida comprende de un 10 % a un 35 % en peso del compuesto de polihidróxi disuelto y de un 1 % a un 5 % en peso del hidróxido de cal disuelto (expresado como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). La solución tiene un pH de al menos 11,5, pero normalmente al menos 12. Si el material de partida es cal ( $\text{CaO}$ ), entonces generalmente se prefiere inicialmente producir una suspensión de hidróxido de cal ("cal apagada") y se mezcla esta suspensión con una solución del compuesto de polihidróxi para producir una solución final que comprende de un 10 % a un 35 % en peso de compuesto de polihidróxi disuelto y de un 1 % a un 5 % en peso de hidróxido de cal disuelto (expresado como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Si el material de partida es un hidróxido de cal entonces se puede mezclar directamente con la solución del compuesto de polihidróxi.

Como regla general, cuanto mayor sea la cantidad del compuesto de polihidróxi disuelto mayor es la cantidad de los iones calcio que se pueden disolver en el mismo. De este modo, por ejemplo, si la solución contiene aproximadamente un 12 % del compuesto de polihidróxi, entonces la cantidad de hidróxido de calcio (expresado como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) que se puede disolver en el mismo es de como máximo aproximadamente un 2 %. A modo de ejemplo adicional, una solución que contiene aproximadamente un 25 % en peso del compuesto de polihidróxi puede contener un máximo de aproximadamente un 4 % de hidróxido de calcio disuelto.

Mientras que el método de la invención es eficaz usando cantidades de un 10 % a un 35 % en peso del compuesto de polihidróxi disuelto y de un 1 % a un 5 % en peso del hidróxido de calcio disuelto, los inventores particularmente prefieren que la cantidad del compuesto de polihidróxi se encuentre dentro del intervalo de un 20 % a un 30 % y la cantidad de hidróxido de calcio disuelto sea de un 2 a un 4,5 %. Más particularmente, los inventores prefieren que la cantidad de compuesto de polihidróxi se encuentre dentro del intervalo de un 23 % a un 27 %, y la cantidad de hidróxido de calcio disuelto se encuentre dentro del intervalo de un 3 a un 4,0 %. Se obtienen resultados particularmente buenos usando aproximadamente un 25 % en peso de compuesto de polihidróxi disuelto y aproximadamente de un 3,4 a un 3,9 % en peso del hidróxido de calcio disuelto.

Ejemplos de compuestos de polihidróxi que se pueden emplear para el método de la invención son los que se describen en el documento WO-A-0034182 (Kemgas Ltd.) e incluyen compuestos de fórmula:



en el que n es de 1 a 6. De esta forma, para el ejemplo el compuesto de polihidróxi puede ser glicerol (n = 1). No obstante, es más preferible que n sea de 2 a 6 y se prefiere particularmente que el compuesto de polihidróxi sea un alcohol de azúcar (un "monosacárido hidrogenado"). Ejemplos de alcoholes de azúcar incluyen sorbitol, manitol, xilitol, treitol y eritritol.

Compuestos de polihidróxi útiles que se pueden emplear en la invención son aquellos que tienen una cadena lineal de n átomos de carbono en la que n es de 4 a 8 y (n-1) de los átomos de carbono tienen un grupo hidroxilo unido a ella. El otro átomo de carbono (es decir, el que no tiene el grupo hidroxilo) puede tener un residuo de sacárido unido al mismo. Dichos componentes son alcoholes de disacárido hidrogenados y ejemplos incluyen maltitol y lactitol.

Particularmente preferidos para su uso en la invención son alcoholes de monosacárido hidrogenado (por ejemplo, sorbitol) y disacárido debido a su estabilidad térmica, que pueden ser importantes para el procesamiento posterior de la solución de iones de calcio (véase a continuación).

Se pueden usar mezclas de los poli(alcoholes hídricos) anteriormente descritos. De este modo, es posible usar el sorbitol industrial que, de los sólidos presentes, comprende aproximadamente un 80 % de sorbitol junto con otros compuestos de polihidroxi tales como alcoholes de manitol y disacárido. Ejemplos de sorbitol industrial incluyen Sorbidex NC 16205 de Cerestar y Meritol 160 de Syral.

5 Adicionalmente, no obstante, el compuesto de polihidroxi puede ser un sacárido (por ejemplo, un mono- o di-sacárido).

10 La solución preparada para la etapa (i) del proceso se trata posteriormente en la etapa (ii) para retirar el material insoluble que incluye sólidos en suspensión que contienen impurezas de metal, siendo una etapa que tiene como resultado la pureza del producto de carbonato de calcio obtenido por medio del método de la invención. Se prefiere particularmente que los sólidos suspendidos sean retirados por medio de una etapa de floculación. El agente floculante usado puede ser, por ejemplo, un polímero catiónico (tal como Nalco 9908) que se añade a la solución con mezcla. Se pueden separar los flóculos y los sólidos de la solución por medio de técnicas convencionales. De este modo, por ejemplo, se puede hacer pasar la solución a un "sedimentador" que permite recoger los flóculos y descartarlos desde la parte inferior del mismo. Posteriormente, se puede filtrar la solución a través de una columna de arena o cualquier otro dispositivo apropiado, para retirar cualquier material sólido.

20 Posteriormente, se somete la solución obtenida en la etapa (ii) a una etapa de reacción de carbonatación (etapa iii) en la que se borbotea dióxido de carbono puro o diluido (si por ejemplo se usa gas de combustión) a través de la solución.

25 Es preferible que la reacción se lleve a cabo en un reactor por lotes con un agitador de elevada dispersión de gas de cizalladura. No obstante, también es posible llevar a cabo la reacción de forma continua bien en series de reactores con agitadores de elevada cizalladura o en continuo, añadiendo gas por medio de eyectores en una o más etapas. La cantidad de dióxido de carbono añadido debería ser de al menos la cantidad estequiométrica requerida para la conversión de los iones de calcio en la solución hasta carbonato de calcio.

30 Normalmente, la solución objeto de carbonatación se encuentra a temperatura controlada al comienzo de la reacción de carbonatación. Preferentemente, la temperatura de partida están dentro del intervalo de 10 a 40 °C y de manera ideal dentro de un intervalo de 25 a 32 °C.

35 Durante el transcurso de una reacción típica, el pH (que inicialmente es de al menos 11,5, más normalmente de al menos 12) disminuye de forma progresiva. En un determinado momento de la reacción existe un marcado incremento de la viscosidad de la solución. Los inventores lo llaman la fase 2. Dependiendo de las concentraciones particulares de compuesto de polihidroxi e hidróxido de calcio en la solución de partida este incremento de la viscosidad puede venir provocado por la formación de gel. Los estudios de los inventores han establecido que la disminución progresiva de pH de la mezcla de reacción se modifica de forma abrupta normalmente a un valor de aproximadamente 10,2-10,8 hasta un aumento repentino y brusco de normalmente de 0,5 a 1 unidad de pH antes de continuar de nuevo la disminución.

40 El comienzo del aumento brusco y corto de pH indica el final de la fase 2 y durante el período del aumento las partículas de carbonato de calcio precipitan de forma rápida. Como se ha comentado anteriormente, la cantidad de dióxido de carbono a añadir durante la reacción debería ser de al menos la cantidad estequiométrica necesaria para la conversión de todos los iones de calcio de la solución hasta carbonato de calcio. En las condiciones descritas en la presente memoria para preparar partículas de 0,8 micrómetros, la cantidad de dióxido de carbono inyectado durante al fase 1 está entre 70 y 85 % del total, inyectándose el resto en la fase 2. Generalmente, los caudales son tan elevados como permiten las condiciones de proceso. En la fase 1, generalmente, con mucho mayores que en la fase 2. Normalmente, la reacción dura de 15 a 30 minutos.

50 Una característica importante de la invención que una vez que el pH de la mezcla de reacción comienza a disminuir tras su aumento brusco y corto, no se deja caer por debajo de 9,5, preferentemente no menos de 10 y se mantiene de forma ideal en un valor de al menos 10,5.

55 Los inventores han establecido que este control severo del pH de la mezcla de reacción (en lugar de simplemente permitir que el pH disminuya a valores más bajos) es importante para garantizar la producción de carbonato de calcio de tamaño de partícula uniforme y pequeño y la pureza del producto final de carbonato de calcio. Más particularmente, los inventores han descubierto que parte de las impurezas de metal presentes en la cal se introducen en la solución en la etapa (i) del método (por ejemplo, por medio de formación de quelatos con el compuesto de polihidroxi) y por tanto no se retiran en la etapa (ii) de separación de sólidos. Garantizando que el pH de la mezcla producto no cae por debajo de 9,5, la mayoría de estas impurezas de metal permanecen en la solución y por tanto no contaminan el carbonato de calcio precipitado final.

60 La detención de la caída de pH se puede conseguir por medio de la adición, a la mezcla producto, de un reactivo alcalino. Del modo más preferido, el reactivo alcalino se añade a la mezcla producto tan pronto como sea posible una vez que el pH comienza a disminuir tras su aumento corto en cualquier momento de tiempo para garantizar que

el pH no cae por debajo de 9,5. El agente alcalino debería ser uno que no conduzca a la introducción de impurezas en el producto precipitado de carbonato de calcio. Por este motivo, es altamente preferido usar como agente alcalino como una solución tal que se obtenga en la etapa (ii) comentada anteriormente, ya que las impurezas de metal disueltas presentes en la misma no precipitan de manera sustancial en las condiciones de pH que prevalecen en la mezcla producto. Normalmente, la cantidad de esta solución usada será de un 3 a un 8 % en volumen de la mezcla producto para conseguir la detección deseada de la caída de pH.

Se puede separar el carbonato de calcio de la mezcla producto por medio de cualquier técnica de separación convencional. De este modo, por ejemplo, se puede usar una prensa filtrante.

El líquido separado de la mezcla producto contiene el compuesto de polihidroxi que, de manera ideal, se recicla con los fines de producto una solución según se requiere en la etapa (i) del método. Esto contribuye a la rentabilidad total del proceso. Por este motivo, se purifica el líquido separado y se concentra antes de volver a la etapa (i). La purificación sirve para retirar impurezas que podrían, de lo contrario, contaminar el carbonato de calcio producido a partir de la solución reciclada de compuesto de polihidroxi. La purificación se lleva a cabo de la manera más conveniente reduciendo el pH del líquido hasta un valor de 7 a 8 por medio de la adición de dióxido de carbono. Posteriormente, se somete la solución a evaporación para aumentar su concentración hasta un valor apropiado para su uso en la etapa (i) del método. La evaporación se debería llevar a cabo en condiciones que no provoquen ninguna descomposición significativa del compuesto de polihidroxi. Se prefiere evaporación a vacío. Tras la etapa de evaporación, se retiran el resto de contaminantes sólidos de la solución, por ejemplo por medio de una segunda floculación y una etapa de filtración o sedimentación, como se ha descrito anteriormente para la etapa (ii), pero no necesariamente con ambas.

A continuación, se describe la invención con referencia a los Ejemplos no limitantes siguientes y también los dibujos adjuntos, en los cuales:

La Figura 1 es un diagrama de pH frente a tiempo del procedimiento descrito en el Ejemplo 1 siguiente;

La Figura 2 es un diagrama de las tasas de dispersión de dióxido de carbono frente a tiempo para el procedimiento del Ejemplo 1;

La Figura 3 muestra la distribución de tamaño de partícula del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1; y

La Figura 4 es una fotografía con 5000 X aumentos del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1.

### **Ejemplo 1**

Este Ejemplo describe la producción del carbonato de calcio puro formado por partículas discretas con forma de "grano de arroz" usando cal obtenida a partir de caliza calcinada procedente de una cantera de la República Checa. La caliza tiene niveles de impurezas como se explica en la Tabla 1 de la sección de los Resultados siguiente.

### **Procedimiento**

#### *1. Apagado de Cal Viva*

Se produjo una suspensión de cal apagada mezclando el material de partida de cal viva con agua para obtener una consistencia final de un 46 % en peso/peso de cal apagada. Al final de la reacción de apagado, la suspensión tuvo una temperatura de aproximadamente 85 °C. Se dejó enfriar la suspensión hasta temperatura ambiente antes de su uso en la siguiente etapa del proceso, aunque esto no fue necesario.

#### *2. Disolución de la cal apagada*

Se mezclaron 88 kg de cal apagada (46 % en peso/peso) con 940 kg de 26,4 % en peso de una solución de sorbitol. La solución de sorbitol se encontraba esencialmente libre de impurezas y la mezcla se llevó a cabo a temperatura ambiente usando un agitador de hélice que operaba a 80 rpm.

La solución resultante contenía un 25 % en peso de sorbitol y un 3,46 % en peso de cal apagada (expresado como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

#### *3. Floculación/Sedimentación de la solución de cal apagada*

Se añadió un polímero catiónico a la solución con mezcla para flocular los contaminantes presentes en la solución. Se añadieron 6 ppm de producto Nalco 9908. Posteriormente, se formaron flóculos cohesivos con agitación controlada durante aproximadamente 20 minutos. A continuación, se separaron estos flóculos de la solución haciéndolos pasar a través de un sedimentador de placas. Se descartaron los flóculos que contenían las impurezas a partir de la parte inferior del sedimentador. La Tabla 1 muestra un análisis de la composición de los flóculos en la

sección de Resultados siguiente.

A continuación se filtró la solución resultante a partir del sedimentador a través de una columna de arena dando como resultado una solución muy limpia.

#### 4. Carbonatación

Se introdujo la solución limpia obtenida en la etapa (iii) en un tanque de reactor de 1,2 m<sup>3</sup> y se inyectaron aproximadamente 20 kg de CO<sub>2</sub> a una temperatura de 23 °C en el interior de la parte inferior del tanque. Se puede observar en la Figura 1 que existen tres fases, concretamente:

(a) una primera fase durante la cual la mezcla de reacción era un líquido y se inyectó CO<sub>2</sub> puro a una tasa de 48,5 Nm<sup>3</sup>/hora durante 10 minutos (1 Nm<sup>3</sup> es la cantidad de un gas que ocupa un volumen de 1 metro cúbico a una temperatura de 0 °C y una presión absoluta de 1.013 bar). La inyección de CO<sub>2</sub> se muestra en la Figura 2). Durante la primera fase, el pH disminuyó de forma estacionaria desde 12,35 hasta 11,55 (véase la Figura 1). Por motivos de conveniencia, la curva de disolución de dióxido de carbono mostrada en la Figura 2 se superpone sobre la curva de pH de la Figura 1. Similarmente, en la Figura 2, la curva de pH de la Figura 1 se ha superpuesto sobre la curva de tasa de disolución de dióxido de carbono.

(b) una segunda fase en la que la mezcla de reacción se encontraba en forma de un gel y el CO<sub>2</sub> puro se inyectó a una tasa de 11,5 Nm<sup>3</sup>/hora durante 7 minutos. Durante esta segunda fase, el pH continuó disminuyendo hasta un valor de 10,4 (véase Figura 1)

(c) una tercera fase de precipitación en la cual las partículas de carbonato de calcio alcanzan su tamaño final. La suspensión se vuelve blanca y tuvo lugar una disminución significativa de viscosidad. Tan pronto como dio comienzo la tercera fase, se detuvo la inyección de CO<sub>2</sub>. Al comienzo de esta fase el pH aumentó de forma rápida. Para garantizar que el pH no disminuía de nuevo, se añadieron 40 kg de la solución obtenida en la etapa (3). El pH se mantuvo estacionario a un valor de aproximadamente 11,2 (véase la Figura 1).

#### 5. Separación de carbonato de calcio

Se concentró la suspensión obtenida al final de la etapa (4) usando una prensa filtrante hasta una consistencia de aproximadamente un 70-72 %.

#### 6. Reciclaje de la solución de sorbitol

El filtrado procedente de la prensa filtrante (etapa (5)) tuvo una concentración de un 26 % en peso de sorbitol. Esta solución se neutralizó con CO<sub>2</sub> hasta un pH de 7 a 8 y posteriormente se evaporó a vacío a una temperatura de aproximadamente 65 °C para aumentar la concentración de sorbitol hasta un 29 % en peso.

La solución resultante fue apropiada para el reciclaje en la etapa (2) del proceso.

### Resultados

El producto obtenido en la etapa (4) tuvo una distribución de tamaño de partícula que se muestra en la Figura 3. Se apreciará que las partículas tenían un tamaño medio de 0,82 µm y una distribución estrecha de tamaño, siendo los valores de d<sub>10</sub> y d<sub>90</sub> de 0,5 µm y 1,23 µm respectivamente, o una proporción d<sub>90</sub>/d<sub>10</sub> de 2,46. La Figura 4 es una fotografía tomada con un aumento de aproximadamente 5000X del producto de la etapa (4). Se apreciará a partir de la Figura 4 que las partículas tienen el aspecto de "granos de arroz".

El carbonato de calcio producido tuvo una luminosidad R 457 de 97,1.

La Tabla 1 siguiente muestra niveles de impureza en el producto de carbonato de calcio junto con los niveles del material de cal inicial y también los flóculos separados al final de la etapa (3) en la cual las cantidades están en mg/kg.

Tabla 1

Impureza	Cal Viva Inicial	Flóculos de la Etapa (3)	Producto Final
Aluminio	245	2590	< 20
Arsénico	0,63	3,9	n/d
Cadmio	< 2,0	< 10	n/d
Cromo	< 2,0	< 10	n/d
Cobre	< 2,0	< 10	< 5
Hierro	274	2690	18,6
Plomo	< 2,0	< 10	n/d



Magnesio	349	43600	60
Manganeso	0	303	4
Mercurio	76	< 0,2	n/d
Níquel	67,7	14,9	5
Sodio	50,4	189	5,4
Estroncio	35	742	26

En la Tabla anterior "n/d" indica que la impureza particular se encontraba por debajo de los límites de detección y por tanto "no se detecta".

## 5 Ejemplo 2

Este Ejemplo describe la producción de partículas de carbonato de calcio de tamaño más pequeño que las producidas en el Ejemplo 1.

- 10 Se usaron los procedimientos descritos en las Etapas 1-3 del Ejemplo 1 para producir 773 kg de una solución que contenía 25 % en peso de sorbitol y 3,9 % en peso de cal apagada (expresada como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

- 15 Se introdujo la solución en el reactor con una temperatura de partida de 22,5 °C. Durante la primera etapa, se inyectó  $\text{CO}_2$  a 44  $\text{Nm}^3/\text{hora}$  durante 9,3 minutos. Durante la segunda fase, se inyectó  $\text{CO}_2$  a 9  $\text{Nm}^3/\text{hora}$  durante 8,3 minutos. El pH al comienzo de la reacción fue de 12,5. El pH disminuyó de forma progresiva hasta 10,5, momento en el cual aumentó de forma repentina hasta 11,2. Tan pronto como el pH comenzó a aumentar se detuvo la inyección de  $\text{CO}_2$  y se añadieron 25 kg de la solución, idéntica a la introducida en el interior del reactor al comienzo del proceso. Esto mantuvo el pH en 11,2.

- 20 El carbonato de calcio producido de esta forma tuvo un tamaño medio de partícula de 0,5 micrómetros. La distribución de tamaño de partícula expresada por medio de la reacción de  $d_{90}/d_{10}$  fue de 3,6. El carbonato de calcio tuvo una luminosidad R457 de 96,9.

## Ejemplo 3

- 25 Este Ejemplo describe la producción de partículas de carbonato de calcio de tamaño más grande que las producidas en el Ejemplo 1.

- 30 Se usaron los procedimientos descritos en las Etapas 1-3 del Ejemplo 1 para producir 606 kg de una solución que contenía 25 % en peso de sorbitol y 1,8 % en peso de cal apagada (expresada como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

- 35 Se introdujo la solución en el reactor con una temperatura de partida de 17,0 °C. Durante la primera etapa, se inyectó  $\text{CO}_2$  a 34  $\text{Nm}^3/\text{hora}$  durante 7,6 minutos. Durante la segunda fase, se inyectó  $\text{CO}_2$  a 10,9  $\text{Nm}^3/\text{hora}$  durante 0,7 minutos. El pH al comienzo de la reacción fue de 13,0. El pH disminuyó de forma progresiva hasta 10,1, momento en el cual aumentó de forma repentina hasta 11,2. Tan pronto como el pH comenzó a aumentar se detuvo la inyección de  $\text{CO}_2$  y se añadieron 25 kg de la solución, idéntica a la introducida en el interior del reactor al comienzo del proceso. Esto mantuvo el pH en 11,2.

- 40 El carbonato de calcio producido de esta forma tuvo un tamaño medio de partícula de 1,42 micrómetros. La distribución de tamaño de partícula expresada por medio de la reacción de  $d_{90}/d_{10}$  fue de 3,25. El carbonato de calcio tuvo una luminosidad R457 de 96,2.

## Ejemplo 4

- 45 Este ejemplo demuestra el efecto de pH sobre la pureza del producto.

- 50 Se llevó a cabo un experimento de laboratorio en una solución de 2000 gramos que contenía un 25 % en peso de sorbitol y un 3,4 % en peso de cal apagada. Se dividió la solución en dos partes iguales. Se colocó cada una de las partes en un reactor pequeño de 3 litros y se inyectó  $\text{CO}_2$  en el interior de la solución, a 96 litros/hora en la Fase 1 y 25,5 litros/hora en la Fase 2. El pH de partida fue de 12,7 para ambos lotes. Se detuvo la inyección de  $\text{CO}_2$  para ambos lotes cuando tuvo lugar un aumento repentino de pH.

A continuación, se describen las características de reacción de cada lote y los detalles de procesado.

- 55 Lote 1: el aumento repentino y corto de pH tuvo lugar a pH de 10,9. Se añadieron inmediatamente 11 gramos de la solución de partida y se mantuvo el pH por encima de 11,2.

Lote 2: el aumento repentino y corto de pH tuvo lugar a 11,1. Tras aumentar hasta 11,5 el pH disminuyó de forma rápida hasta 7,4. No se añadió solución alguna y el pH continuó disminuyendo hasta 7,0 durante los próximos 15 minutos.

- 5 Se analizó la luminosidad R 457 y el contenido de hierro del carbonato de calcio producido en cada uno de los dos lotes. Los resultados se muestran en la Tabla siguiente.

Lote Nº.	Luminosidad R457	Contenido de Hierro
1	97,7	15 ppm
2	95,3	200 ppm

- 10 Se puede observar a partir de la Tabla anterior que el control de pH de acuerdo con la invención (Lote 1) dio como resultado un producto puro de bajo contenido en hierro, como queda reflejado por el valor de luminosidad R457 (97,7). Por el contrario, el Lote 2 (que se llevó a cabo sin control de pH) proporcionó un producto que tenía un contenido de hierro de 200 ppm y un valor de luminosidad R457 de 95,3.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir carbonato de calcio a partir de cal que comprende las etapas de:

- 5 (i) proporcionar una solución acuosa que comprende de un 10 % a un 35 % en peso de compuesto de polihidroxi disuelto y de un 1 % a un 5 % en peso de hidróxido de calcio disuelto (expresado como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y que tiene un pH de al menos 11,5;  
 (ii) tratar la solución preparada en la etapa (i) para retirar sólidos incluyendo sólidos suspendidos;  
 10 (iii) dispersar dióxido de carbono a través de la solución en forma de carbonato de calcio con una reducción consiguiente del pH de la mezcla de reacción;  
 (iv) durante un período de tiempo que se inicia al comienzo de una aumento corto y repentino del pH y que finaliza tras una disminución posterior del pH pero antes de que el pH alcance 9,5, terminar la dispersión de dióxido de carbono y añadir un reactivo alcalino para mantener un pH para la mezcla producto de al menos 9,5; y  
 (v) recuperar carbonato de calcio precipitado.

15 2. Un método según la reivindicación 1, en el que en la etapa (i) dicha solución acuosa comprende de un 20 % a un 30 % en peso de compuesto de polihidroxi disuelto y de un 2 a un 4,5 % en peso de hidróxido de calcio disuelto (expresado como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

20 3. Un método según la reivindicación 2, en el que en la etapa (i) dicha solución acuosa comprende de un 23 % a un 27 % en peso de compuesto de polihidroxi disuelto y de un 3 % a un 4 % en peso de hidróxido de calcio disuelto (expresado como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

25 4. Un método según la reivindicación 3, en el que en la etapa (i) dicha solución acuosa comprende aproximadamente un 25 % en peso de compuesto de polihidroxi disuelto y de un 3,4 % a un 3,9 % de hidróxido de calcio disuelto (expresado como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

30 5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que en la etapa (iii) del método la cantidad de dióxido de carbono dispersado a través de la solución es al menos la cantidad estequiométrica necesaria para convertir el calcio disuelto en carbonato de calcio.

35 6. Un método según la reivindicación 5, en el que durante la etapa (iii) existe una transición desde una primera fase de reacción hasta una segunda fase de reacción marcada por una disminución en la tasa con la cual la mezcla de reacción es capaz de absorber dióxido de carbono y en la que de un 70 % a un 85 % en peso de la cantidad total de la cantidad estequiométrica de dióxido de carbono se dispersa en la primera fase de reacción y el resto se dispersa en la segunda fase de reacción.

40 7. Un método según la reivindicación 5, en el que durante la etapa (iii) existe una transición desde una primera fase de reacción hasta una segunda fase de reacción marcada por la formación de un gel y en la que de un 70 % a un 85 % en peso de la cantidad total de la cantidad estequiométrica de dióxido de carbono se dispersa en la primera fase de reacción y el resto se dispersa en la segunda fase de reacción.

45 8. Un método según la reivindicación 6 o 7 en el que en la primera fase de reacción el dióxido de carbono se dispersa a la tasa máxima a la cual puede ser absorbido por parte de la mezcla de reacción.

9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que en la etapa (iv) el aumento repentino y corto del pH comienza a un valor del pH de 10,2 a 10,8.

50 10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la etapa (iv) el agente alcalino proporciona un pH para la mezcla de producto de al menos 10.

11. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el compuesto de polihidroxi tiene la fórmula



en el que n es de 1 a 6.

60 12. Un método según la reivindicación 11, en el que el compuesto de polihidroxi es sorbitol.

13. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el agente alcalino se prepara de acuerdo con el procedimiento de las etapas (i) y (ii) como se ha definido anteriormente.

65 14. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la solución de compuesto de polihidroxi separado del carbonato de calcio en la etapa (v) se trata con dióxido de carbono para reducir su pH hasta un valor de menos de 8 y se recicla la solución tratada a la etapa (i) del método.

15. Un método según la reivindicación 14, en el que la solución de compuesto de polihidroxi se concentra adicionalmente por medio de evaporación antes del reciclaje a la etapa (i) del método.

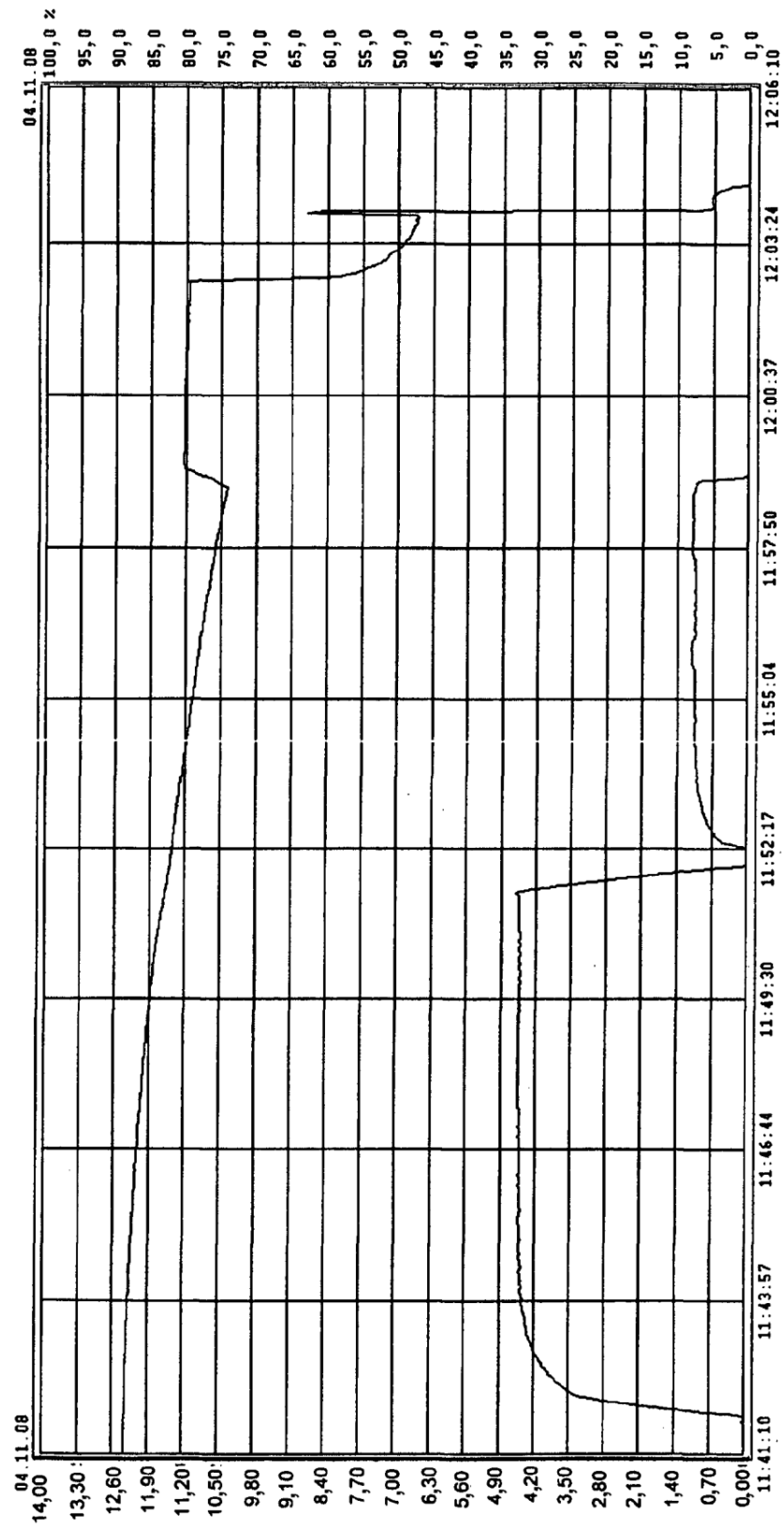


Fig 1

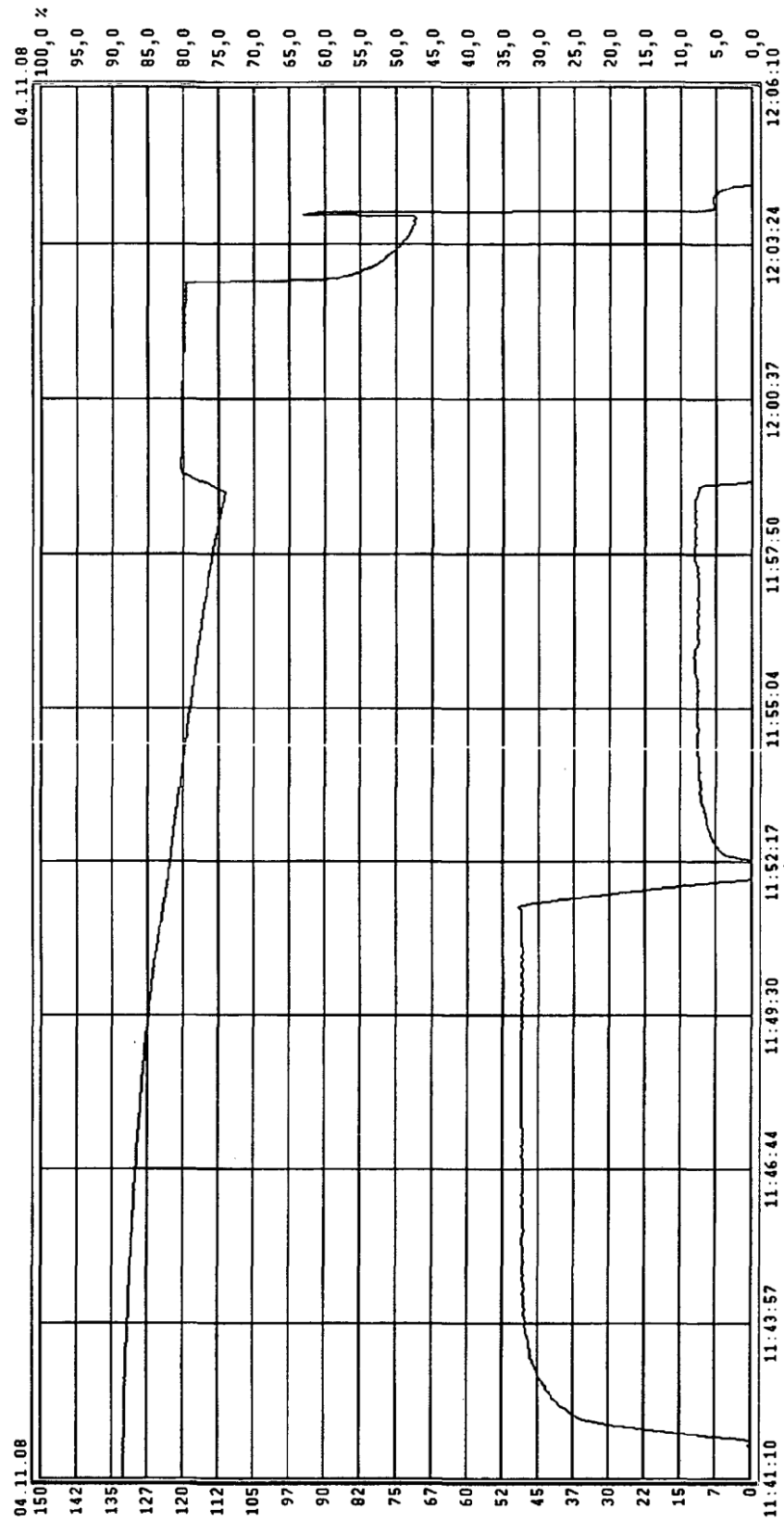
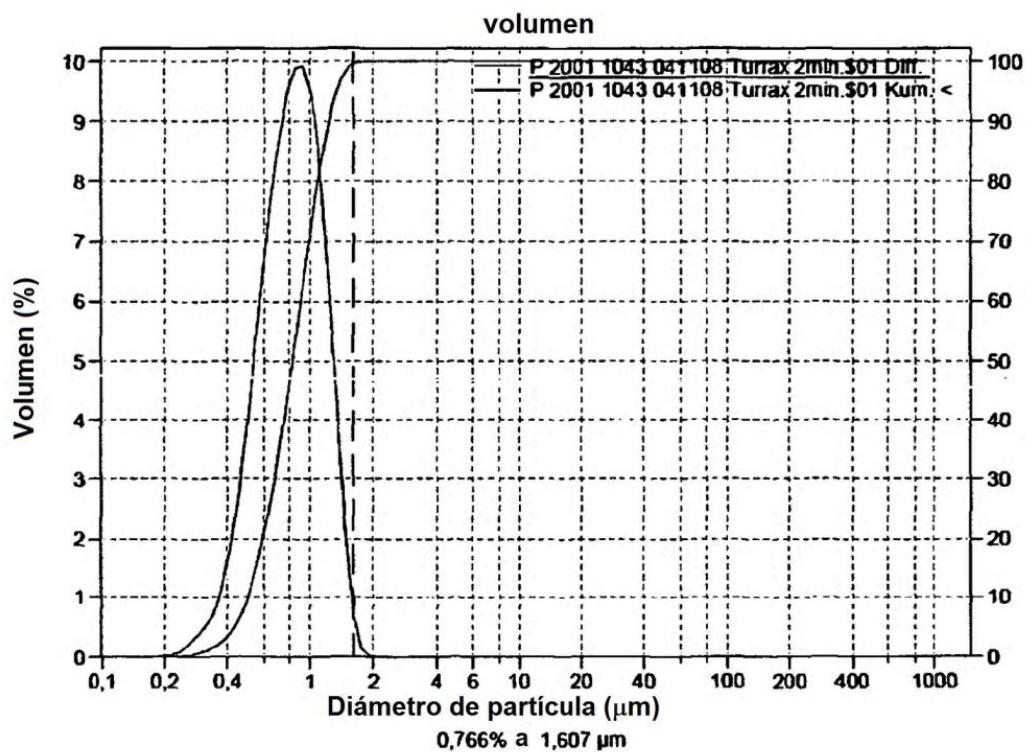


Fig 2

Nombre de fichero:	P 2001 1043 041108 Turrax 2min.\$01	Usuario	PH
ID de grupo:	P2001 1043 041108 Turrax		
Medición nº:	5		
Modelo óptico:	1.58-0.1.umd con PIDS		
LS 130	Módulo de fluido		
Tiempo de inicio:	15:49 4 nov 2008	Tiempo de medición	91 segundos
Veloc. de bombeo:	70		
Concentración de medición:	4 %	Conc. PIDS:	55%
Liq. :	Agua		
software:	3.01	firmware	1.31 0



Estadística de volumen\* (aritméticamente)

P 20011043 041108 Turrax 2min.\$01

Cálculo de 0,100 μm a 899,9 μm

volumen:	100 %				
Valor medio:	0,846 μm	D.T.:	0,279 μm		
Valor de mediana:	0,822 μm	Varianza:	0,078 μm <sup>2</sup>		
Valor medio/mediana	1,029				
Máximo:	0,931 μm				
d <sub>10</sub> :	0,500 μm				
d <sub>50</sub> :	0,822 μm				
d <sub>90</sub> :	1,233 μm				
% >	10	25	50	75	90
μm	1.233	1,037	0,822	0,635	0,500
μm	0.1	0,5	1	2	5
% >	100	90,0	28,8	0,0010	0

Fig 3



**Fig 4**