

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 388**

51 Int. Cl.:

C01F 11/18 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2008 E 08734544 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2144851**

54 Título: **Proceso para la producción de CCP**

30 Prioridad:

20.04.2007 US 912960 P
20.04.2007 EP 07106613

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2016

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

HANSEN, KAARE HVID y
PEDERSEN, MOGENS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 582 388 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de CCP

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de carbonato de calcio precipitado en un reactor de baja intensidad de energía. En particular, la invención proporciona un proceso con el que se obtiene CCP con un alto contenido de materia seca agregando cal viva o hidróxido de calcio deshidratado a la reacción de carbonación como alternativa o suplemento a la cal apagada que se usa en los procesos convencionales.

Antecedentes de la invención

10 El carbonato de calcio precipitado se usa extensamente como pigmento o relleno mineral en la producción de bienes tales como papel, pasta dental, pintura y plásticos, y el CCP de alta calidad se usa en formulaciones farmacéuticas. El CCP se produce mediante un proceso de reacción que utiliza óxido de calcio (cal), dióxido de carbono y agua. Esta reacción de precipitación puede producir tres polimorfos diferentes (calcita, aragonita y vaterita) según qué condiciones específicas se usen para la reacción. Los principales tipos comerciales de CCP son la aragonita o calcita acicular con las siguientes morfologías: romboédrica, prismática, coloidal, acicular y escalenoédrica y para 15 cada forma es posible ajustar el nivel de agregación, el tamaño de partícula, la distribución de tamaño y el área superficial cambiando los parámetros del proceso.

20 La mayoría de las reacciones de carbonación del CCP comercial se llevan a cabo en reactores con una baja intensidad de energía en el mezclado (menos de 10 kW/m³). Por lo tanto, si se buscara una solución homogénea durante la carbonación, y con ello también un producto homogéneo, se necesita una cal apagada de viscosidad relativamente baja (viscosidad de Brookfield inferior a 1000, eje 3, 100 rpm). En consecuencia, la mayor parte del CCP comercial se produce en el paso de carbonación con una deshidratación final de entre 12 y 24% de sólidos. Debido a la baja cantidad de sólidos, se requiere más procesamiento adicional (concentración) si los rellenos han de ser transportados distancias largas. La concentración de los rellenos a escala industrial requiere habitualmente un alto corte o altas presiones lo que da lugar a la rotura de algunas de las partículas de CCP o 25 agregados de CCP.

La rotura de las partículas de CCP libera Ca(OH)₂ con lo cual aumenta el pH de la solución de CCP. Como las soluciones de CCP comercial se venden en general con un pH entre 8 y 10, se hace necesario con frecuencia agregar un paso de estabilización del pH.

30 Cuando se produce CCP en un reactor convencional de baja intensidad de energía, es posible aumentar los sólidos para llegar a un contenido de materia seca de aproximadamente 35% mediante la eliminación mecánica de agua del producto carbonatado, por ejemplo por centrifugación, decantación o filtración. Sin embargo, esto disminuirá la pendiente de la distribución de tamaño de partícula como lo muestra el aumento en el número de la pendiente calculado como la cantidad de masa del fractil 75% del tamaño de partícula dividida por la cantidad de masa del fractil 25% de masa. Los análisis que realizaron los inventores en una producción de CCP a gran escala muestran 35 que la proporción de masa de los fractiles 75%/25% puede aumentar de 1,5 a 2,0. Además, se evita un paso secundario de estabilización de pH.

40 En el arte se han descrito varios procesos para la precipitación de CCP en los que el CCP con alto contenido de materia seca se produce en procesos que comprenden el uso de cal viva: las US 6.761.869, US 6.602.484, US 6.699.318, US 6.475.459 y WO 03/106344 proveen todos procesos que emplean la carbonación de cal viva o procesos en los que se combinan los pasos de apagado y carbonación. En cada caso, sin embargo, el proceso requiere alta intensidad de energía, presión alta y/o el uso de grandes volúmenes de gas lo que convierte a los procesos en inadecuados para la fabricación de CCP a gran escala y con un costo razonable. Por otra parte, estos procesos no pueden emplearse en la fabricación de todas las formas de CCP comercialmente importantes que se mencionaron anteriormente.

45 Existen otros procesos especializados para la fabricación de formas particulares de CCP: la US 5.695.733 proporciona un proceso para convertir el CCP escalenoédrico agregado a CCP romboédrico agregado mediante el control de la conductividad durante la reacción y la US 6.022.517 describe un proceso para la fabricación de carbonato de calcio de calcita o aragonita acicular que posee racimos de cristales aciculares con forma de bastoncito o aguja por carbonación de hidróxido de calcio u óxido de calcio en presencia de compuestos de aluminio solubles en agua. A pesar de que estos procesos pueden emplear la carbonación de cal viva, no resuelven la 50 necesidad de un proceso económico y eficiente adecuado para la producción de todas las formas de CCP comercialmente importantes.

Por último, cuando se utiliza cal viva en los procesos analizados anteriormente, se sugiere añadir la cal viva

directamente en el reactor de carbonación. En un reactor convencional de baja energía, sin embargo, la adición de cal viva directamente en el reactor constituye un problema por el hecho de que fluye una corriente relativamente grande de gas a través del reactor. El gas está saturado con agua y dado que la cal es higroscópica, el flujo de gas produce la sedimentación de la cal en las diversas partes del equipo lo que genera la disfunción de las piezas mecánicas del reactor y la formación de productos no uniformes. Además, la cal añadida directamente a un reactor de carbonación puede producir grandes concentraciones de calcio en el punto de la adición. Esto podría causar la siembra y, consecuentemente, un tamaño de partícula mayor en el producto final.

En consecuencia, por razones prácticas y económicas sería utilísimo un proceso mejorado para la fabricación de carbonato de calcio precipitado uniforme en un reactor de baja intensidad de energía y con alto contenido de sólidos. En particular, sería deseable diseñar un principio para aumentar los sólidos en las reacciones de carbonación que se pueda aplicar en la preparación de todas las formas de CCP comercialmente relevantes.

Sumario de la invención

Así, un objetivo de la presente invención es proveer un método eficaz y económico para la producción de aragonita y calcita acicular con las siguientes morfologías: CCP prismático, romboédrico, coloidal y escalenoédrico con alto contenido de sólidos. En particular, es un objeto de la presente invención proveer un proceso que resuelva los problemas mencionados más arriba y que surgen cuando se añade cal viva directamente en el reactor de carbonación.

De acuerdo con lo expuesto, se ha diseñado un proceso que permite la producción de CCP en un reactor comercial de baja intensidad de energía para carbonación, donde el límite final de los sólidos de CCP es la viscosidad del producto (limitada por la absorción de CO₂, el mezclado, la capacidad de bombeo, etc.) y no la viscosidad de la materia prima (una solución de hidróxido de calcio). Si no se agrega nada para reducir la viscosidad (auxiliares dispersantes o similares), entonces puede producirse CCP con un contenido de sólidos de hasta por lo menos 40%. Si se agregan agentes dispersantes o similares, entonces es posible llegar al 75%.

Por ello, un aspecto de la invención se refiere a un proceso para la producción de carbonato de calcio precipitado por carbonación de hidróxido de calcio, que comprende ejecutar, en paralelo y en dos o más recipientes de reacción separados, los pasos de:

- i) poner en contacto hidróxido de calcio con un gas que comprende dióxido de carbono para permitir la formación de carbonato de calcio, y
- ii) añadir óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, a una parte de la mezcla resultante de hidróxido de calcio y carbonato de calcio;

de modo tal que se permita la circulación continua o no continua entre los dos o más recipientes de reacción.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un sistema reactor que comprende:

- a) una entrada de agua opcional,
- b) una entrada de gas, y
- c) un bucle de recirculación, que comprende una entrada para la adición de cal, óxido de calcio, hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, y, opcionalmente, una entrada de agua.

Otro aspecto adicional de la presente invención es proveer el uso de un sistema reactor de acuerdo a la invención para la producción de carbonato de calcio precipitado.

Breve descripción de las Figuras

Figura 1: Resumen del proceso de CCP de la Asociación Europea del Carbonato de Calcio, Reunión del Grupo de Trabajo del CCP del 5 de octubre de 2004.

Figura 2: Presentación esquemática de un sistema reactor de acuerdo a la invención que comprende un primer recipiente, o recipiente principal, de reacción (A), una entrada de agua opcional (C), una entrada de gas (D), y un bucle de recirculación (E), que comprende una entrada para la adición del óxido de calcio, cal, hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres (F) y, opcionalmente, una entrada de agua (G).

Figura 3: Presentación esquemática de un sistema reactor de acuerdo a la invención que comprende un primer

recipiente, o recipiente principal, de reacción (A), un segundo recipiente de reacción (B), una entrada de agua opcional (C), una entrada de gas (D), y un bucle de recirculación (E), que comprende una entrada para la adición del óxido de calcio, cal, hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres (F) y, opcionalmente, una entrada de agua (G).

5 Figura 4: Fotografía SEM (Microscopía Electrónica de Escaneo) de CCP escalenoédrico como se prepara en el Ejemplo 1.

Figura 5: Fotografía SEM de un producto de CCP coloidal como se prepara en el Ejemplo 2.

Figura 6: Fotografía SEM de un producto de CCP coloidal como se prepara en el Ejemplo 3.

Figura 7: Fotografía SEM de CCP de aragonita agregado como se prepara en el Ejemplo 4.

10 Figura 8: Fotografía SEM de CCP romboédrico discreto como se prepara en el Ejemplo 5.

A continuación se describirá la presente invención con mayor detalle.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

15 Antes de pasar al análisis de la presente invención en detalle, se definirán primeramente los siguientes términos y convenciones:

Quando en el presente contexto se usa el término "Óxido de calcio" se refiere a materia que es 100% CaO.

El término "Hidróxido de calcio deshidratado", por el contrario, se refiere a materia que es 80-100% Ca(OH)₂ y 0-20% agua.

20 Con respecto a la presente invención, el término "cal" se usa en su sentido convencional referido a una mezcla de óxido de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de calcio e impurezas como arena, piedra, hierro, óxido de magnesio, metales pesados, etc., donde el óxido de calcio excede normalmente el 80% del contenido en peso, el contenido de hidróxido de calcio normalmente es menos de 5%, el carbonato de calcio normalmente es inferior a 10% y las impurezas son normalmente menos del 10%.

25 Un primer aspecto de la invención proporciona un proceso para la producción de carbonato de calcio precipitado por carbonación de hidróxido de calcio, que comprende ejecutar, en paralelo y en dos o más recipientes de reacción separados, los pasos de:

i) poner en contacto hidróxido de calcio con un gas que comprende dióxido de carbono para permitir la formación de carbonato de calcio, y

30 ii) añadir óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, a una parte de la mezcla resultante de hidróxido de calcio y carbonato de calcio;

de modo tal que se permita la circulación continua o no continua entre los dos o más recipientes de reacción, véase también la Figura 2.

35 Los procesos que se acaban de sugerir para la precipitación de carbonato de calcio y que incluyen el uso de cal son básicamente reacciones de un paso en las que se añade la cal directamente a la reacción de carbonación. En el proceso de acuerdo a la invención, sin embargo, la precipitación del carbonato de calcio se lleva a cabo como un proceso de dos pasos: en un primer recipiente de reacción, se pone en contacto una cantidad de hidróxido de calcio con un gas que comprende dióxido de carbono con lo cual se permite la formación de carbonato de calcio. Para facilitar la adición de cal y/o hidróxido de calcio, se transfiere entonces una parte o alícuota de la mezcla de reacción del primer recipiente de reacción a un segundo recipiente, o recipiente separado, de reacción. A continuación, una vez que se ha agregado óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, la parte o alícuota de la mezcla de reacción se vuelve a transferir al primer recipiente de reacción y se combina de ese modo con la reacción de carbonación en curso.

45 En este proceso de dos pasos es posible añadir cal o hidróxido de calcio con un contenido de sólidos por encima del 80% sin enfrentarse a ninguno de los problemas que aparecían con los procesos del arte anterior. Se evitan especialmente los problemas con respecto a la formación de polvo y a la deposición de cal o hidróxido de calcio

dentro del reactor de carbonación. Aún más, el proceso de la invención hace posible aumentar la cantidad de materia seca en el reactor de carbonación desde aproximadamente 20% a 40% e incluso hasta 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70% o 75% sin aumentar la viscosidad y sin ocasionar alteraciones indeseadas de la morfología del producto. Esto posibilita la producción de los principales tipos comerciales de CCP, aragonita o calcita acicular con las siguientes morfologías: romboédrica, prismática, coloidal, acicular y escalenoédrica, directamente en un reactor convencional con un contenido de materia seca de hasta 75%.

Otras ventajas de la presente invención tienen que ver con los aspectos económicos asociados a la producción de CCP a escala industrial. En este sentido, el proceso de acuerdo a la invención ofrece la posibilidad de utilizar comercialmente más fuentes de cal que las actualmente posibles. Por otra parte, los análisis del inventor han mostrado que mediante la implementación del proceso de la presente invención es posible aumentar la capacidad existente de la planta y al mismo tiempo reducir los costos de fabricación variables. Los costos de fabricación disminuyen en base a los siguientes cinco puntos:

- se reduce el consumo de agua durante el proceso;
- se aumenta la capacidad de usar cales que se consideran generalmente difíciles de procesar como la cal con reactividad muy alta o muy baja o cal con una alta fracción de material muy quemado;
- se reduce el consumo de electricidad, en parte debido a una reducción del agua que se necesita transportar y en parte debido a un aumento de la capacidad;
- se reduce el consumo de cal debido a que la pérdida de CaO y Ca(OH)₂ añadido a la carbonación serán virtualmente cero;
- se reduce normalmente el consumo de agua refrigerante.

El aumento de la capacidad se debe al aumento del tamaño de la tanda, a la vez que se mantienen constantes las secuencias improductivas del proceso de precipitación tales como vaciado, rellenado y lavado. Hoy en día, estos procesos comprenden a menudo una parte sustancial del ciclo reactor. El aumento de la densidad de la solución de CCP también aumentará ligeramente la absorción de CO₂ lo que generará un aumento de la capacidad.

En el proceso de acuerdo a la invención, se agrega cal o hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de ambos, a una parte o alícuota de la reacción de carbonación como medio para aumentar la materia seca. Sin embargo, desde el punto de vista del proceso, se deben tener en cuenta los siguientes puntos:

1. El hidróxido de calcio libera agua cuando reacciona con CO₂; esta liberación comprende alrededor de 1 m³/5,5 tm de CCP deshidratado. Esto significa que el nivel de rellenado debería descender en alrededor de 1 m³ si se emplea Ca(OH)₂ deshidratado.
2. Se necesita un sistema de almacenamiento aparte si se ha de usar cal y además hidróxido de calcio.

Como consecuencia, en la mayoría de los casos, se prefiere actualmente el uso de cal, tal como cal viva, en vez de utilizar óxido de calcio e hidróxido de calcio deshidratado y combinaciones de óxido de calcio, cal y/o hidróxido de calcio deshidratado.

En las formas de realización más simples, este proceso de circulación se realiza manualmente mediante la retirada repetida de alícuotas de la reacción de carbonación y añadiendo la cal y/o hidróxido de calcio a las alícuotas antes de recombinar las alícuotas con la reacción de carbonación. En la mayoría de los usos industriales, sin embargo, es conveniente establecer una conexión permanente entre los dos o más recipientes de reacción, que reemplace el manejo manual de las alícuotas de la reacción de carbonación. La conexión se puede establecer por medio de tubos y/o mangueras.

Según una realización de la invención, se añade el óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o dicha combinación de cualesquiera de los tres, a la reacción de carbonación en el paso i) del proceso por medio de un bucle de recirculación. En esta realización, los pasos i) y ii) se realizan en recipientes de reacción que están interconectados por medio de un bucle de recirculación. Se observará que, en esta realización, se produce un flujo de la mezcla de reacción desde el primer recipiente de reacción, pasando por al menos una entrada para la adición del óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, y de regreso al primer recipiente de reacción. Debe entenderse además que el flujo a través de este bucle de recirculación puede producirse sin interrupción durante toda la reacción de carbonación o durante la parte principal de la reacción de carbonación. Como alternativa, el flujo puede interrumpirse durante uno o más periodos cada vez que sea necesario, como por ejemplo cuando se requiere para controlar las condiciones de reacción de la reacción de carbonación.

El proceso de acuerdo a la invención proporciona una ventaja particular al suprimir la necesidad de la capacidad para eliminar el agua pues ofrece la posibilidad de fabricar CCP con alto contenido de sólidos sin emplear un paso de eliminación de agua. Aparte de la conveniencia que trae aparejada la supresión del paso de eliminación de agua, se generará una potenciación de la calidad del producto, ya que si el producto se fabrica p. ej. en un 35% directamente en el reactor, tendrá una distribución de tamaño considerablemente de mayor pendiente que un producto desprovisto de agua. En el caso del CCP agregado convencional, la distribución de tamaño calculada como proporción de masa de los fractiles 75/25 está en el rango de 1,40 a 1,65. La eliminación de agua hasta un 35% de sólidos en un decantador común produce generalmente un aumento de la proporción de masa de los fractiles 75/25 de 0,1 a 0,2, mientras que se obtiene una proporción inferior de 1,30-1,55 cuando se usa el método de acuerdo a la invención. En el arte, se sabe que un producto de relleno de alta pendiente tiene mejor rendimiento óptico en comparación con un relleno de baja pendiente. Según una realización particular de la invención, por lo tanto, el proceso no requiere un paso de eliminación de agua para obtener el buscado carbonato de calcio precipitado o solución de carbonato de calcio precipitado.

La cantidad real de óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio, o combinación de cualesquiera de los tres, que se agrega dependerá de qué producto de CCP se desee en particular. A los fines de la presente invención, por lo tanto, el óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio, o combinación de cualesquiera de los tres, puede agregarse en cantidades suficientes para proporcionar como producto final, una suspensión que contiene desde 10-75% (p/p) de materia seca (carbonato de calcio precipitado), como por ejemplo una suspensión que contiene desde 10-70% (p/p), tal como desde 10-65% (p/p), desde 10-60% (p/p), desde 10-55% (p/p), desde 10-50% (p/p), desde 10-45% (p/p), desde 15-45% (p/p), desde 20-45% (p/p), desde 25-45% (p/p), desde 25-40% (p/p), desde 27-38% (p/p), desde 27-33% (p/p), o tal como desde 30-38% (p/p) sin llevar a cabo un paso de eliminación de agua.

En el proceso de acuerdo a la invención, la reacción de carbonación puede comenzarse a una temperatura entre 5 y 100°C, tal como a una temperatura entre 5 y 60°C, tal como a una temperatura entre 15 y 80°C, o tal como a una temperatura entre 20 y 85°C. Los rangos particulares para las temperaturas de inicio preferidas se aplican según las características del producto deseado. En general, las temperaturas bajas durante la adición del CO₂ tienden a producir partículas de CCP romboédricas. Las temperaturas más cálidas durante la adición del CO₂ tienden a producir partículas de CCP escalenoédricas. En particular, resultará apropiado usar una temperatura inicial de entre 5 y 20°C si el producto deseado es CCP romboédrico discreto. Por el contrario, cuando el producto deseado es CCP escalenoédrico agregado o CCP discreto de aragonita, será conveniente usar una temperatura inicial de entre 30 y 60°C. Si el proceso se realiza con el fin de producir CCP coloidal, se puede usar una temperatura inicial de entre 10 y 50°C.

En la literatura técnica se encuentran instrucciones generales para la preparación de distintas morfologías de CCP, incluso una descripción de los diversos parámetros de reacción, véase por ejemplo WO 01/92422 A1 y WO 01/66467 A1. La producción de CCP con morfología de calcita acicular está descrita en la US 6.022.517 mientras que la fabricación de CCP con una morfología de calcita prismática aparece en la US 5.695.733.

En una realización particular de la invención, el proceso se usa para la fabricación de CCP coloidal. Según esta realización, la reacción de carbonación en el paso i) del proceso comienza a una temperatura desde 10-60°C, preferiblemente a una temperatura desde 10-50°C, y el óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio, o combinación de cualesquiera de los tres, se añade en cantidades suficientes para obtener, como producto final, una suspensión que contiene desde 30-55% (p/p) de cristales de carbonato de calcio precipitado que poseen una morfología de calcita coloidal tal como desde 30-35% (p/p) de carbonato de calcio precipitado con morfología de calcita coloidal.

En una segunda realización particular, el proceso se realiza con el fin de producir CCP romboédrico discreto. Por lo tanto, la reacción de carbonación en el paso i) del proceso comienza a una temperatura desde 5-20°C y el óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio, o combinación de cualesquiera de los tres, se agrega en cantidades suficientes para obtener, como producto final, una suspensión que contiene desde 27-35% (p/p) de cristales de carbonato de calcio precipitado con morfología de calcita romboédrica.

En otra realización, la reacción de carbonación en el paso i) del proceso comienza a una temperatura desde 15-60°C y el óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio, o combinación de cualesquiera de los tres, se añade en cantidades suficientes para obtener como producto final, una suspensión que contiene desde 30-55% (p/p) de cristales de carbonato de calcio precipitado con morfología de calcita escalenoédrica agregada.

En otras realizaciones, la reacción de carbonación en el paso i) del proceso comienza a una temperatura desde 25-60°C y la cal, óxido de calcio o el hidróxido de calcio, o combinación de cualesquiera de los tres, se añade en cantidades suficientes para obtener como producto final, una suspensión que contiene desde 30-55% (p/p) de cristales de carbonato de calcio precipitado con morfología de calcita acicular.

En otras realizaciones adicionales, la reacción de carbonación en el paso i) del proceso comienza a una temperatura desde 5-30°C y el óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio, o combinación de cualesquiera de los tres, se añade en cantidades suficientes para obtener como producto final, una suspensión que contiene desde 30-55% (p/p) de

cristales de carbonato de calcio precipitado con morfología de calcita prismática discreta.

En otra realización adicional, la reacción de carbonación en el paso i) del proceso comienza a una temperatura desde 30-80°C y el óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o combinación de cualesquiera de los tres, se añade en cantidades suficientes para obtener como producto final, una suspensión que contiene desde 10-45% (p/p) de cristales de carbonato de calcio precipitado aragonítico.

Para aprovechar completamente el potencial del proceso de acuerdo a la invención se prefiere que el óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o dicha combinación de cualesquiera de los tres, tenga un alto contenido de sólidos. Para fines específicos, se puede preferir un contenido de sólidos de 75% o más, tal como un contenido de sólidos de 80% o más, de 85% o más, de 90% o más, 95% o más, 96% o más, 97% o más, 98% o más, o tal como un contenido de sólidos de 99% o más.

Para ciertas aplicaciones del proceso puede resultar conveniente proporcionar frío o calor durante la reacción de carbonación. En el contexto de la presente invención, una manera conveniente de obtener frío o calor es equipar el bucle de recirculación antes descrito con un dispositivo refrigerante, un dispositivo de intercambio de calor o un dispositivo calentador.

Los procesos conocidos para la preparación de CCP con alto contenido de sólidos y que necesitan gran consumo de energía se realizan en reactores con un tamaño de 1 m³ o menos. El proceso de acuerdo a la invención puede usarse en laboratorio y en sistemas relativamente pequeños así como en fabricación a gran escala industrial y, normalmente, el experto en la materia intentará usar reactores que tengan un volumen considerablemente mayor al de un típico reactor de alta intensidad de energía. En consecuencia, el recipiente de reacción del paso i) del proceso y el recipiente de reacción (A) de los Dibujos 2 y 3 tienen preferiblemente un volumen de 2 m³ o más, tal como 3 m³ o más, 4 m³ o más, 5 m³ o más, 10 m³ o más, 15 m³ o más, 20 m³ o más, 25 m³ o más, 30 m³ o más, 35 m³ o más, 40 m³ o más, 45 m³ o más, 50 m³ o más, 60 m³ o más, 70 m³ o más, 80 m³ o más, 90 m³ o más, 100 m³ o más, 125 m³ o más, o tal como un volumen de 150 m³ o más.

También se puede preferir que el recipiente de reacción del paso i) del proceso y el recipiente de reacción (A) de los Dibujos 2 y 3 tengan un volumen que varía desde 1 a 70 m³, tal como desde 2 a 70 m³, desde 3 a 70 m³, desde 4 a 70 m³, desde 5 a 70 m³, desde 7 a 70 m³, desde 10 a 80 m³, desde 15 a 90 m³, desde 20 a 95 m³, desde 25 a 100 m³, desde 30 a 110 m³, desde 40 a 125 m³, o tal como desde 40 a 150 m³.

Dado que la cal, óxido de calcio o hidróxido de calcio deshidratado, o combinación de cualesquiera de los tres, se ha de añadir mezclándolo inicialmente con una pequeña porción de la reacción de carbonación, se prefiere por conveniencia que el recipiente de reacción del paso ii) y el recipiente de reacción (B) del Dibujo 3 tengan un volumen activo que es considerablemente menor que el del recipiente de reacción del paso i) del proceso y el recipiente de reacción (A) del Dibujo 3. En particular, puede ser preferible un volumen de 50 litros o más para el recipiente de reacción del paso ii), tal como 100 litros o más, 250 litros o más, 500 litros o más, 200 litros o más, 750 litros o más, 1000 litros o más, 2000 litros o más, 3000 litros o más, 4000 litros o más, tal como 5000 litros o más.

También se puede preferir que el recipiente de reacción del paso ii) del proceso y el recipiente de reacción (B) del Dibujo 3 tengan un volumen de 50 a 1000 litros, tal como 75 a 1000 litros, 100 a 1000 litros, 150 a 1000 litros, 200 a 1000 litros, 250 a 1000 litros, 300 a 1000 litros, 350 a 1000 litros, 400 a 1000 litros, 450 a 1000 litros, o tal como un volumen de 500 a 1000 litros.

Aunque se entiende que se puede usar un gas formado exclusivamente por dióxido de carbono en el paso i) del proceso de acuerdo a la invención, debe tenerse en cuenta que el contenido de dióxido de carbono de dicho gas puede variar según la fuente y el propósito. Consecuentemente, el gas que comprende dióxido de carbono en el paso i) del proceso puede tener por ejemplo un contenido de dióxido de carbono de 5-35%, tal como 5-30%, o 10-25%, o un contenido de dióxido de carbono de 70-100%, 75-100%, 80-100%, 90-100% o tal como 95-100%. En las realizaciones ilustrativas particulares de la invención que se incluyen en la presente solicitud a modo de ejemplos, se ha empleado un gas que comprende 15-25% de dióxido de carbono.

Por otra parte, el experto en la materia observará que es posible controlar la velocidad de precipitación variando la velocidad a la cual se suministra el dióxido de carbono a la reacción de carbonación. En realizaciones particulares de la invención, el dióxido de carbono en el paso i) del proceso se agrega a una velocidad correspondiente a un volumen de gas por volumen de reactor por minuto desde 2 a 8, tal como desde 2,2 a 4,8, o desde 2,3 a 4,5 o desde 2,4 a 4,3 o desde 2,5 a 4,1 o tal como desde 2,6 a 3,9.

En la mayoría de los casos, se preferirá que el óxido de calcio y/o el hidróxido de calcio deshidratado añadido en el proceso de la invención, y/o el hidróxido de calcio tenga un tamaño de partícula de 15 mm o menos, tal como 12 mm o menos, 10 mm o menos, 9 mm o menos u 8 mm o menos.

Para obtener un producto de CCP con un contenido de sólidos de hasta 75%, puede resultar necesario agregar uno o más componentes que puedan disminuir la viscosidad en la reacción y en el producto final, eligiéndose dichos componentes opcionalmente del grupo formado por: agentes dispersantes como polímeros aniónicos y sales de calcio. Estos componentes podrían agregarse antes de la reacción o durante la reacción en cualquier lugar del sistema de reacción.

Al contrario de los procesos conocidos hasta ahora para la preparación de CCP con alto contenido de sólidos, el proceso de acuerdo a la invención utiliza energía de baja intensidad. Por lo tanto, una característica del proceso es que el contenido de dichos recipientes de reacción puede mezclarse adecuadamente empleando una intensidad de energía de 50 kW/m³ o menos, preferiblemente de 40 kW/m³, tal como 30 kW/m³ o menos, 20 kW/m³ o menos, 15 kW/m³ o menos, 10 kW/m³ o menos, 9 kW/m³ o menos, 8 kW/m³ o menos, 7 kW/m³ o menos, 6 kW/m³ o menos, 5 kW/m³ o menos, 4 kW/m³ o menos, 3 kW/m³ o menos o tal como 2 kW/m³ o menos. Con respecto a la intensidad de energía, el solicitante desarrolla el proceso de acuerdo a la invención con una intensidad de energía de 3 a 5 kW/m³.

En general, el tiempo de reacción requerido para la carbonación adecuada depende del contenido de materia seca de la mezcla de reacción, la velocidad específica de adición del CO₂ y el grado y tipo de agitación: pero al aumentar el contenido de materia seca se requiere un periodo más prolongado para la carbonación. Con respecto al proceso de la invención, puede convenir dejar que la reacción de carbonación del paso i) del proceso prosiga durante 30 minutos a 24 horas, tal como desde 1 a 20 horas, desde 1 a 15 horas, desde 1 a 10 horas, desde 1 a 5 horas, desde 1 a 3 horas, o tal como desde 2 a 20 horas, desde 2 a 15 horas, desde 2 a 10 horas o desde 2 a 5 horas, o tal como desde 3 a 20 horas, desde 3 a 15 horas, desde 3 a 10 horas o tal como desde 1 a 6 horas. Con el empleo de reactores convencionales de baja intensidad de energía, el solicitante ha conseguido una carbonación satisfactoria en un tiempo de reacción de 30 minutos a 1 hora con mezclas de reacción que tienen un contenido de materia seca de aproximadamente 5%. De igual modo, con el empleo de reactores convencionales de baja intensidad de energía, el solicitante ha conseguido una carbonación satisfactoria en un tiempo de reacción de aproximadamente 6 horas con mezclas de reacción que tienen un contenido de materia seca de aproximadamente 18%.

En otras realizaciones de acuerdo a la invención, la carbonación del paso i) se deja proseguir durante 5 minutos o más antes de agregar el óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o dicha combinación de cualesquiera de los tres, en el paso ii) del proceso, tal como durante 10 minutos o más, durante 15 minutos o más, durante 20 minutos o más, durante 30 minutos o más, durante 1 hora o más, durante 2 horas o más, durante 3 horas o más, durante 4 horas o más, durante 5 horas o más, durante 6 horas o más, o tal como durante 7 horas o más.

Para llegar a que se complete la reacción de carbonación, puede convenir dejar que la carbonación prosiga hasta alcanzar un pH de 8 o menos a 25°C. Además, puede resultar preferible que la reacción de carbonación en el paso 1 se deje proseguir hasta que el 10%, o más, del calcio esté en forma de carbonato de calcio. Esto depende del tipo de producto a obtener.

En las realizaciones elementales de la invención, el objetivo es producir CCP sin que ocurran cambios sustanciales en la morfología cristalina durante la reacción de carbonación. En estas realizaciones, el óxido de calcio se añade en cantidades suficientes para mantener un excedente a lo largo de todo el proceso.

Queda dentro del alcance de la presente invención, sin embargo, operar también el proceso de la invención de manera que la morfología del carbonato de calcio cambie durante el proceso. En particular, el proceso de la presente puede usarse, p. ej., para convertir CCP escalenoédrico agregado a CCP prismático agregado. Como ya lo sugirieron Kroc et al., Patente Estadounidense 5.695.733, esto se puede lograr controlando la conductividad de la solución de la mezcla de reacción durante la reacción de carbonación. Consecuentemente, las realizaciones particulares de la presente invención proporcionan un proceso que comprende el uso de un material de simiente de carbonato de calcio precipitado escalenoédrico y donde dicho gas que comprende dióxido de carbono y dicho óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o dicha combinación de cualesquiera de los tres, se añaden en cantidades y a velocidades que se ajustan como para mantener la conductividad de la solución de la reacción de carbonación del paso i) del proceso entre 1,0 y 7,0 mS. En particular, puede resultar preferible mantener la conductividad de la solución de la reacción de carbonación del paso i) del proceso entre 1,9 y 4,2 mS.

En aplicaciones donde el proceso de la invención se usa para alterar la morfología del CCP durante la reacción de carbonación como se explica en la US 5.695.733 se puede preferir además que el material de simiente de carbonato de calcio precipitado escalenoédrico tenga un diámetro esférico promedio de entre 0,9 y 3,0 micrones, tal como de 0,9 a 2,0 micrones. Este material de simiente puede generarse mediante la carbonación de una suspensión acuosa de hidróxido de calcio donde la carbonación comienza a una temperatura entre 18 y 52°C. Antes de la carbonación, el hidróxido de calcio se puede tamizar para eliminar impurezas y cal viva.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para aumentar el contenido de materia seca de un producto de carbonato de calcio precipitado preparado por carbonación de hidróxido de calcio. El proceso comprende ejecutar, en paralelo y en dos o más recipientes de reacción separados, los pasos de:

- i) poner en contacto hidróxido de calcio con un gas que comprende dióxido de carbono para permitir la formación de carbonato de calcio en el primer recipiente de reacción, y después
- ii) transferir una parte de la mezcla de reacción de hidróxido de calcio y carbonato de calcio del primer recipiente de reacción a un segundo recipiente de reacción; y después
- 5 iii) añadir óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, a una parte de la mezcla resultante de hidróxido de calcio y carbonato de calcio del paso ii) en el segundo recipiente de reacción; y después
- iv) volver a transferir la parte de la mezcla de reacción producida en el paso iii) al primer recipiente de reacción que de ese modo se combina con la reacción de carbonación en curso;
- 10 de modo tal que se permite la circulación continua o no continua entre los dos o más recipientes de reacción.

Según la descripción precedente, el proceso para aumentar el contenido de materia seca de un producto de carbonato de calcio precipitado comprende preferiblemente añadir cal, óxido de calcio o hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, en forma continua o no continua a la reacción de carbonación del paso i) del proceso por medio de un bucle de recirculación.

- 15 Como el proceso se basa en la adición de cal u óxido de calcio o hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, como medio para aumentar el contenido de sólidos en el producto de CCP resultante, el proceso preferiblemente no requiere un paso de eliminación de agua para obtener el deseado carbonato de calcio precipitado o solución de carbonato de calcio precipitado.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un sistema reactor. En el Dibujo 2 se muestran los principios de un sistema reactor acorde a este aspecto de la invención. Como se muestra en el dibujo, el sistema reactor comprende:

- a) una entrada de agua opcional (C),
- b) una entrada de gas (D), y
- 25 c) un bucle de recirculación (E), que comprende una entrada para la adición de cal, óxido de calcio, hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres (F) y, opcionalmente, una entrada de agua (G).

En el sistema reactor ilustrado en el Dibujo 2, la reacción de carbonación se realiza en un primer recipiente, o recipiente principal, reactor/de reacción (A), mientras que se agrega óxido de calcio, cal, hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, directamente en el bucle de recirculación. Así, el dibujo también muestra una realización actualmente preferida en la que el sistema reactor comprende un único

30 recipiente reactor que está equipado con un bucle de recirculación.

En el Dibujo 3 se ilustra otra realización relativa al diseño del sistema reactor, en la que el sistema reactor comprende dos recipientes reactores, un primer reactor (A) y un segundo reactor (B) que están interconectados por medio de un bucle de recirculación (E). El recipiente de reacción (B), que puede interpretarse como parte integrada al bucle de recirculación, comprende una entrada para la adición de cal, óxido de calcio, hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, (F) y, opcionalmente, una entrada de agua (G).

35

También queda dentro del alcance de la presente invención proporcionar sistemas reactores que comprenden más de dos reactores o recipientes de reacción. En particular, puede contemplarse un sistema en que la precipitación de carbonato de calcio ocurre en dos o más reactores principales que están todos conectados a la misma entrada para la adición del óxido de calcio, cal, hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, (F). En un sistema así, los bucles de recirculación de los dos o más reactores principales convergerían en un

40 segundo recipiente de reacción común a través del cual se podría agregar el óxido de calcio, cal, hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, a las reacciones de carbonación que se están produciendo en los reactores principales.

El sistema reactor de acuerdo a la invención es especialmente adecuado para la preparación de CCP a gran escala y en realizaciones preferidas, el volumen del primer recipiente, o recipiente principal, de reacción es por lo tanto considerablemente mayor al volumen de un típico reactor de alta intensidad de energía. Según estas realizaciones preferidas, el primer recipiente de reacción (A) tiene un volumen de 2 a 70 m³, tal como un volumen de 3 a 70 m³, de 4 a 70 m³, de 5 a 70 m³, de 7 a 70 m³, de 10 a 80 m³, de 15 a 90 m³, de 20 a 95 m³, de 25 a 100 m³, de 30 a 110 m³, de 40 a 125 m³, o tal como 40 a 150 m³.

45

Al ser considerablemente más pequeño que el recipiente de reacción principal (A), el mencionado segundo reactor tiene preferiblemente un volumen de 50 a 1000 litros, tal como de 100 litros o más, de 250 litros o más, de 500 litros o más, de 200 litros o más, de 750 litros o más, de 1000 litros o más, de 2000 litros o más, de 3000 litros o más, de 4000 litros o más, tal como de 5000 litros o más. Opcionalmente, puede equiparse con mezclado forzado y/o recirculación forzada.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de un sistema reactor como se describió anteriormente para la producción de carbonato de calcio precipitado.

Debe observarse que las realizaciones y las características descritas en el contexto de uno de los aspectos de la presente invención también se aplican a los otros aspectos de la invención.

A lo largo de la presente memoria descriptiva, debe entenderse que la palabra "comprender", o variantes tales como "que comprende/n" o "comprende/n", implican la inclusión de un elemento, número, o paso, establecido o grupo de elementos, números o pasos, pero no excluyen ningún otro elemento, número o paso, o grupo de elementos, números o pasos.

Todas las referencias a patentes y no patentes citadas en la presente solicitud, se incorporan a esta solicitud como referencia en su totalidad.

A continuación se describirá la invención con mayor detalle conforme a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

En cada uno de los siguientes ejemplos se utilizó cal Leube AG de la cantera de Golling de calidad para CCP. En los ejemplos 1 a 8, la precipitación de CCP se llevó a cabo en un sistema reactor piloto. El reactor de carbonación tenía un volumen total de 2 m³ con un diámetro de 1200 mm. Se colocaron dos agitadores sobre un eje en el centro del reactor. Ambos agitadores contaban con 6 palas huecas cada uno. La velocidad del eje fue de 240 rpm. El gas se introdujo por la base del reactor. El líquido del reactor de carbonación se dejó fluir libremente hasta un contenedor cuadrado de 1000 litros con agitación. Se insertó una válvula entre los dos reactores para poder detener el flujo o para regular el flujo líquido. Se utilizó una bomba de frecuencia regulada para devolver el líquido al reactor de carbonación.

En el Ejemplo 9, la precipitación de CCP se realizó en un sistema reactor comercial. El reactor de carbonación tenía un volumen total de 50 m³ con un diámetro de 3500 mm. Se colocaron dos agitadores en un eje en el centro del reactor. Ambos agitadores contaban con 6 palas huecas cada uno. La velocidad del eje fue de 82 rpm. El gas se introdujo por la base del reactor. El líquido del reactor de carbonación se dejó fluir libremente hasta un tanque de 1000 litros con un cono. Fue posible agregar polvo a través de una válvula giratoria al contenedor de 1000 litros. Se insertó una válvula entre los dos reactores para poder detener el flujo o para regular el flujo líquido. Se utilizó una bomba de frecuencia regulada para devolver el líquido al reactor de carbonación.

En los Ejemplos 1 a 7, la conductividad, el pH, la temperatura, el contenido de CO₂ que entraba al reactor y salía de él, así como el ingreso de energía al reactor, se midieron a lo largo de toda la reacción, pero no se muestra.

También se tomó una muestra de cada reacción antes de agregar el CaO y de que terminase la reacción, en esta muestra se observó que no se producían cambios de la morfología después de agregar la cal a través del bucle de recirculación. Se analizaron los siguientes parámetros de todas las muestras: sólidos, área superficial (BET), distribución de tamaño de partícula (MPS (tamaño medio de partícula por sus siglas en inglés)) en un Sedigraph.

El MPS mediante Sedigraph se midió en un Micromeritics Sedigraph 5100. Las muestras se prepararon añadiendo una cantidad del producto correspondiente a 4 g de CCP seco a 60 ml de una solución de pirofosfato de sodio al 0,1% (p/v). La suspensión se dispersó durante 3 minutos en un Polytron PT 3000/3100 a 15000 rpm. Entonces se sometió a ultrasonidos empleando un baño de ultrasonidos durante 15 minutos y luego se agregó a la cámara de mezclado del Sedigraph.

El área superficial (BET) se calculó en un TriStar 3000 midiendo la adsorción de nitrógeno en base al procedimiento BET en una muestra seca.

Los sólidos se midieron con una unidad de secado por infrarrojos LP 16 con una balanza PE360 Mettler (precisión de 1 mg).

La viscosidad se midió en un viscosímetro Brookfield tipo RVTDV-II.

Se empleó un método de titulación para determinar cuánta cantidad del Ca(OH)_2 reaccionaba para dar CaCO_3 en el momento en que se comenzaba la adición de CaO . Se titularon 10 g de la solución parcialmente carbonada con HCl 1 M y se usó fenolftaleína como indicador.

Ejemplo 1

5 Se preparó cal para producir un producto de CCP escalenoédrico agregado. Se transfirieron $1,5 \text{ m}^3$ de Ca(OH)_2 a un reactor de CCP con 14,3% de Ca(OH)_2 sólido. La temperatura se ajustó a 45°C . Se agregó un gas que contenía 20% de CO_2 a $370 \text{ Nm}^3/\text{h}$ hasta que el pH había estado por debajo de 8,0 durante aproximadamente 15 minutos. Esto significa que casi todo el Ca(OH)_2 había precipitado como CaCO_3 . Se inició una circulación entre el reactor de CCP y un tanque externo. La solución se dejó fluir libremente desde el reactor de CCP al tanque externo y entonces se volvió a bombear hacia el reactor de CCP. La velocidad de flujo a través del bucle de recirculación varió entre 40 y 80 l/min dependiendo de la viscosidad y el nivel en el tanque externo varió entre 100 y 200 litros. Entonces se agregó cal al tanque externo hasta que el pH subió por encima de 11 (aproximadamente 37 kg) y después se añadió cal a un ritmo continuo de 3,2 kg/min hasta haber agregado un total de 150 kg. Cuando la reacción estaba casi terminada, se detuvo la recirculación y el tanque externo se vació hacia el reactor. La adición de gas se detuvo cuando el pH había estado por debajo de 8 durante aproximadamente 15 minutos.

El CCP final fue un CCP E agregado con un tamaño medio de partícula de $2,9 \mu\text{m}$, un área superficial específica (BET) de $4,2 \text{ m}^2/\text{g}$, una viscosidad de Brookfield de 22 cp y 31% de sólidos.

Ejemplo 2

20 Se preparó cal para producir un producto de CCP coloidal. Se transfirieron $1,5 \text{ m}^3$ de Ca(OH)_2 a un reactor de CCP con 16,2% de Ca(OH)_2 sólido. La temperatura se ajustó a 11°C . Se añadió un gas con 19% de CO_2 a $270 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Cuando el 80% del Ca(OH)_2 había cambiado a CaCO_3 se inició entonces la recirculación usando los mismos parámetros que en el Ejemplo 1 y se agregó CaO al tanque de recirculación. Los primeros 18 minutos se agregaron 2,5 kg de CaO y durante otros 37 minutos se agregaron 3 kg. En total se agregaron 156 kg de CaO . Se continuó la adición de gas. Cuando la reacción estaba a punto de finalizar se interrumpió la recirculación y el tanque externo se vació hacia el reactor. La adición de gas se detuvo cuando el pH había estado por debajo de 8 durante aproximadamente 15 minutos.

El CCP final fue uno coloidal con un tamaño medio de partícula de $3,1 \mu\text{m}$, un área superficial específica (BET) de $17,4 \text{ m}^2/\text{g}$, una viscosidad de Brookfield de 41 cp y 35% de sólidos.

Ejemplo 3

30 Se preparó cal para producir un CCP coloidal. Se transfirieron $1,5 \text{ m}^3$ de Ca(OH)_2 a un reactor de CCP con 15,6% de Ca(OH)_2 sólido. La temperatura se ajustó a 11°C . Se agregó un gas con 19% de CO_2 a $270 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Cuando el 40% del Ca(OH)_2 se hubo cambiado a CaCO_3 se inició entonces la recirculación usando los mismos parámetros que en el Ejemplo 1 y se agregó CaO al tanque de recirculación. Se agregaron 5 kg de CaO/min durante 16 minutos al tanque de recirculación. En total se agregaron 80 kg de CaO . Cuando la adición de CaO hubo terminado, se detuvo la recirculación y el tanque externo se vació hacia el reactor. Inmediatamente después de que el bucle de recirculación se hubo vaciado, se enfrió el contenido del reactor a 21°C . La adición de gas se detuvo cuando el pH había estado por debajo de 8 durante aproximadamente 15 minutos.

El CCP final fue CCP coloidal con un tamaño medio de partícula de $1,94 \mu\text{m}$, un área superficial específica (BET) de $18,5 \text{ m}^2/\text{g}$, una viscosidad de Brookfield de 41 cp y 24% de sólidos.

40 Ejemplo 4

Se preparó cal para producir un producto de CCP aragonítico. Se agregaron $1,5 \text{ m}^3$ de Ca(OH)_2 y se transfirieron 2,5% de simientes de aragonita a un reactor de CCP con 8,2% de Ca(OH)_2 sólido. La temperatura se ajustó a 55°C . Se inició la recirculación del contenido del reactor. La velocidad de flujo a través del bucle de recirculación varió entre 40 y 80 litros/min dependiendo de la viscosidad y el nivel en el tanque externo varió entre 25 y 100 litros. Se agregó un gas con 6% de CO_2 a $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ durante los primeros 15 minutos. Entonces se cambió el gas a 15% de CO_2 y $225 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Cuando la conductividad comenzó a decaer al final de la reacción, entonces se agregó CaO al bucle de recirculación a una velocidad que mantuviera la conductividad (sin compensar por la temperatura) a 2,5 mS/cm. En total se agregaron 75 kg de CaO . Cuando terminó la adición de CaO , entonces se vació el bucle de recirculación en el reactor y se dejó finalizar la reacción. La adición de gas se detuvo cuando el pH había estado por debajo de 8 durante aproximadamente 15 minutos.

El CCP final fue CCP aragonítico con un tamaño medio de partícula de $2,05 \mu\text{m}$, un área superficial específica (BET) de $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$, una viscosidad de Brookfield de 370 cp y 16% de sólidos.

Ejemplo 5

- Se preparó cal para producir un producto de CCP escalenoédrico agregado. Se transfirieron 1,5 m³ de Ca(OH)₂ a un reactor de CCP con 13,5% de Ca(OH)₂ sólido. La temperatura se ajustó a 45°C. Se agregó un gas con 20% de CO₂ a 277 Nm³/h. Después de 15 minutos, se inició la circulación entre el reactor de CCP y un tanque externo como se describe en el Ejemplo 1. Cuando el 95% del Ca(OH)₂ había reaccionado para dar CaCO₃, se agregó cal al tanque de recirculación a un ritmo continuo de 2,5 kg/min los primeros 20 minutos y de 3 kg durante los siguientes 37 minutos hasta que se hubo agregado un total de 160 kg. Cuando la reacción estaba a punto de finalizar se interrumpió la recirculación y el tanque externo se vació hacia el reactor. La adición de gas se detuvo cuando el pH había estado por debajo de 8 durante aproximadamente 15 minutos.
- El CCP final fue un CCP E agregado con un tamaño medio de partícula de 3,1 µm, un área superficial específica (BET) de 3,5 m²/g, una viscosidad de Brookfield de 55 cp y 32% de sólidos.

Ejemplo 6

- Se preparó cal para producir un producto de CCP romboédrico discreto. Se transfirieron 1,5 m³ de Ca(OH)₂ a un reactor de CCP con 15% de Ca(OH)₂ sólido. La temperatura se ajustó a 11°C. Se agregó un gas con 19% de CO₂ a 270 Nm³/h. Cuando el 80% del Ca(OH)₂ había reaccionado para dar CaCO₃ se inició entonces la recirculación usando los mismos parámetros que en el Ejemplo 1 y se agregó CaO al tanque de recirculación. Se agregaron 2,5 kg de CaO/min al tanque de recirculación durante 60 minutos. En total se agregaron 150 kg de CaO. Se continuó la adición de gas. Cuando la reacción estaba a punto de finalizar se interrumpió la recirculación y el tanque externo se vació hacia el reactor. La adición de gas se detuvo cuando el pH había estado por debajo de 8 durante aproximadamente 15 minutos.
- El CCP final fue un CCP romboédrico discreto con un tamaño medio de partícula de 2,21 µm, un área superficial específica (BET) de 4,5 m²/g, una viscosidad de Brookfield de 130 cp y 31% de sólidos.

Ejemplo 7

- Se preparó cal para producir un producto de CCP escalenoédrico agregado. Se transfirieron 1,5 m³ de Ca(OH)₂ a un reactor de CCP con 13,5% de Ca(OH)₂ sólido. Se ajustó la temperatura a 45°C. Se agregó un gas con 20% de CO₂ a 277 Nm³/h. Después de 15 minutos, se comenzó la circulación entre el reactor de CCP y un tanque externo como se describe en el Ejemplo 1. Cuando el 95% del Ca(OH)₂ había reaccionado para dar CaCO₃, se agregó cal al tanque de recirculación a un ritmo continuo de 3 kg/min. Después de 40 minutos, se agregó polímero aniónico (0,5% p/p) al tanque de recirculación. La adición de CaO continuó durante 65 minutos. Así se agregó un total de 315 kg de CaO. Cuando la reacción estuvo casi terminada, se interrumpió la recirculación y el tanque externo se vació hacia el reactor. La adición de gas se detuvo cuando el pH había estado por debajo de 8 durante aproximadamente 15 minutos.
- El CCP final fue un CCP E agregado con un tamaño medio de partícula de 3,6 µm, un área superficial específica (BET) de 2,4 m²/g, una viscosidad de Brookfield de 450 cp y 55% de sólidos.

Ejemplo 8

- La estabilidad del pH del producto del ejemplo 5 se evaluó a 20°C y a 60°C, transfiriendo 1 litro a un baño de agua y dejándolo con agitación suave. Se produjo otra tanda de CCP según las condiciones descritas en el Ejemplo 5, pero sin añadir CaO al bucle de recirculación, los sólidos finales de esta tanda fueron 17% (tanda 5A). La estabilidad del pH también se evaluó para la tanda 5A. La tanda 5A se concentró hasta 31% de sólidos mediante un decantador (tanda 5B). Se volvió a evaluar la estabilidad del pH. La estabilidad del pH del producto del ejemplo 5 y 5A fue similar, mientras que el pH resultó considerablemente más elevado después de la concentración además de elevarse a un ritmo más acelerado. También se pudo observar que la proporción 75/25 para la tanda 5 resultó inferior a la 5A que a su vez resultó menor a la 5B lo que demostró que la pendiente de la distribución de tamaño de partícula fue menor para la 5B que para la 5A que a su vez resultó inferior a la pendiente de la distribución de tamaño de partícula de la tanda 5.

Ejemplo 9

- Se preparó cal para producir un producto de CCP escalenoédrico agregado. Se transfirieron 35 m³ de Ca(OH)₂ a un reactor de CCP con 15% de Ca(OH)₂ sólido.
- La temperatura se ajustó a 46°C. Se inició la circulación entre el reactor de CCP y un tanque externo. La solución se dejó fluir libremente desde el reactor de CCP al tanque externo y entonces se bombeó nuevamente hacia el reactor de CCP. La velocidad de flujo a través del bucle de recirculación fue de aproximadamente 70 m³/h. La cantidad en el

ES 2 582 388 T3

tanque externo se mantuvo en 500 kg. Se agregó un gas con aproximadamente 20% de CO_2 a aproximadamente $5500 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Cuando el 95% del Ca(OH)_2 se hubo precipitado como CaCO_3 , entonces se agregó cal al tanque externo a $1,7 \text{ tm}/\text{min}$ hasta haber agregado un total de $4,7 \text{ tm}$. Cuando la reacción estuvo terminada, se interrumpió la recirculación y el tanque externo se vació hacia el reactor. La adición de gas se detuvo cuando el pH había estado por debajo de 8 durante aproximadamente 10 minutos.

El CCP final fue un CCP E agregado con un tamaño medio de partícula de $2,5 \mu\text{m}$, un área superficial específica (BET) de $5,3 \text{ m}^2/\text{g}$, una viscosidad de Brookfield de 150 cp y 35% de sólidos. La agitación consumió alrededor de $3,2 \text{ kW}/\text{m}^3$.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de carbonato de calcio precipitado por carbonación de hidróxido de calcio, que comprende ejecutar, en paralelo y en dos o más recipientes de reacción separados, los pasos de:
- 5 i) poner en contacto hidróxido de calcio con un gas que comprende dióxido de carbono para permitir la formación de carbonato de calcio en un primer recipiente de reacción, y después
- ii) transferir una parte de la mezcla de reacción de hidróxido de calcio y carbonato de calcio del primer recipiente de reacción a un segundo recipiente de reacción; y después
- 10 iii) añadir óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, a una parte de la mezcla resultante de hidróxido de calcio y carbonato de calcio del paso ii) en el segundo recipiente de reacción; y después
- iv) volver a transferir la parte de la mezcla de reacción producida en el paso iii) al primer recipiente de reacción que de ese modo se combina con la reacción de carbonación en curso;
- de modo tal que se permita la circulación continua o no continua entre los dos o más recipientes de reacción.
- 15 2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en el que dicho óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o dicha combinación de cualesquiera de los tres, se añade sin interrupción a la reacción de carbonación en el paso i) del proceso por medio de un bucle de recirculación.
3. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el proceso no requiere un paso de eliminación de agua para obtener el deseado carbonato de calcio precipitado o solución de carbonato de calcio precipitado.
- 20 4. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción de carbonación del paso i) comienza a una temperatura entre 5 y 100°C.
5. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los pasos i) y ii) se realizan en recipientes de reacción que están interconectados por medio de un bucle de recirculación.
- 25 6. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que dicho bucle de recirculación está equipado con un dispositivo refrigerante, un dispositivo de intercambio de calor o un dispositivo calentador.
7. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas que comprende dióxido de carbono en el paso i) del proceso tiene un contenido de dióxido de carbono desde 5-35%.
8. Un proceso de conformidad con la reivindicación 6, en el que la cantidad de dióxido de carbono en el paso i) corresponde a un volumen de gas por volumen de reactor por minuto de desde 2 a 5.
- 30 9. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido de calcio, cal y/o el hidróxido de calcio deshidratado añadido, y/o el hidróxido de calcio tiene un tamaño de partícula de 15 mm o menos.
10. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, proceso que comprende la adición de uno o más componentes que poseen la capacidad de disminuir la viscosidad en la reacción y en el producto final.
- 35 11. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de dichos recipientes de reacción se mezcla empleando una intensidad de energía de 50 kW/m³ o menos.
12. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se deja que la reacción de carbonación del paso i) del proceso prosiga durante 30 minutos a 24 horas.
- 40 13. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se deja que la carbonación del paso i) prosiga durante 5 minutos o más antes de agregar el óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o dicha combinación de cualesquiera de los tres, en el paso ii) del proceso.
14. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la adición del óxido de calcio, cal o hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de cualesquiera de los tres, comienza cuando la

conductividad de la reacción de carbonación en el paso i) del proceso alcanza un valor por debajo de 5 a 8 mS a 25°C.

15. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se deja que la carbonación prosiga hasta alcanzar un pH de 8 o menos a 25°C.

5 16. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se deja que la carbonación en el paso 1 prosiga hasta que 10% o más del calcio está en forma de carbonato de calcio.

17. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido de calcio se añade en cantidades suficientes para mantener un excedente a lo largo de todo el proceso.

10 18. Uso del proceso de conformidad con la reivindicación 1 para aumentar el contenido de materia seca de un producto de carbonato de calcio precipitado.

19. Un sistema reactor que comprende:

- un primer reactor (A) con una primera entrada (D) para suministrar un primer reactivo al primer reactor (A),

- un bucle de recirculación (E) para recircular el contenido del primer reactor (A), teniendo el bucle de recirculación (E) una segunda entrada (F) para añadir un segundo reactivo al bucle de recirculación (E),

15 caracterizado porque

- la primera entrada (D) es una entrada de gas adecuada para suministrar un gas al primer reactor (A), y

- la segunda entrada (F) es adecuada para añadir cal, óxido de calcio, hidróxido de calcio deshidratado, o una combinación de los tres al bucle de recirculación (E).

20 20. Un sistema reactor de conformidad con la reivindicación 19, en el que el bucle de recirculación (E) comprende un segundo recipiente reactor (B) separado del primer reactor (A) y la segunda entrada (F) está conectada al segundo recipiente reactor (B) para añadir cal, óxido de calcio, hidróxido de calcio deshidratado o una combinación de los tres al segundo recipiente reactor (B).

21. Un sistema reactor de conformidad con la reivindicación 19 o 20, en el que el primer reactor (A) comprende una entrada de agua (C).

25 22. Un sistema reactor de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, en el que el segundo reactor (B) comprende una entrada de agua (G).

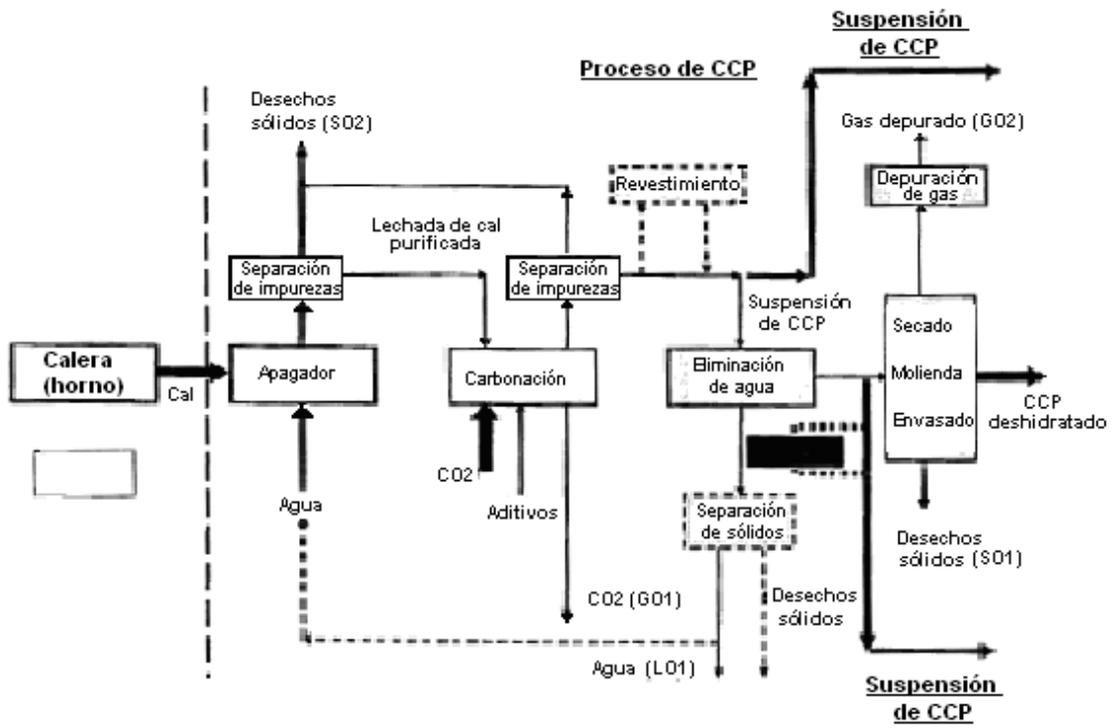


Fig. 1

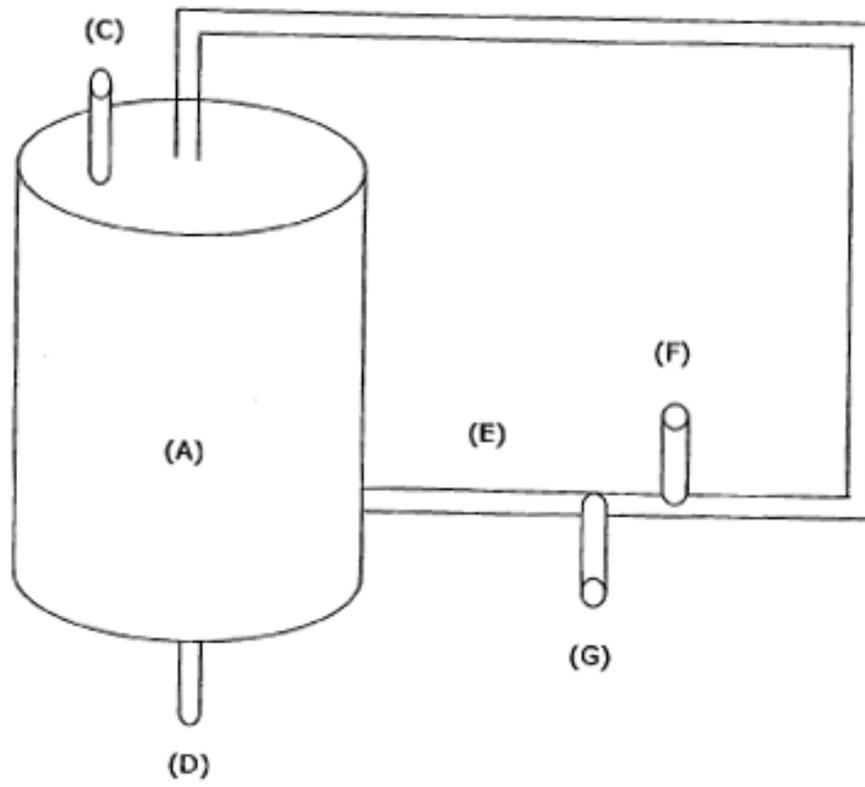


Fig. 2

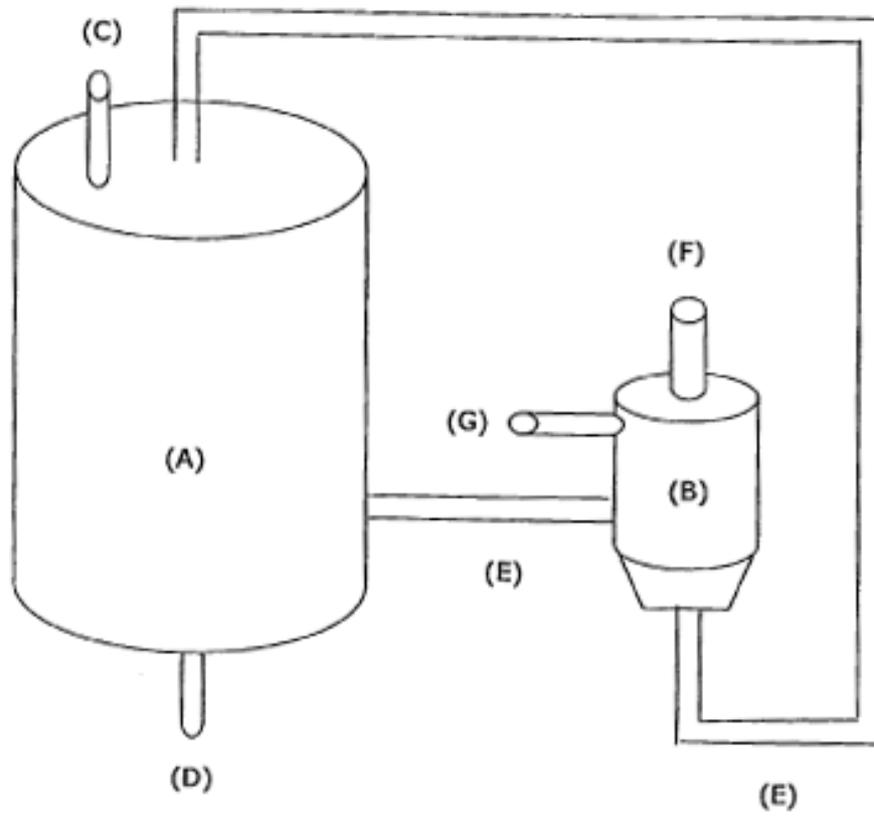


Fig. 3

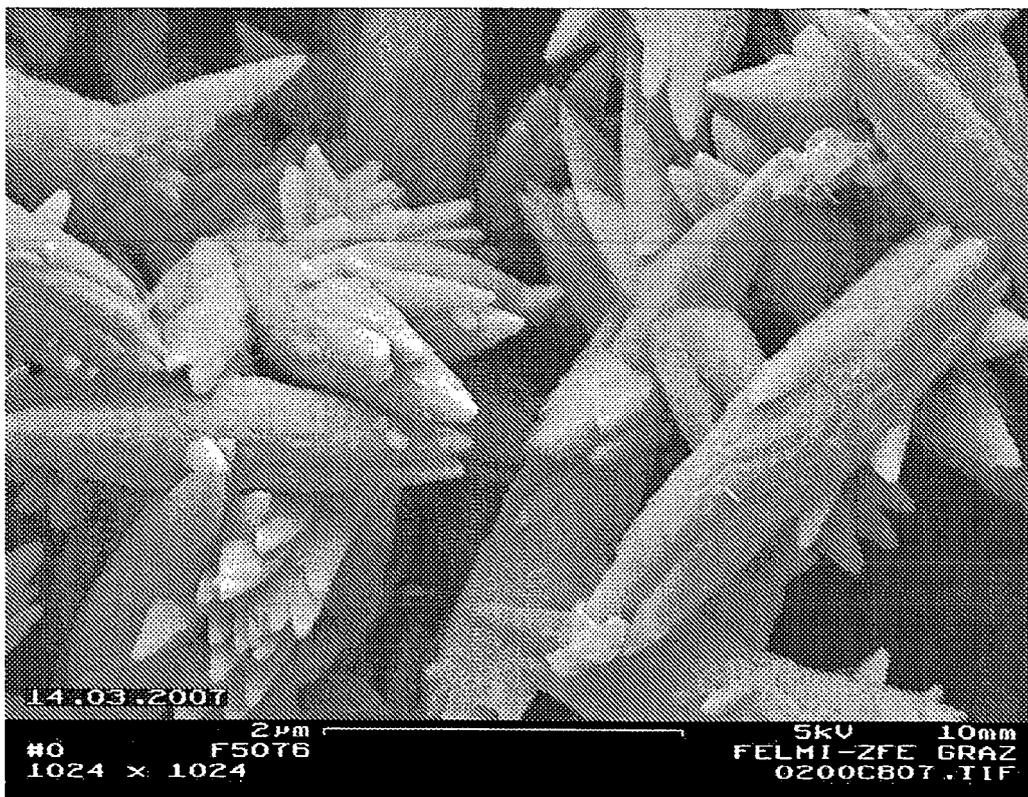
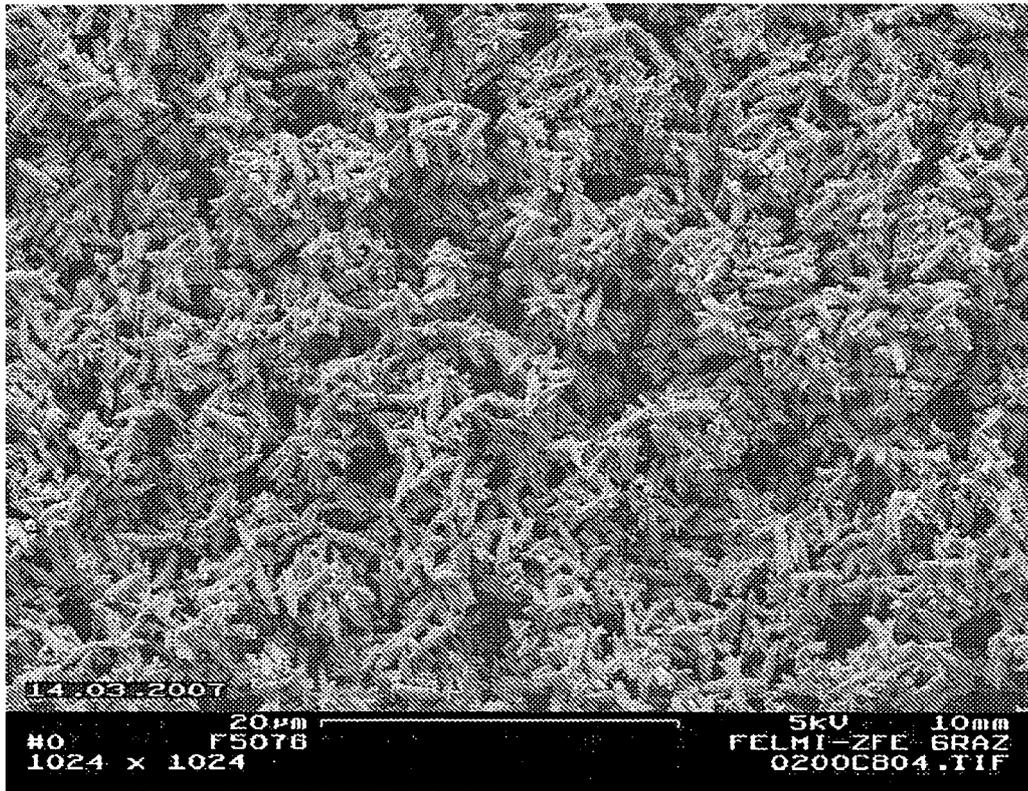


Fig. 4

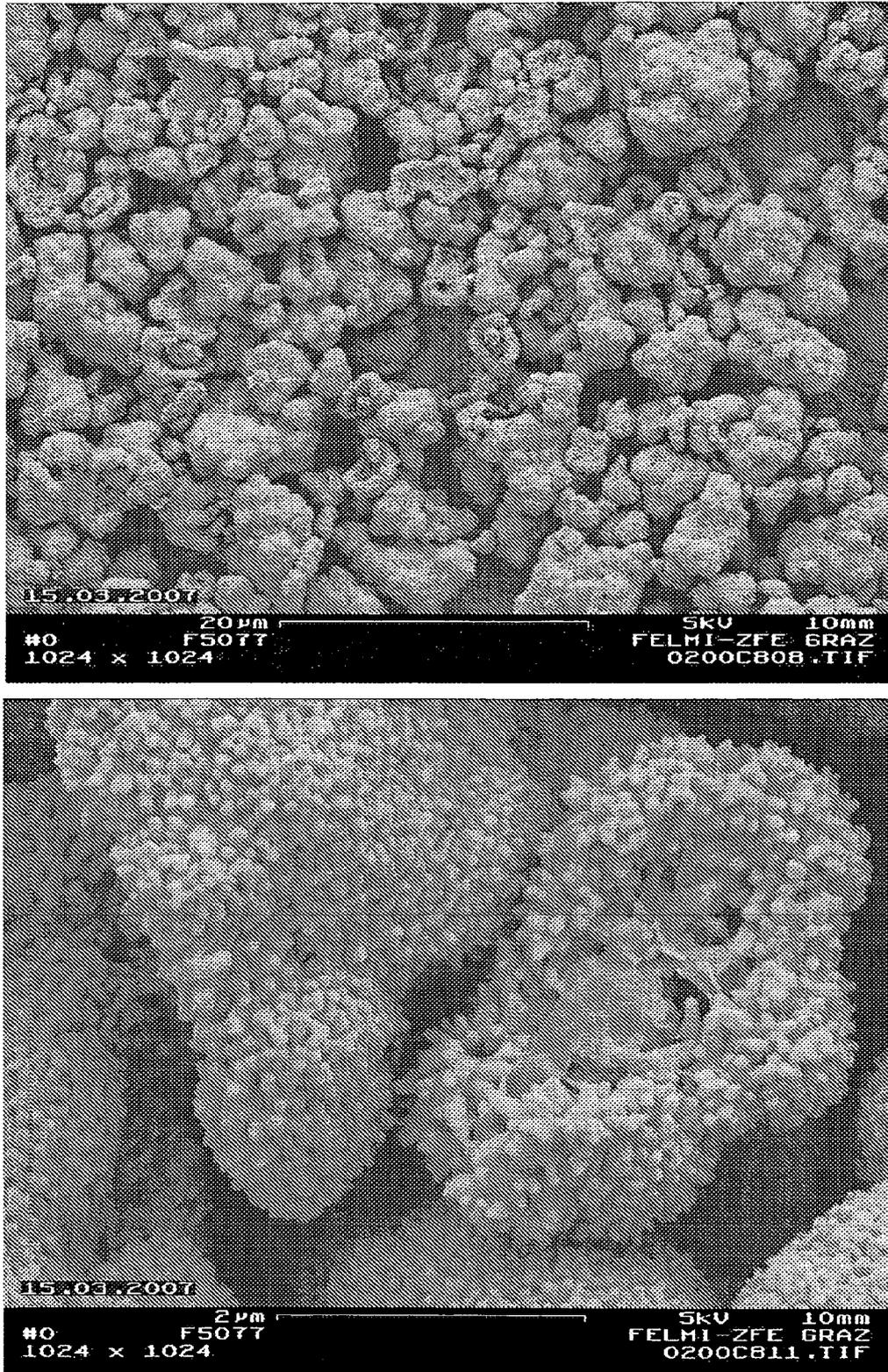


Fig. 5

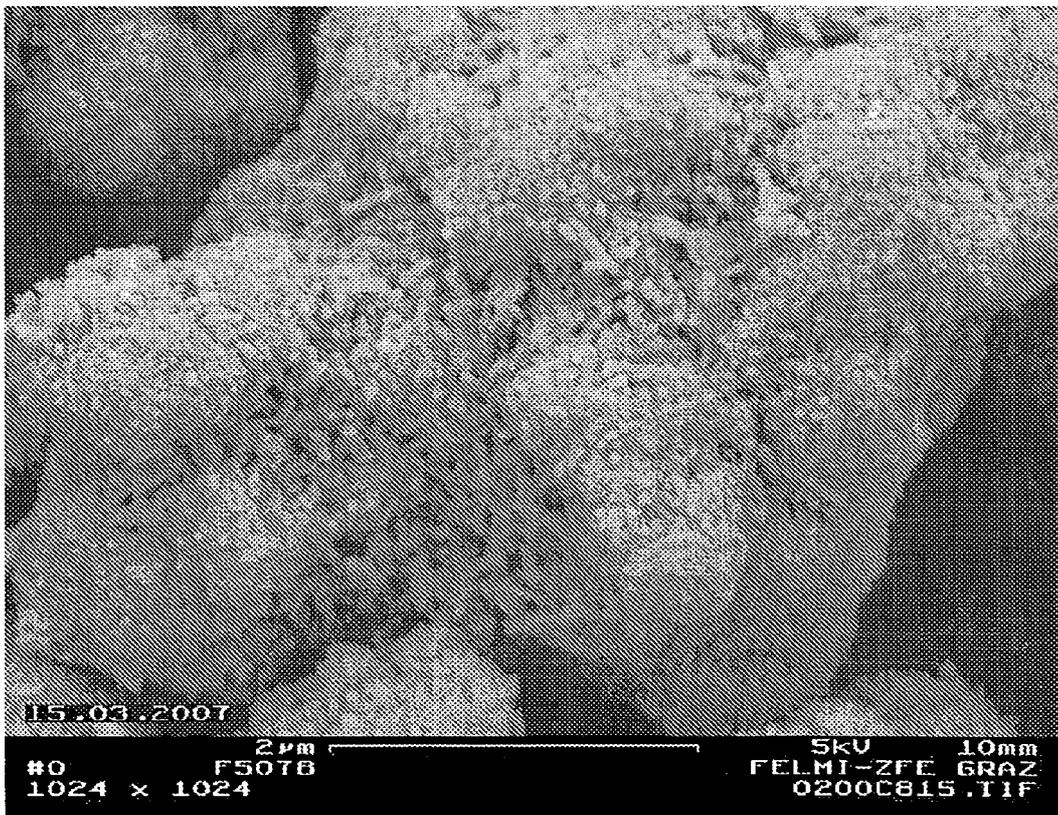
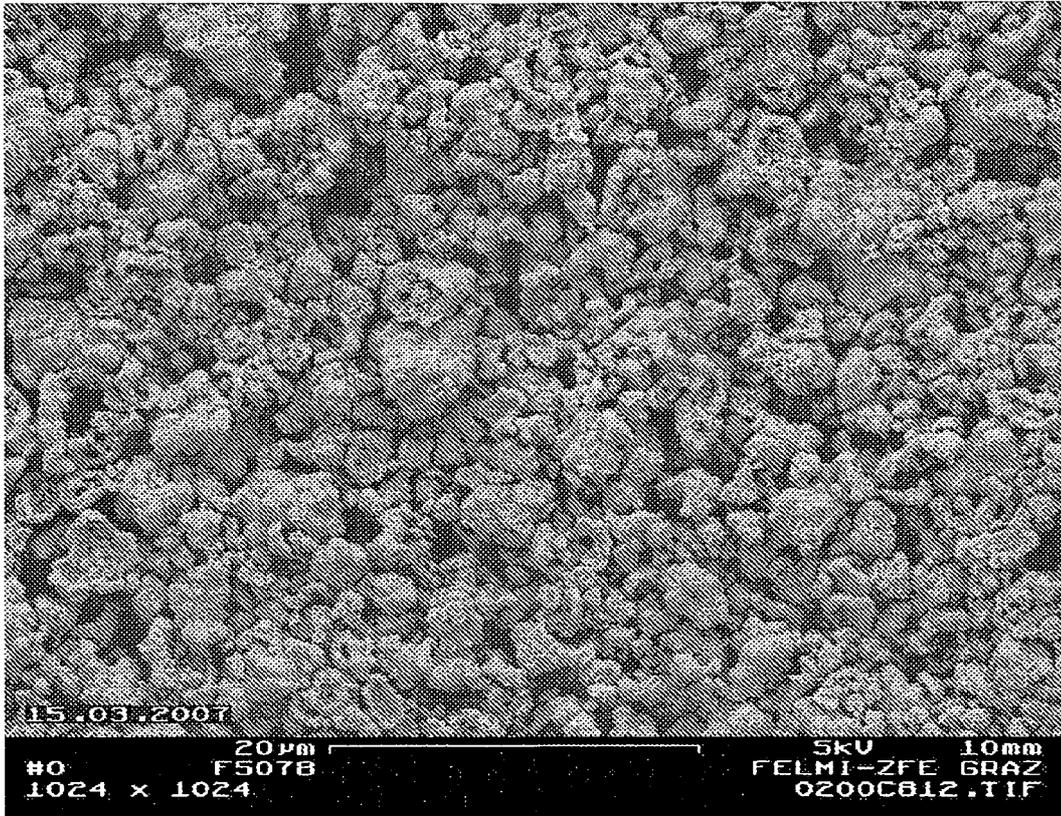


Fig. 6

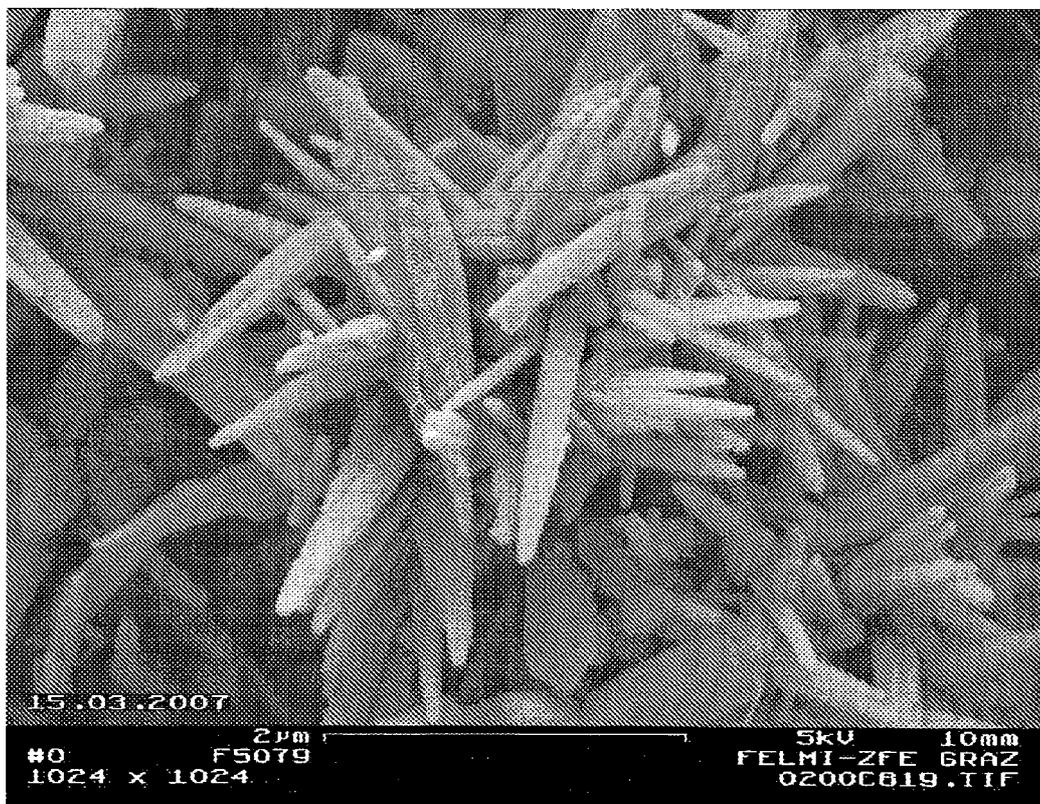
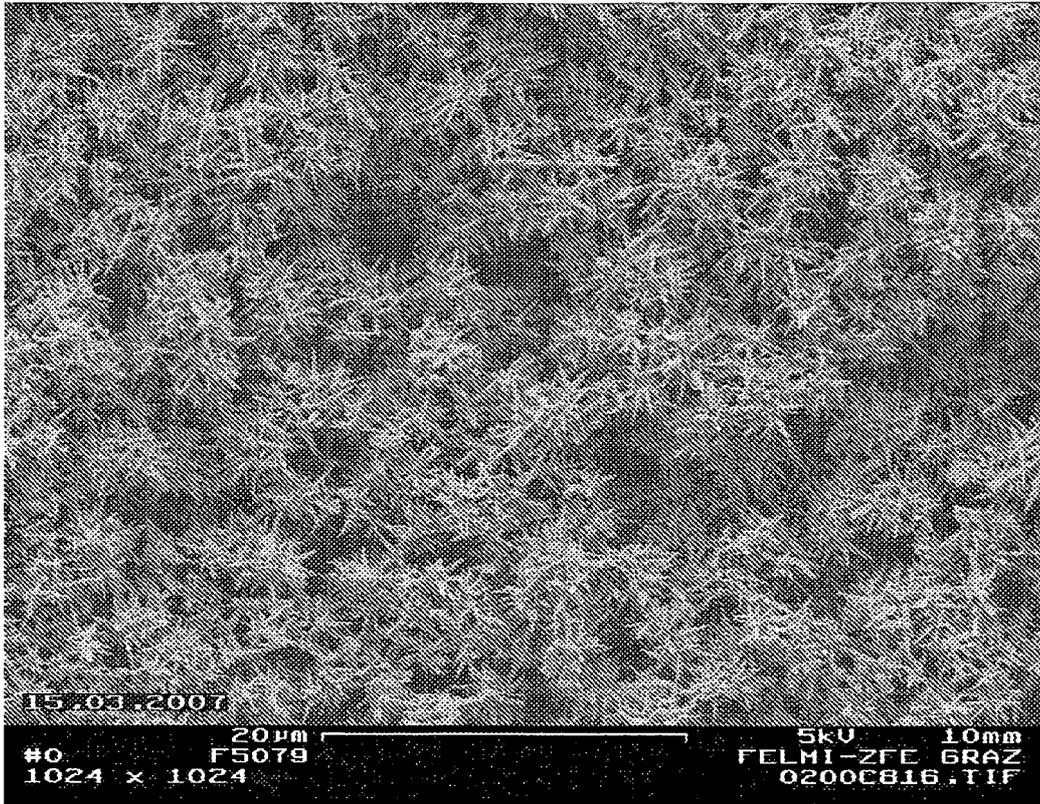


Fig. 7

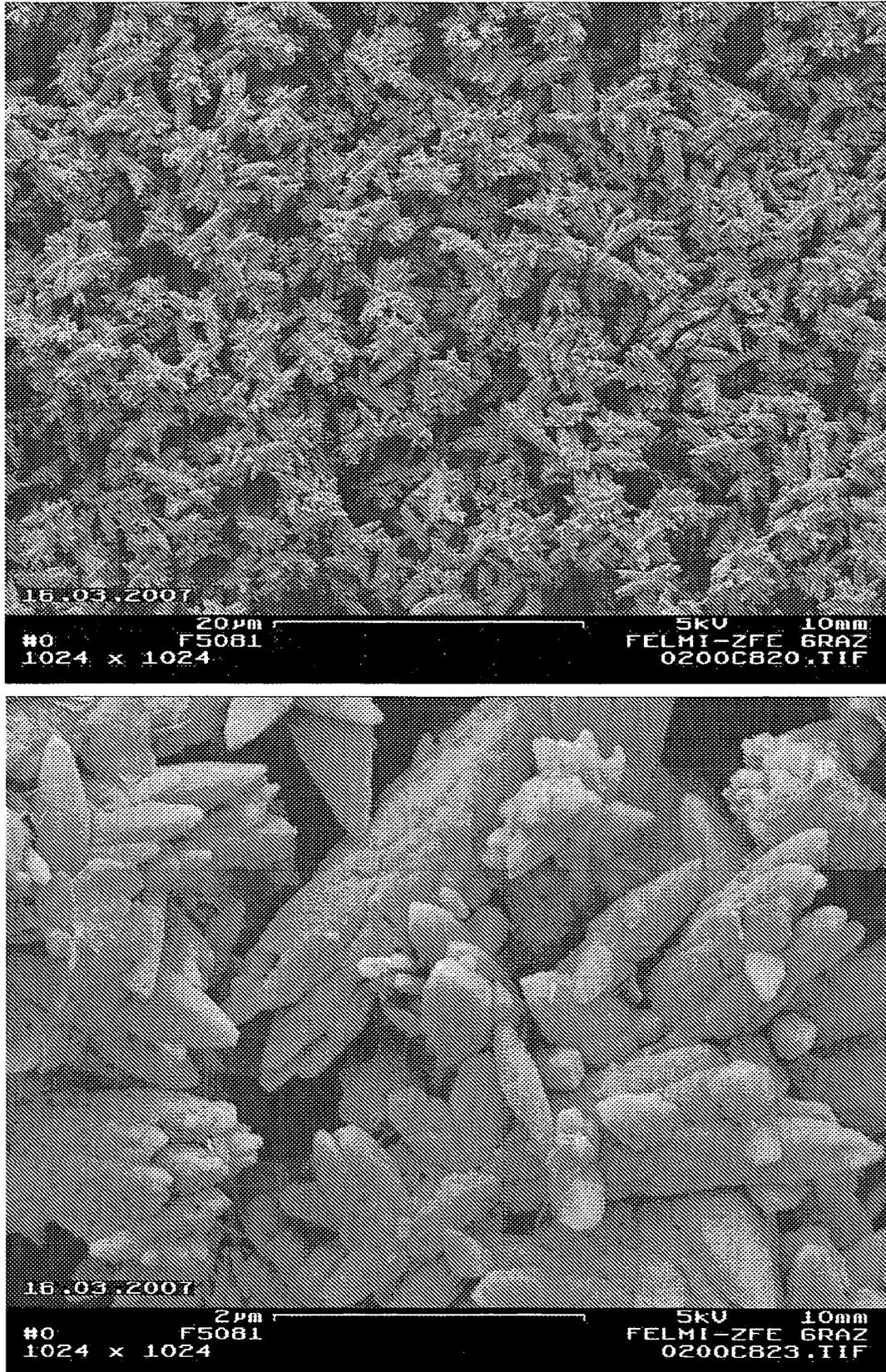


Fig. 8