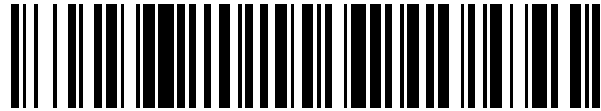


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 543**

51 Int. Cl.:

**C01F 11/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2011 E 11191199 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2599750**

54 Título: **Procedimiento e instalación para la producción semicontinua de carbonato cálcico cristalino**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.11.2014**

73 Titular/es:

**HF BIOTEC BERLIN GMBH (100.0%)  
Friedrichstrasse 204  
10117 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**FOLLMANN, HEINRICH;  
HILLBRECHT, BERIT y  
MARTIN, TORSTEN**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

**ES 2 522 543 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).

**Procedimiento e instalación para la producción semicontinua de carbonato cálcico cristalino****DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento y a una instalación para la producción semicontinua de carbonato cálcico cristalino (carbonato cálcico precipitado, CCP) mediante reacción de hidróxido cálcico con CO<sub>2</sub>, proporcionándose el hidróxido cálcico como lechada de cal y sirviendo el biogás formado como fuente de CO<sub>2</sub>. El procedimiento y la instalación según la invención permiten además la purificación simultánea del biogás utilizado, que se purifica con un contenido preferido del 85 al 99 % en volumen de metano mediante el enriquecimiento del CO<sub>2</sub> en biometano.

10 Con el procedimiento y la instalación de la presente invención puede realizarse un procedimiento energéticamente favorable que trabaja independientemente de las oscilaciones en la cantidad de biogás y en la concentración de CO<sub>2</sub> del biogás y con el cual puede prepararse cada morfología cristalina de CCP industrialmente deseada.

15 Por el documento WO 2008/128776 A2 se conoce un procedimiento para la purificación de biogás en el que como producto secundario valioso precipita CaCO<sub>3</sub> en forma cristalina. El centro de este procedimiento es la generación de un CaCO<sub>3</sub> para la utilización preferentemente como mejorador del suelo. Además, se describe que en la operación discontinua las condiciones de reacción, junto con los detalles constructivos del sistema de gasificación, se eligen y ajustan de forma que pueden formarse cristales de CaCO<sub>3</sub> definidos homogéneos como producto final.

20 Existe, sin embargo, la necesidad de un proceso que opere continuamente que al mismo tiempo compense las oscilaciones volumétricas de la cantidad de biogás formado y las oscilaciones en la composición del biogás. El proceso también deberá proporcionar, adaptado a las necesidades, en ciertos momentos libremente elegibles claramente más CCP y proporcionar a su vez en otros momentos ningún CCP acabado, sino solamente biogás purificado.

25 En el documento EP 0 799 797 A1 se describe un procedimiento en el que el carbonato cálcico se prepara continuamente en celdas conectadas en serie. Cada una de estas celdas puede recubrirse con gas y lechada de cal y mezclarse con ayuda de un agitador. La lechada de cal parcialmente reaccionada llega sin presión a la siguiente celda mediante un tubo inclinado. La formación de cristales en la reacción de carboxilación se controla mediante la cantidad de gas, la temperatura y la concentración de la lechada de cal.

30 Como el contenido del biogás en CO<sub>2</sub> está fijado por la fermentación continua, un control del crecimiento cristalino en este procedimiento se plantea como extraordinariamente difícil.

35 Un proceso para la preparación de CCP con alto contenido de sólidos sin una etapa de deshidratación adicional se describe en el documento WO 2008/128545 A1. Se describen dos o varios recipientes de reacción separados distintos en los que se pone en contacto hidróxido cálcico con un gas que contiene CO<sub>2</sub>. Estos recipientes de reacción están conectados entre sí mediante un conducto de recirculación, presentando el conducto de recirculación sitios de dosificación para CaO o Ca(OH)<sub>2</sub> en forma sólida.

40 Este proceso describe una reacción de carboxilación con extinción simultánea. El experto sabe que en la extinción de la cal los parámetros elegidos tienen una influencia directa sobre la morfología que cabe esperar del CCP. Dependiendo de la velocidad de flujo de la suspensión puede aparecer una distribución no homogénea de la temperatura y concentración de lechada de cal, lo que dificulta la preparación de CCP con una estructura cristalina definida homogénea.

45 Se sabe que también pueden producirse diferentes morfologías en un procedimiento de lotes alimentados. A este respecto, se procede de forma que en un reactor con dispositivo de gasificación convencional se dispone inicialmente una cantidad más pequeña de suspensión de Ca(OH)<sub>2</sub> y a continuación el reactor se carga manteniendo constante la conductividad hasta el máximo nivel posible. En esta fase se fijan las condiciones para la morfología deseada. A continuación se finaliza la reacción en el mismo reactor. Este modo de operar no contrarresta las composiciones de gas cambiantes y la diferente cantidad de biogás. Hay que añadir que se suceden fases con y sin aireación, sin embargo, el biogás se forma constantemente y no puede pararse o evacuarse al aire ambiente. Un reactor que durante amplios tramos de la reacción trabaja solo con nivel mínimo también necesita más energía que un reactor que trabaja con nivel constante.

50 En el documento DE 199 43 093 A1 se describe un procedimiento continuo de varias etapas en el que en principio se diferencia entre la fase de formación de núcleos y la fase de crecimiento de núcleos. La fase de formación de núcleos se realiza en un reactor de funcionamiento en continuo con dispositivo de gasificación. Dependiendo de la posterior morfología solicitada, cristalitas de Ca(OH)<sub>2</sub> de 1,2 a 2,4 μm de tamaño en disolución acuosa pasan a un primer reactor y allí se ponen en contacto con un gas que contiene CO<sub>2</sub>. La concentración de CO<sub>2</sub> eficaz necesaria para la primera etapa se consigue a este respecto mediante la aplicación de diferentes concentraciones de gas. La conversión relativa de CCP (definida por el cociente de Ca(OH)<sub>2</sub> reaccionado entre Ca(OH)<sub>2</sub> no reaccionado) está fijada por el tamaño del reactor junto con la velocidad del caudal de la suspensión de lechada de cal. Por tanto, las

condiciones para la formación de una cierta morfología de los núcleos se presentan cuando adicionalmente también se consideran las otras condiciones conocidas para el experto de la formación de cristales.

5 Después de abandonar el primer reactor (el reactor de formación de núcleos), la suspensión reaccionada hasta un determinado nivel puede almacenarse en un recipiente intermedio. Desde allí, la suspensión se transporta al reactor de crecimiento de núcleos que también funciona continuamente. Aquí se ajusta normalmente una mayor concentración de CO<sub>2</sub> en el gas de suministro para conseguir una mayor concentración de CO<sub>2</sub> eficaz en la fase líquida.

10 Este modo de operación continuo y disposición presenta defectos que se describirán más adelante y que ya son desventajosos en las instalaciones técnicas que normalmente funcionan con gases de combustión o de hornos de cuba. En el caso de utilización de biogás que se forma continuamente tampoco es posible garantizar en cualquier momento un grado de pureza predefinido del biometano preparado a partir del biogás.

15 El reactor de funcionamiento continuo de la segunda etapa (crecimiento de núcleos) debe operarse del 99 al 99,9 % para alcanzar un rendimiento de casi el 100 % en el punto final de la reacción. En este intervalo, el aprovechamiento de gas disminuye drásticamente. Las mediciones han mostrado que, dependiendo del sistema de gasificación seleccionado, es suficiente la reducción del 70 al 85 % de aprovechamiento de CO<sub>2</sub> hasta menos del 10 % de aprovechamiento de CO<sub>2</sub> (véase Fig.1). Esto se basa en la disminución progresiva constante del valor de pH con desplazamiento simultáneo del equilibrio del carbonato. La disminución del valor de pH de, por ejemplo, 10 a 9 significa una reducción de un factor de 10 en el contenido de carbonato a condiciones por lo demás constantes.

20 Pero al mismo tiempo también aumenta el aporte específico de energía del dispositivo de gasificación. Por mol de CO<sub>2</sub> eficazmente aportado debe bombearse una pluralidad de gas portador (gas inerte en el sentido de esta reacción).

25 Cuando ahora se bombea la lechada de cal con un grado todavía bajo de reacción al reactor de crecimiento de núcleos, la reacción residual restante total (es decir, generalmente la mayor parte) debe operarse en un punto energéticamente desfavorable. Las mediciones han confirmado estas relaciones.

30 En la Figura 1 se representa el grado de aprovechamiento de gas frente a la conversión relativa o la utilización energética específica en función del grado de conversión.

35 Según el procedimiento del documento DE 199 43 093 A1, en el segundo reactor (reactor de crecimiento de núcleos) tampoco puede realizarse continuamente una gasificación posterior necesaria para la preparación de algunas morfologías de CCP para la estabilización de los cristales. Esto se aplica a una conversión del 100 % y evitará la reacción inversa parcial de CaCO<sub>3</sub> en Ca(OH)<sub>2</sub>.

40 La formación de núcleos y la maduración de núcleos requieren frecuentemente concentraciones de CO<sub>2</sub> de diferente eficacia (saturaciones) que, en la combinación de sistema de aporte de gas y reactor descrita en el documento DE 199 43 093 A1, solo se realiza mediante el cambio del nivel de CO<sub>2</sub> de gas alimentado. Sin embargo, si está presente un gas que contiene CO<sub>2</sub> con un nivel de CO<sub>2</sub> constante, apenas puede variarse la transferencia de materia real.

45 Las desventajas aquí citadas son igualmente válidas para el procedimiento continuo de una etapa.

Es, por tanto, objetivo de la presente invención poner a disposición un procedimiento y una instalación que pueda operarse de forma segura, independientemente de la cantidad de biogás formado o puesto a disposición e independientemente de su concentración de CO<sub>2</sub>.

50 El funcionamiento se realizará con el gasto energético más bajo posible.

Otro objetivo de la presente invención consiste en configurar el procedimiento o la instalación de forma que cada uno de los usuarios pueda preparar la forma cristalina definida deseada del carbonato cálcico precipitado.

55 El procedimiento serán también variable en la medida de que proporciona, adaptado a las necesidades, en momentos libremente elegibles claramente más carbonato cálcico precipitado y en otros momentos ningún CCP acabado, sino solamente biogás purificado.

60 El objetivo de la invención se resuelve mediante un procedimiento según la reivindicación 1 y las formas de realización especiales de las reivindicaciones dependientes. El procedimiento según la invención para la preparación de carbonato cálcico cristalino mediante la reacción de hidróxido cálcico con CO<sub>2</sub> y para la purificación simultánea del biogás mediante enriquecimiento del CO<sub>2</sub>, que comprende una primera etapa de formación de núcleos de los núcleos de carbonato cálcico y una etapa posterior de crecimiento de núcleos separada de la formación de núcleos, se caracteriza porque se realiza semicontinualmente,

65

- a) efectuándose en la primera etapa la formación de núcleos continuamente en una etapa o varias etapas en uno o varios reactores y con nivel opcionalmente variable de lechada de cal en cada reactor y  
 b) efectuándose en la segunda etapa el crecimiento de cristales y la estabilización de cristales en el procedimiento discontinuo en uno o varios reactores y con nivel constante de lechada de cal parcialmente convertida en cada reactor,

realizándose el aporte de biogás y el aire de recirculación en los reactores de las etapas a) y b) mediante un dispositivo de gasificación presente en cada reactor, preferiblemente una turbina de gasificación, y en la etapa a) la forma cristalina deseada de los cristales de carbonato cálcico se controla por el ajuste independientemente entre sí de la concentración de lechada de cal del hidróxido cálcico, el tiempo de permanencia hidráulico medio de la lechada de cal cargada, del grado de conversión de hidróxido cálcico con  $\text{CO}_2$  y del grado de saturación de la lechada de cal con  $\text{CO}_2$ .

Por tanto, el procedimiento se divide en una fase de funcionamiento continuo de una etapa a varias etapas a) de la formación de núcleos, así como una o varias etapa(s) de funcionamiento discontinuo b) de la maduración de cristales y la estabilización de cristales.

El trabajar con nivel variable en la etapa que opera continuamente a) se garantiza en una forma de realización de la invención por el hecho de que cada reactor en la etapa a) está conectado con un recipiente intermedio (véase la Fig. 3) que presenta del mismo volumen hasta cien veces el volumen del reactor de operación continua a él conectado, preferiblemente de una a veinte veces el volumen de reactor a él conectado.

Este recipiente intermedio puede proveerse, en caso de que sea necesario, de un agitador y/o un dispositivo de gasificación para el aporte de biogás.

La agitación impide la sedimentación de las partículas en la suspensión, el dispositivo de gasificación impide la posible conversión de los cristales ya formados en cristales de otro tipo que influirían negativamente en la calidad y homogeneidad del posterior producto final. La agitación y la intensidad de la gasificación pueden acordarse de forma que, por una parte, se evite con seguridad una reacción inversa, por otra parte se consiga un avance de la reacción, que es pequeño en relación con la tasa de conversión específica de la etapa anterior.

De este recipiente intermedio, la suspensión incompletamente convertida se transporta ahora, independientemente de la primera etapa que opera continuamente, al (a los) reactor(es) de la segunda etapa en los que tiene lugar discontinuamente el crecimiento de cristales y la estabilización de cristales ajustando los parámetros deseados.

También es posible según la invención sacar una corriente volumétrica parcial del recipiente intermedio y recircularla a los últimos (o a uno de los previos) reactores que operan en la etapa continua. Esto puede ofrecer ventajas cuando se reduce la oferta de biogás y/o el contenido de metano del biogás. Por eso, el recipiente intermedio presenta tanto una introducción como también una recirculación al reactor continuo comunicante.

Por tanto, el recipiente intermedio sirve, por una parte, como almacén necesario para el funcionamiento en escasez en la proporción de equivalentes de  $\text{CO}_2$ , por otra parte también como un recipiente variablemente ajustable en el nivel que puede llenarse en caso de una oferta excedente de  $\text{CO}_2$ .

En otra forma de realización de la invención, el ajuste del nivel variable de los reactores que operan continuamente en la etapa a) puede conseguirse mediante el agrandamiento volumétrico del reactor/los reactores mediante un accesorio sobre el reactor respectivo, cuyo volumen asciende a del mismo a veinte veces la parte inferior del reactor. La altura geodésica adicional del accesorio sobrepasa preferiblemente un factor de 1,2 a 7 la altura de trabajo del reactor dispuesto debajo. Se prefiere especialmente agrandar el reactor mediante un accesorio cónico.

En una forma de realización de la invención, este accesorio de reactor puede realizarse de la siguiente forma. Se elige en la parte de la altura inferior del reactor una sección transversal que esté ajustada a los criterios de diseño característicos de la turbina de gasificación. La altura del reactor obedece entonces en la relación 0,5-2,0 los criterios de diseño propios de la turbina. A partir de la altura de 0,5 a 2,0 veces el diámetro de la parte inferior del reactor se realiza inicialmente un ensanchamiento cónico de la sección transversal en un ángulo de 15 a 45° hasta alcanzar un diámetro de 1,5 a 3 veces el diámetro inferior. Se conecta un segundo cilindro de mayor diámetro con una altura en principio discrecional - preferiblemente 1,5 a 3 veces el valor del diámetro ampliado.

En lugar de esta realización también puede usarse un tanque cónico pasante o un accesorio cónico que se asienta sobre la parte cilíndrica inferior. Por último lugar, se forma un volumen adicional que, en comparación con la parte cilíndrica inferior del reactor, es un factor de 1 a 20 veces mayor. La mayor presión de alimentación necesaria en esta forma de realización de la corriente de suministro de gas puede adaptarse escalonadamente al nivel. En la parte inferior del reactor reinan, en lo referente a la transferencia de materia, mezcla y número de revoluciones del líquido, las relaciones definidas y controlables. En la parte superior del reactor dominan estados de menos mezcla y transferencia de materia más débil, pero que siempre están ajustados de forma que se impida una reacción inversa y al mismo tiempo se haga posible el crecimiento de cristales adicional. Como efecto secundario extraordinariamente

positivo, el aprovechamiento del gas disminuye al aumentar el nivel del reactor hasta un aprovechamiento posible máximo de más del 99,0% del CO<sub>2</sub> aportado.

5 Para la preparación de las formas cristalinas deseadas y la distribución de tamaños de grano, ahora se ajustan según la invención cuatro parámetros, independientemente entre sí, en los reactores que operan continuamente de la etapa a), en los que se efectúa la formación de núcleos. Éstos son la concentración de hidróxido cálcico de la lechada de cal, después el tiempo de permanencia hidráulico medio de la lechada de cal que atraviesa el reactor, que, por tanto, determina la edad media de los núcleos recientemente formados, el grado de saturación de la lechada de cal con CO<sub>2</sub>, que, como es sabido, se convierte en función del pH en el anión bicarbonato que reacciona finalmente, después de la disolución física, y el grado de conversión del hidróxido cálcico con CO<sub>2</sub>.

15 Estos cuatro parámetros representativos para la formación de CCP pueden ajustarse, independientemente entre sí, con el procedimiento según la invención, independientemente de si el gas que contiene CO<sub>2</sub> se aplica rigurosamente continuamente con contenido constante de CO<sub>2</sub> o de si hay oscilaciones volumétricas y oscilaciones de la concentración en el contenido de CO<sub>2</sub> del gas de suministro. Siempre puede garantizarse, por una parte, que el grado requerido de CO<sub>2</sub> cumpla en enriquecimiento; por otra parte los criterios de transferencia de materia que, en última instancia, son responsables de la oferta de aniones bicarbonato, siempre pueden ajustarse al valor requerido.

20 El grado de conversión requerido de hidróxido cálcico con CO<sub>2</sub> puede ajustarse, por una parte, mediante el cambio de la concentración de hidróxido cálcico en la lechada de cal dispuesta junto con su grado de finura y/o mediante la regulación de la conductividad eléctrica de la fase líquida en el propio reactor. El experto sabe que puede ajustarse el valor de conductividad de una combinación del caudal hidráulico de la lechada de cal junto con los parámetros del dispositivo de gasificación. Un mayor caudal de la lechada de cal conduce a mayores valores de conductividad, ya que aumenta la proporción de Ca(OH)<sub>2</sub> sin reaccionar. Un mayor número de revoluciones de la turbina conduce a un mayor aporte de energía y, por tanto, a una mayor superficie de las cristalitas de Ca(OH)<sub>2</sub>, lo que a su vez repercute en que pueda proporcionarse más Ca(OH)<sub>2</sub> en la disolución. Un alto valor de conductividad se corresponde con una alta sobresaturación de Ca(OH)<sub>2</sub> y viceversa. Pueden ajustarse valores de la conductividad de 0,1 a 7 mS/cm y más. Como es sabido, el valor respectivo para la conductividad se corresponde con el grado de conversión del Ca(OH)<sub>2</sub> en CaCO<sub>3</sub>. Altas tasas de conversión en el equilibrio dinámico se corresponden con bajos valores de conductividad y viceversa. La conductividad eléctrica se mide, por ejemplo, con una sonda habitual en el comercio de la empresa Ahlborn o WTW (Alemania).

35 El tiempo de permanencia hidráulico medio de la lechada de cal en un reactor de la etapa a) (=relación del caudal volumétrico de la lechada de cal introducida al volumen del reactor) puede ajustarse para cada valor deseado de la conductividad en un amplio intervalo mediante el aumento o la reducción del nivel del reactor respectivo.

40 El ajuste del grado de saturación de CO<sub>2</sub> en la lechada de cal, es decir, la concentración eficaz de CO<sub>2</sub> disuelto – se corresponde entonces con la concentración de aniones bicarbonato – puede realizarse de forma diferente en el reactor de la etapa a):

45 a) El nivel del reactor con lechada de cal puede aumentarse o reducirse variablemente en un amplio intervalo (entre el 30 % y el 100 %). De esta manera aumenta o disminuye la altura geodésica que debe vencer la turbina de gasificación. A, por lo demás, datos de gasificación estables, mejora o empeora el valor de KLA (valor de transferencia de materia) y, como consecuencia de esto, la concentración de CO<sub>2</sub> disuelto. Por tanto, el grado de sobresaturación puede ajustarse solo mediante el cambio del nivel. Adicionalmente, también puede cambiarse el número de revoluciones de la turbina con el objetivo de reforzar o debilitar el efecto del cambio del valor de KLA.

50 b) A nivel constante, el número de revoluciones de la turbina de gasificación puede ajustarse en un amplio intervalo (20 a 60 Hz, el número de revoluciones estándar se refiere a 50 Hz)  
El valor de transferencia de materia (valor de KLA) cambia espectacularmente en el intervalo de 100 a 600/min, lo que tiene una influencia directa sobre la concentración de CO<sub>2</sub> que se ajusta estacionariamente en la fase líquida.

55 La cantidad de gas puede mantenerse constante a este respecto, compensando un ventilador que funciona en serie la presión de trabajo que se vuelve menor o mayor.

60 c) También es posible realizar un baja concentración de CO<sub>2</sub> en la fase líquida, ajustándose una relación libremente ajustable en un amplio intervalo del aire de recirculación y el aire fresco. De esta manera se produce una reducción de la concentración de CO<sub>2</sub> eficaz. Al mismo tiempo, mediante una medida tal también se mejora la tasa de absorción de CO<sub>2</sub> eficaz a valores de hasta más del 99,5 %, dependiendo de la relación de la cantidad en el aire de recirculación con respecto al aire fresco. Pueden ajustarse relaciones de 1 con respecto a 1 a 1 con respecto a 10 de aire de recirculación con respecto al aire fresco.

65 d) Las tres medidas a a c pueden combinarse entre sí para el refuerzo o debilitamiento.

La reacción de la suspensión del recipiente intermedio se realiza discontinuamente en la etapa b) en uno o varios

reactores, que están equipados con una turbina de gasificación según el mismo principio de construcción que las turbinas de los reactores continuos o con otro sistema de gasificación, dado el caso modelo también claramente más sencillo. Se ha mostrado que en el estadio de maduración también puede trabajarse con aparatos de gasificación que, en lo referente a la homogeneidad del aporte de gas, están configurados de forma más sencilla.

5 La turbina de gasificación utilizada preferiblemente en los reactores que operan continuamente es una turbina que puede operar tanto en modo de autoaspiración como también integrar un ventilador, especialmente una turbina de la empresa Frings (Alemania).

10 La turbina de gasificación de Frings opera según el principio de rotor-estator. El líquido circula a la zona de trabajo del rotor y de ésta se conduce radialmente hacia afuera a los canales del estator. Por tanto, en la zona interna del rotor se forma un intervalo de presión negativa en el que se aspira el gas. El gas se dispersa entonces en los canales del estator en una circulación turbulenta con el líquido. De esta manera, la turbina de Frings reúne los objetivos mezclar y gasificar en un aparato.

15 La fase de maduración de cristales junto con la estabilización (gasificación posterior) se realiza según la invención en la etapa b) en uno/varios reactores de funcionamiento discontinuo. Para esto, o bien del recipiente intermedio o en el caso del (de los) reactor(es) que operan con el accesorio, se introduce una cierta cantidad de lechada de cal ya parcialmente reaccionada de la parte turbulentamente mezclada inferior del reactor a los reactores que operan discontinuamente.

20 En estos reactores que operan discontinuamente de la etapa b), también todos los parámetros de procedimiento pueden ajustarse por separado e independientemente entre sí, análogamente a los reactores que operan continuamente de la etapa a). Debido a esta operación discontinua de la etapa final, el valor medio del aporte de energía y el aprovechamiento de CO<sub>2</sub> permanecen al nivel favorable de la(s) etapa(s) continua(s) previa(s).

25 La conversión completa del CO<sub>2</sub> puesto a disposición puede controlarse en todos los reactores de las etapas a) y b) ajustando especialmente independientemente entre sí los parámetros de la turbina número de revoluciones, presión de alimentación, tasa de gasificación y mezcla proporcional del aire de recirculación. Puede ajustarse el grado de enriquecimiento de CO<sub>2</sub> conectando el aire de recirculación en un amplio intervalo del 90 % al 99,5 % con, al mismo tiempo, manteniendo constante del contenido deseado de CO<sub>2</sub> disuelto.

30 Para todos los reactores en el procedimiento rige que, en función de la concentración de CO<sub>2</sub> eficaz necesaria, puede influirse considerablemente energéticamente el aporte de materia. Esto puede producirse según la invención en una forma de realización preferida mediante la conexión de un ventilador a la propia turbina de gasificación y, por tanto, produciendo una presión de alimentación. Se ha mostrado que el rendimiento total energético de la combinación de ventilador y turbina de gasificación es considerablemente más favorable que el rendimiento en la operación exclusiva de la turbina de gasificación en el modo de autoaspiración (véase la Fig. 2). Con el procedimiento según la invención, la necesidad de energía total del dispositivo de gasificación de los reactores puede reducirse, consiguiéndose al mismo tiempo una conversión casi completa del biogás puesto a disposición, a menos de 300 Watt/Nm<sup>3</sup> de biometano mediante el cambio parcial o completo a la operación de la presión de alimentación junto con la operación del aire de recirculación.

35 También es objeto de la presente invención una instalación para la realización del procedimiento según la invención.

40 En una forma de realización de la invención, la instalación comprende uno o varios reactores que operan continuamente conectados en serie, que están conectados respectivamente mediante un conducto de carga y de retorno con un recipiente intermedio, que está provisto de un agitador y de un dispositivo de gasificación para la gasificación con biogás y, por su parte, está conectado con uno o varios reactores que operan discontinuamente conectados en serie, presentando todos los reactores un dispositivo de gasificación que sirve para la gasificación con biogás y su mezcla con el contenido del reactor, preferiblemente una turbina de gasificación, dado el caso con ventilador intercalado.

45 Una forma de realización preferida de la instalación según la invención se representa en la Fig. 3. Esta forma de realización presenta un reactor que opera continuamente que comunica con un recipiente intermedio que, por su parte, está conectado con dos reactores que operan discontinuamente.

50 En otra forma de realización de la instalación según la invención, que está representada a modo de ejemplo en la Fig. 4, ésta presenta un reactor que opera continuamente con accesorio, en el que se efectúa la formación de núcleos de núcleos de carbonato cálcico, ascendiendo el volumen del accesorio a igual a veinte veces la parte inferior del reactor y sobrepasando la altura geodésica del accesorio la altura de trabajo del reactor dispuesto debajo un factor de 1,2 a 7 y estando conectado el reactor que opera continuamente con uno o varios reactores que operan discontinuamente conectados en serie, en los que se realiza el crecimiento de cristales y la estabilización de cristales, presentando todos los reactores un dispositivo de gasificación, preferiblemente una turbina de gasificación con dado el caso ventilador intercalado, que sirve para la gasificación con biogás y su mezcla con el contenido del reactor.

En otra forma de realización preferida de la instalación, los reactores que operan continuamente o y dado el caso también los reactores que operan discontinuamente presentan una turbina de gasificación en la que dado el caso está intercalada un ventilador.

5 Con el procedimiento según la invención y la instalación según la invención puede mantenerse bajo no solo el gasto energético, sino que también pueden prepararse todas las modificaciones deseadas y formas cristalinas del carbonato cálcico precipitado, por ejemplo, calcita escalenoédrica y romboédrica o aragonita acicular.

10 A continuación se explicará más detalladamente la invención mediante las figuras y ejemplos. A este respecto muestra

15 La **Fig. 1** la dependencia medida del grado de aprovechamiento de gas de la conversión relativa y de la necesidad de energía específica de la conversión relativa para un reactor que trabaja en funcionamiento continuo (1,5 m<sup>3</sup> de volumen de trabajo; producto final s-CCP; concentración final – 21 % en peso de PCC).

20 La **Fig. 2** la dependencia medida de la necesidad de energía total de la presión de alimentación aplicada para un reactor que trabaja en funcionamiento discontinuo del procedimiento según la invención (1,5 m<sup>3</sup> de volumen de trabajo; producto final r-CCP; concentración final – 21 % en peso de CCP). Hasta el llamado punto de inundación disminuye la necesidad de energía total de la combinación ventilador y turbina de gasificación y aumenta el rendimiento correspondientemente. El llamado punto de inundación se corresponde con la máxima presión de alimentación posible.

25 La **Fig. 3** el esquema de una instalación a modo de ejemplo para la realización del procedimiento según la invención con recipiente intermedio.

La **Fig. 4** el esquema de una instalación a modo de ejemplo para la realización del procedimiento según la invención con accesorio de reactor cónico.

30 A continuación se explica más detalladamente la invención mediante ejemplos.

### **Ejemplo 1**

35 Para la preparación de s-CCP se utilizó una disposición con recipiente intermedio. El reactor 1 se operó continuamente con un nivel de 600 l. Se ajustó el grado de saturación deseado de Ca(OH)<sub>2</sub> ajustándose a 2,6 h el tiempo de permanencia promedio de la lechada de cal; la conductividad ascendió a 5 mS/cm. El grado de saturación de CO<sub>2</sub> en la disolución se ajustó a un valor relativamente alto (1480 rpm) por encima del número de revoluciones de la turbina, lo que se correspondió con un grado de conversión CO<sub>2</sub> de aproximadamente el 80 %.

40 El recipiente intermedio, cuyo volumen poseyó tres veces el volumen del reactor de funcionamiento continuo, se llenó hasta el máximo volumen (1800 l). Después se bombeó discontinuamente en el reactor de funcionamiento discontinuo y la reacción se finalizó allí. Una parte de la cantidad de gas se proporcionó aquí mediante el aire de recirculación.

45 A continuación se resumen los parámetros para la preparación de s-CCP:

50

55

60

65

70

## ES 2 522 543 T3

5	<p>Etapa 1: continuamente con recirculación mediante el recipiente intermedio volumen del reactor 600 l, equipado con turbina de gasificación autoaspirante Con 36 Nm<sup>3</sup>/h; número de revoluciones 1480 rpm</p>	<p>C<sub>lechada de cal</sub> = 17 % en peso          t<sub>lechada de cal</sub> = 20 °C          d<sub>50</sub> de las cristalitas de la lechada de cal = 3,2 μm          Caudal volumétrico de la lechada de cal = 3,73 l/min</p>
10		<p>C CO2 entrada = 20 %          C CO2 salida = 4 %          t = 45 °C, regulada constantemente          Tasa de conversión U = 50 %          Tiempo de permanencia promedio = 2,6 h (referido al reactor)</p>
15		<p>Bomba de transferencia del reactor en recipiente intermedio y retorno = 30 l/h          V<sub>recipiente intermedio</sub> = 1800 l, equipado con agitador de vaso 1,5 kW</p>
20	<p>Etapa 2: discontinuamente, extracción del recipiente intermedio</p>	<p>V<sub>reactor</sub> = 600 l, equipado con turbina de gasificación con          Presión de alimentación (número de revoluciones = 1480 rpm) / presión de alimentación por ventilador con aire de recirculación = 100 mbar</p>
25		<p>Volumen total = 50 Nm<sup>3</sup>/h          C CO2 entrada = 35 %          C CO2 salida = 20 %          Tiempo de reacción = 0,76 h          t hasta el principio = 45 °C, sin regular</p>
30		<p>Aireación posterior para la estabilización:          C CO2 entrada = 35 %          C CO2 salida = 32 %          Datos de gasificación idénticos a como se ha descrito en la Etapa 2, tiempo de reacción: 0,17 h          t = sin regular</p>

35

Caracterización del producto final:

- Morfología: escalenoédrico, agregado,
- d<sub>50</sub> 1,7 μm

40

### Ejemplo 2

45 Para la preparación de nano-CCP se eligió una disposición en la que el recipiente intermedio (el que estaba conectado con el reactor 1 de funcionamiento continuo) era un factor de 21 veces mayor que el reactor 1. El caudal de la lechada de cal se ajustó en el reactor 1 de forma que resultó una conductividad de aproximadamente 6 mS/cm, lo que se correspondió a su vez con un tiempo de permanencia de la lechada de cal de 0,32 h. El grado de saturación de CO<sub>2</sub> fue muy alto, debido a que el número de revoluciones de la turbina se eligió a 1776 rpm.

50 Del reactor 1, en el que se determinó la morfología cristalina mediante el conjunto de parámetros elegidos, se bombeó continuamente al recipiente intermedio y desde allí se transportó discontinuamente a otro reactor de volumen considerado de igual tamaño. Allí se eligió una combinación de número de revoluciones fuertemente reductor y nivel del reactor, de manera que resultó una conversión de CO<sub>2</sub> relativamente más débil (76 %). La reacción se finalizó en otro reactor externamente dispuesto.

55

60

65



A continuación se resumen los parámetros para la preparación de nano-CCP:

5	$C_{\text{lechada de cal}}$	= 7,2 % en peso
	$t_{\text{lechada de cal}}$	= 30 °C
	$d_{50}$ de las cristalitas de la lechada de cal	= 2,0 $\mu\text{m}$
	Caudal volumétrico lechada de cal	= 2,56 l/min
10	Etapa 1: continuamente con recirculación mediante recipiente intermedio adicionalmente gasificado volumen del reactor 8 l, equipado con turbina de gasificación autoaspirante número de revoluciones 1776 rpm; tasa de gasificación 520 l/h	
	$C_{\text{CO}_2}$ entrada	= 30 %
	$C_{\text{CO}_2}$ salida	= 3 %
	$t$	= 30 °C, regulada constantemente
15	Tasa de conversión U	= 5 %
	Tiempo de permanencia promedio	= 0,32 h (referido al reactor) 68 h (referido al reactor y recipiente intermedio)
20	Bomba de transferencia del reactor al recipiente intermedio y retorno = 10 l/h $V_{\text{recipiente intermedio}}$ = 168 l, equipado con agitador 50 W Aireación con lanza con 50 l/h con $C_{\text{CO}_2}$ = 30 %	
	Etapa 2: discontinuamente, extracción del recipiente intermedio $V_{\text{reactor}}$ = 8 l, equipado con turbina de gasificación autoaspirante (número de revoluciones = 1184 rpm) / Tasa de gasificación 360 l/h	
25	$C_{\text{CO}_2}$ entrada	= 50 %
	$C_{\text{CO}_2}$ salida	= 12 %
	$t$	= 30 °C, regulada constantemente
30	Tiempo de reacción	= 1,3 h

Tratamiento posterior y estabilización externa

Caracterización del producto final:

- 35
- Morfología: más del 90 % calcítico,
  - Hábito: cúbico, ligeramente agregado,
  - $d_{50}$  100 a 150 nm

40 Ejemplo 3

45 Para la preparación de CCP acicular se utilizó un reactor en cuya parte inferior se puso otro recipiente (cono de ensanchamiento) cuyo volumen era 6,25 veces mayor que el del reactor que se encontraba debajo. Se ajustó un número de revoluciones de la turbina bajo (880 rpm). Junto con la altura geodésica adicional del accesorio resultó un grado de aprovechamiento del  $\text{CO}_2$  aportado de aproximadamente el 44 %. La conductividad como medida para la saturación relativa del sistema de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ascendió a 4,9 mS/cm. Este valor resultó del tiempo de permanencia de la lechada de cal, que referido a la parte activa inferior del reactor ascendió a aproximadamente 2,3 h.

50 De la parte superior del cono de ensanchamiento se extrajo discontinuamente y la reacción finalizó en otro reactor. Los parámetros pudieron aquí variarse en un amplio intervalo sin influencia apreciable sobre la morfología cristalina. Los parámetros de la turbina determinan en última instancia la necesidad de tiempo para esta parte de reacción. De esta manera, la necesidad de tiempo con esta disposición de reactor pudo ajustarse a entre 0,8 h y 2 h dependiendo de la especificación de la operación que transcurre. El tiempo descrito en el ejemplo de 1,2 h se alcanzó mediante un número de revoluciones de la turbina de 1480 rpm.

55 A continuación se resumen los parámetros para la preparación de CCP acicular:

60

65

## ES 2 522 543 T3

5	<p><math>C_{\text{lechada de cal}}</math> = 14,2 % en peso  <math>t_{\text{lechada de cal}}</math> = 27 °C  <math>d_{50}</math> de las cristalitas de la lechada de cal = 4,0 <math>\mu\text{m}</math>  Caudal volumétrico lechada de cal = 348 l/min  <math>C_{\text{CO}_2}</math> = 27 %</p>
10	<p>Etapa 1: continuamente con parte de reactor ajustada que está ensanchada en el diámetro, parte inferior del reactor gasificada con turbina integrada con ventilador, tasa de gasificación 40 <math>\text{m}^3/\text{h}</math>, número de revoluciones = 888 rpm</p> <p><math>V_{\text{reactor}}</math> : parte inferior del reactor = 800 l (altura 1,2 m) parte superior del reactor, incl. cono de ensanchamiento = 5000 l (altura<sub>Total</sub> 4,3 m)</p>
15	<p><math>C_{\text{CO}_2}</math> entrada = 27 %  <math>C_{\text{CO}_2}</math> salida = 12 %  <math>t</math> = 55 °C, regulada constantemente  Tasa de conversión U = 40 %  Tiempo de permanencia promedio = 2,3 h (referido a la parte inferior del reactor)  16,7 h (referido al volumen total)</p>
20	<p>Etapa 2: discontinuamente, extracción de la suspensión parcialmente reaccionada de la parte del reactor superior</p> <p><math>V_{\text{reactor}}</math>: 600 l  Gasificación con turbina autoaspirante, tasa de gasificación 36 <math>\text{Nm}^3/\text{h}</math>, número de revoluciones 1480 rpm</p>
25	<p><math>C_{\text{CO}_2}</math> entrada = 45 %  <math>C_{\text{CO}_2}</math> salida = 9 %  <math>t</math> = 55 °C, regulada constantemente  Tiempo de reacción = 1,2 h</p>
30	<p>Gasificación posterior para la estabilización = 0,1 h con el siguiente juego de datos:</p> <p><math>C_{\text{CO}_2}</math> entrada = 45 %  <math>C_{\text{CO}_2}</math> salida = 43 %  Gasificación con turbina autoaspirante, tasa de gasificación 36 <math>\text{Nm}^3/\text{h}</math>, número de revoluciones 1480 rpm</p>
35	<p>Caracterización del producto final:</p>
40	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Morfología: acicular, ligeramente agregado,</li> <li>- Longitud promedio aproximadamente 2,8 a 3,1 <math>\mu\text{m}</math></li> <li>- Anchura promedio aproximadamente 0,4 a 0,7 <math>\mu\text{m}</math></li> <li>- Relación característica longitud con respecto a anchura aproximadamente 5,3 <math>\mu\text{m}</math></li> </ul>
45	
50	
55	
60	
65	

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de carbonato cálcico cristalino mediante reacción de hidróxido cálcico con CO<sub>2</sub>, proporcionándose el hidróxido cálcico como lechada de cal, sirviendo el biogás como fuente de CO<sub>2</sub>, que en el procedimiento se purifica simultáneamente en biometano mediante el enriquecimiento de CO<sub>2</sub>, y el procedimiento comprende una primera etapa de la formación de núcleos de carbonato cálcico y una etapa posterior de crecimiento de cristales separada de la formación de núcleos,  
**caracterizado porque**  
 el procedimiento se conduce semicontinualmente
- a) efectuándose en la primera etapa la formación de núcleos continuamente en una etapa o varias etapas en uno o varios reactores y con nivel opcionalmente variable de lechada de cal en cada reactor y  
 b) efectuándose en la segunda etapa el crecimiento de cristales y la estabilización de cristales en el procedimiento discontinuo en uno o varios reactores y con nivel constante de lechada de cal parcialmente convertida en cada reactor,
- realizándose el aporte de biogás y el aire de recirculación en los reactores de las etapas a) y b) mediante un dispositivo de gasificación presente en cada reactor, preferiblemente una turbina de gasificación, y en la etapa a) la forma cristalina deseada de los cristales de carbonato cálcico se controla por el ajuste independientemente entre sí de la concentración de lechada de cal del hidróxido cálcico, el tiempo de permanencia hidráulico medio de la lechada de cal cargada, del grado de conversión de hidróxido cálcico con CO<sub>2</sub> y del grado de saturación de la lechada de cal con CO<sub>2</sub>.
2. Procedimiento según la reivindicación 1,  
**caracterizado porque**  
 el ajuste de un nivel variable para cada reactor de funcionamiento continuo en la etapa a) se garantiza mediante un recipiente intermedio que se comunica con éste, cuyo volumen asciende a igual a cien veces el volumen del reactor de funcionamiento continuo, preferiblemente de una a veinte veces, y que está conectado con el/los reactores de la segunda etapa.
3. Procedimiento según la reivindicación 2,  
**caracterizado porque**  
 en el recipiente intermedio está previsto un dispositivo de gasificación para la gasificación de la lechada de cal parcialmente convertida con biogás y un agitador para agitar la lechada de cal.
4. Procedimiento según la reivindicación 1,  
**caracterizado porque**  
 el ajuste de un nivel variable para cada reactor de funcionamiento continuo en la etapa a) se garantiza mediante agrandamiento del reactor mediante un accesorio sobre el reactor, cuyo volumen asciende a igual a veinte veces el volumen del reactor dispuesto debajo.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4,  
**caracterizado porque**  
 como dispositivo de gasificación en los reactores que operan continuamente de la etapa a) se utiliza una turbina de gasificación.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5,  
**caracterizado porque**  
 el ajuste del grado de saturación de CO<sub>2</sub> en el reactor en la etapa a) se realiza mediante el cambio del nivel dado el caso junto con un cambio del número de revoluciones de la turbina de gasificación.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6,  
**caracterizado porque**  
 el ajuste del tiempo de permanencia hidráulico medio de la lechada de cal en el reactor en la etapa a) se realiza mediante el aumento o reducción del nivel.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7,  
**caracterizado porque**  
 el ajuste del grado de conversión de hidróxido cálcico con CO<sub>2</sub> en el reactor en la etapa a) se realiza mediante el cambio de la concentración de hidróxido cálcico en la lechada de cal dispuesta junto con su grado de finura y/o mediante la regulación de la conductividad eléctrica de la fase líquida en el reactor.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8,  
**caracterizado porque**  
 la conversión completa del CO<sub>2</sub> puesto a disposición se controla por el ajuste independientemente entre sí de los parámetros de la turbina número de revoluciones, presión de alimentación, tasa de gasificación y mezcla

proporcional del aire de recirculación en el reactor respectivo.

10. Procedimiento según la reivindicación 9,  
**caracterizado porque**

5 la presión de alimentación se genera y se ajusta conectando un ventilador sobre el dispositivo de gasificación.

11. Instalación para la realización del procedimiento de las reivindicaciones 1 a 10,  
que presenta uno o varios reactores que operan continuamente conectados en serie, en los que se efectúa la  
10 formación de núcleos de núcleos de carbonato cálcico y que están conectados respectivamente mediante un  
conducto de carga y de retorno con un recipiente intermedio, que está provisto de un agitador y de un dispositivo de  
gasificación para la gasificación con biogás y que permite trabajar con nivel variable en el reactor comunicante,  
estando conectado el recipiente intermedio, por su parte, con uno o varios reactores que operan discontinuamente  
15 conectados en serie, en los que tiene lugar el crecimiento de cristales y la estabilización de cristales, en la que todos  
los reactores presentan un dispositivo de gasificación, preferiblemente una turbina de gasificación con dado el caso  
ventilador intercalado que sirve para la gasificación con biogás y su mezcla con el interior del reactor.

12. Instalación según la reivindicación 11,  
que presenta un reactor que opera continuamente, que está conectado con un recipiente intermedio mediante un  
20 conducto de carga y de retorno, que, por su parte, está conectado con dos reactores que operan discontinuamente.

13. Instalación para la realización del procedimiento de las reivindicaciones 1 a 10,  
que presenta un reactor que opera continuamente con accesorio, en el que se efectúa la formación de núcleos de  
los núcleos de carbonato cálcico, en el que el volumen del accesorio asciende a igual a veinte veces la parte inferior  
25 del reactor y la altura geodésica del accesorio sobrepasa un factor de 1,2 a 7 la altura de trabajo del reactor  
dispuesto debajo, y el reactor que opera continuamente está conectado con uno o varios reactores que operan  
discontinuamente conectados en serie, en el que se realiza el crecimiento de cristales y la estabilización de cristales,  
en la que todos los reactores presentan un dispositivo de gasificación, preferiblemente una turbina de gasificación  
30 con dado el caso ventilador intercalado que sirve para la gasificación con biogás y su mezcla con el contenido del  
reactor.

30

35

40

45

50

55

60

65

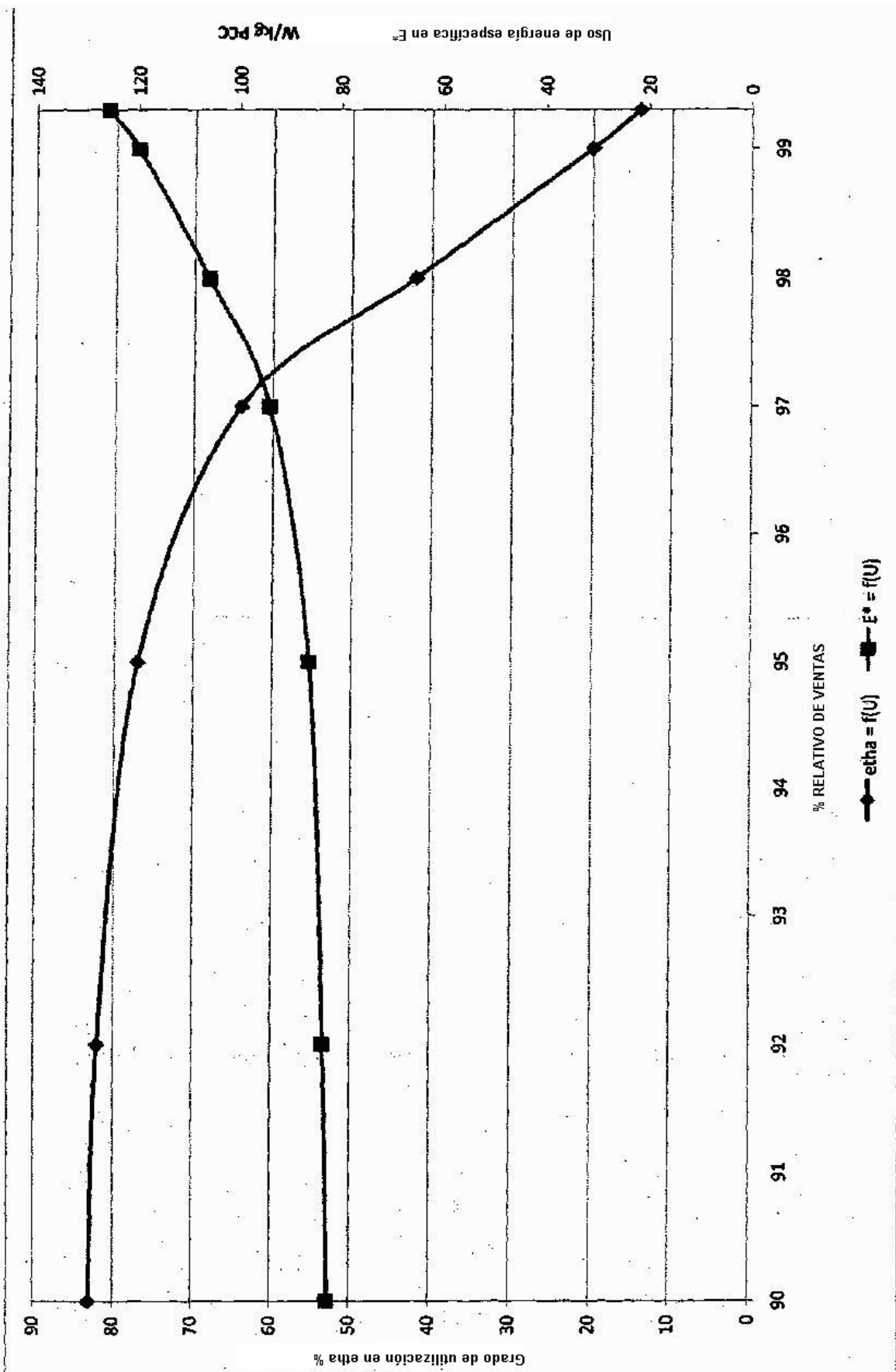


Fig. 1

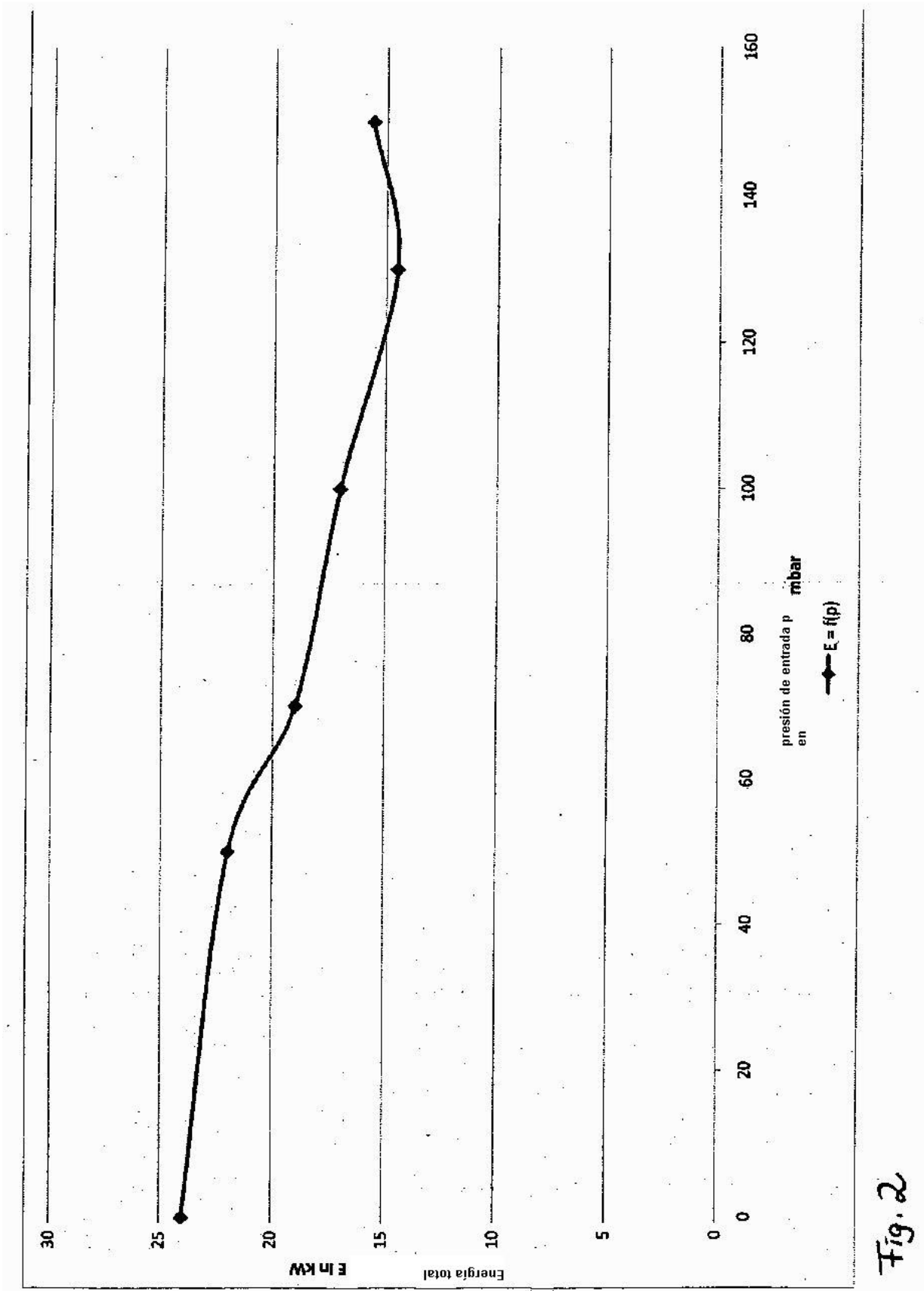


Fig. 2

