

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 737**

51 Int. Cl.:

C13B 20/06 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2014** **E 14398004 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017** **EP 2944701**

54 Título: **Método para la carbonatación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

73 Titular/es:

**SOCIEDADE PORTUGUESA DO AR LÍQUIDO
(50.0%)**

Rue Dr. António Loureiro Borges, 4-2°

Arquiparque - Miraflores

1495-131 Algés, PT y

L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR

L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES

GEORGES CLAUDE (50.0%)

72 Inventor/es:

**ESTIMA DE OLIVEIRA ARAUJO, ARNALDO
MANUEL y**

CORREIA ALVES, CARLOS ALBERTO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 625 737 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

Método para la carbonatación

Campo de la invención

5 La presente solicitud describe un método para la carbonatación con CO₂, que puede aplicarse como ejemplo en el refinado del azúcar.

Antecedentes de la técnica

10 La palabra "azúcar" se utiliza actualmente para denominar a la sacarosa química. La sacarosa es un miembro de un grupo de sustancias conocidas generalmente como azúcares, que contienen hasta diez unidades de monosacáridos, en donde los monosacáridos son hidratos de carbono que no pueden ser hidrolizados más. Todos los carbohidratos son compuestos constituidos por los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno. Todos los azúcares son cristalinos, solubles en agua y de sabor dulce.

La sacarosa tiene la fórmula química C₁₂H₂₂O₁₁. Puede convertirse mediante hidrólisis ácida o enzimática en una mezcla de dos azúcares, glucosa y fructosa, cada uno con la fórmula C₆H₁₂O₆, a través de la siguiente reacción general:



En el refinado del azúcar, la glucosa y la fructosa se consideran impurezas debido a la dificultad de cristalizarlas a partir de la solución. Debido a esto, se debe mantener un control estricto del pH para evitar la pérdida de sacarosa durante el refinado a través de la hidrólisis química a glucosa y fructosa.

20 La sacarosa se purifica a partir de azúcar en bruto, que es aproximadamente 97,5% de sacarosa, en un proceso de cuatro etapas que comprende las siguientes etapas:

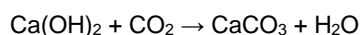
afinación - disolución de algunas impurezas superficiales;

carbonatación - eliminación de otras impurezas que precipitan de la solución con carbonato de calcio;

filtración por carbonización- eliminación de otras impurezas con carbón activado;

cristalización - utilizando un proceso de calor/vacío para producir cristales de azúcar.

25 En la carbonatación, se añade leche de cal, que es hidróxido de calcio, al licor calentado, y se hace burbujear gas de combustión de caldera, que contiene CO₂, a través de la mezcla. La reacción química



30 se produce en condiciones controladas y a medida que se forma el precipitado de carbonato de calcio, precipita un número de impurezas, incluyendo aniones multivalentes tales como fosfato, sulfato y oxalato, y grandes moléculas orgánicas tales como proteínas y pectinas que se agregan en presencia de cationes multivalentes, eliminándolas del jarabe de azúcar. El proceso de carbonatación se lleva a cabo en dos etapas, a saber, dos etapas de carbonatación con gases de combustión que contienen CO₂ en tanques burbujeando los gases de combustión en el licor para obtener un precipitado de calidad óptima para la filtración, es decir, un tamaño y distribución adecuados de partículas precipitadas. La temperatura del licor se mantendrá entre 70°C y 90°C mediante la inyección de vapor en un intercambiador construido en cada tanque.

En la primera etapa de carbonatación se buscan entre el ochenta y el noventa por ciento de la precipitación. La segunda etapa se controla mediante la medición del pH de la solución que es importante en todo el proceso y asegura la precipitación completa de la cal. El tiempo de reacción total es aproximadamente de 1 a 1,5 horas a aproximadamente 80°C.

40 El pH de los licores es de considerable importancia. Por debajo del pH 7, la sacarosa se hidroliza a glucosa y fructosa, mientras que por encima de pH 9, se produce la destrucción alcalina de azúcares y se forman componentes coloreados.

45 El precipitado de carbonato de calcio, incluyendo las impurezas, se elimina en una etapa de filtración por presión usando un paño de filtro como medio de soporte y utilizando el carbonato de calcio como un auxiliar de filtración. El lodo del filtro se somete posteriormente a lavado con agua para eliminar el residuo de azúcar y este lodo se trata como un material de desecho. El agua que contiene el azúcar, recuperado lavando el lodo, se utiliza para disolver el azúcar en bruto en una etapa anterior.

50 Esta operación de carbonatación puede ser realizada por gases de combustión que contienen CO₂ de las calderas de los ingenios azucareros. Haciendo esto, el hidróxido de calcio añadido al licor de azúcar precipita como CaCO₃ y reduce las impurezas en el jarabe de azúcar antes de la cristalización. Sin embargo, existe un inconveniente muy

importante: el CO₂ contenido en los gases de combustión depende de la cantidad y calidad del combustible quemado. Además, los gases de combustión deben lavarse en un sistema de lavado para eliminar las partículas sólidas, SO_x y NO_x y este sistema produce efluentes líquidos que deben ser tratados externamente. Además, el gas de combustión se comprime utilizando compresores de anillo líquido que utilizan una gran cantidad de electricidad.

5 El combustible más común utilizado en las calderas solía ser el fuel oil que producía gases de combustión con un contenido de ~12% de CO₂. Sin embargo, en los tiempos actuales debido a las preocupaciones ambientales, el fuel oil es sustituido cada vez más por el gas natural que produce un gas de combustión con 6% de CO₂. En algunos casos, los ingenios azucareros están deteniendo las calderas e instalando sistemas de ciclo combinado que tienen la ventaja de producir electricidad así como vapor produciendo un gas de combustión con 2 ~ 3% de CO₂. En estos
10 dos eventos, la cantidad de CO₂ generado no es suficiente para el proceso de carbonatación y se sabe que los molinos cambian parcialmente una parte del gas natural utilizado por el combustible sólo para aumentar el contenido de CO₂ del gas de combustión.

15 El documento US6176935 da a conocer un sistema en el que los gases de combustión de una caldera son depurados primero y después pasados a través de un módulo de membrana de separación de gases. Después de que el gas haya pasado a través del módulo de membrana, la concentración de dióxido de carbono en la corriente se incrementa hasta aproximadamente 20% en volumen. Esta corriente se inyecta entonces en un reactor que contiene azúcar en bruto, para llevar a cabo la etapa de carbonatación y, por tanto, para eliminar la mayor parte de la materia colorante del azúcar en bruto. Sin embargo, este documento no describe el uso de un mezclador estático o dinámico para reaccionar con el CO₂ en una etapa de carbonatación.

20 El documento EP0635578 describe un método para refinar azúcar moreno que comprende una etapa de carbonatación y/o fosfatación de dicho azúcar moreno. Sin embargo, este documento no describe el uso de un mezclador estático o dinámico para reaccionar con el CO₂ en una etapa de carbonatación.

25 El documento GB1239407 describe un procedimiento para producir aragonita que comprende el dióxido de carbono que reacciona con hidróxido de calcio disolviéndose en una solución de sacarosa a una temperatura de 60°C a 90°C en ausencia de venenos de cristal en cantidades que impiden la formación de dicha aragonita. Sin embargo, este documento no describe el uso de un mezclador estático o dinámico para reaccionar con el CO₂ en una etapa de carbonatación.

30 El documento GB1106276 describe un método para refinar un jugo de azúcar crudo que comprende una defecación-saturación inicial con adición simultánea de parte de la cantidad total requerida de cal y dióxido de carbono en un intervalo de pH alcalino bajo entre 8 y 10.

Sumario

La presente solicitud describe un método para la carbonatación que comprende las siguientes etapas:

- el licor de afino y el Ca(OH)₂ se mezclan en un primer recipiente mezclado; creando una mezcla que tiene un pH mayor que 11;
- 35 - se añade CO₂ a la mezcla obtenida en la etapa anterior;
- la mezcla se hace pasar a través de un mezclador;
- la mezcla se envía a al menos un carbonatador en el que se inyectan gases de combustión que contienen CO₂;
- las mezclas son entonces enviadas a una segunda etapa con al menos un carbonatador en el que la mezcla se inyecta de nuevo con gas de combustión que contiene CO₂;
- 40 - el licor obtenido procede a su filtración.

En una realización, el CO₂ utilizado en el método es puro.

En otra realización, el CO₂ utilizado en el método es impuro.

Incluso en otra realización, la mezcla de Ca(OH)₂ con el licor de afinación utilizado en el método comprende entre 0,6 y 0,8% de Ca(OH)₂.

45 En una realización, el tiempo de residencia de la mezcla en el primer recipiente mezclado usado en el método es inferior a dos minutos.

En otra realización, el mezclador utilizado en el método es estático o dinámico.

Incluso en otra realización del método, el pH, cuando la mezcla pasa a través del mezclador, está comprendido entre 9,6 y 10,3.

50 En una realización del método, la mezcla en la primera etapa de inyección de CO₂ se envía a tres carbonatadores.

En otra realización del método, se hace la primera etapa de inyección de CO₂ hasta que el pH alcance 9,5.

Incluso en otra realización del método, se realiza la segunda etapa de inyección de CO₂ hasta que el pH alcance entre 8,0 y 8,5.

En una realización del método, se añade un floculante de calidad alimenticia.

5 En otra realización del método, el floculante de calidad alimenticia es poliacrilamida hidrolizada.

La presente solicitud describe también el método para la refinación del azúcar que comprende el método para la carbonatación descrito.

Descripción general

10 La presente solicitud describe un método para la carbonatación con CO₂, que puede aplicarse como ejemplo en el refinado del azúcar.

En este método, pueden utilizarse ventajosamente CO₂ o mezclas de CO₂ para compensar el déficit de CO₂ en el proceso de carbonatación, debido a que a veces hay baja concentración de CO₂ en los gases de combustión. Esto permitirá al ingenio azucarero afinar el proceso con respecto al balance de CO₂ y devolverá la carbonatación al control.

15 El CO₂ utilizado puede ser puro o impuro, por ejemplo, procedente de un depósito de CO₂ o de los gases de combustión de cualquiera de las calderas o de un horno de cal o de un dispositivo de concentración de CO₂, por ejemplo, un lavador de aminas, membranas, etc.

Hay tres maneras de introducir el CO₂ en el proceso para lograr este objetivo:

1. en los gases de combustión;
- 20 2. en cualquiera de las etapas de la carbonatación;
3. en el licor antes del proceso de carbonatación y después de la adición de Ca(OH)₂.

25 La opción 1 estará limitada por la eficiencia de la carbonatación, que es muy pobre, ya que los gases de combustión contienen aproximadamente 90% de gases inertes y el sistema de burbujeo en el interior crea burbujas muy gruesas que crearán la remoción del CO₂ añadido al gas de combustión. En la opción 2, es posible considerar la adición de CO₂ en el interior de los carbonatadores a través de un circuito de recirculación con una bomba y un mezclador estático - sin embargo el CO₂ tendrá que ser añadido a un pH inferior al líquido entrante a la carbonatación y tan pronto como el líquido recirculante sea enviado nuevamente al carbonatador, se producirá la remoción, reduciendo así la eficiencia de la carbonatación.

30 El método ahora descrito describe el uso de la opción 3, ya que utiliza un mezclador estático o dinámico para hacer reaccionar el CO₂ con el licor de afinación entrante al que se añadió previamente Ca(OH)₂ y comienza fácilmente la precipitación de diminutos cristales de carbonato. Así, el rendimiento de uso del CO₂ será muy alto, incluso si los cristales formados son muy pequeños, es decir, los cristales tienen una dimensión menor que el diámetro de los orificios del filtro.

35 Si se utiliza CO₂ impuro, los gases inertes contenidos no reaccionarán con el Ca(OH)₂ incluso después de la mezcladora. En este caso las burbujas de gas inerte continuarán en la corriente de licor y se desgasificarán en los carbonatadores.

40 Las etapas siguientes de carbonatación se llevarán a cabo preferiblemente con gases de combustión dentro de los carbonatadores, de manera que un mayor tiempo de residencia y una menor presión parcial de CO₂ dejarán que los cristales de carbonato de calcio continúen creciendo y atrapando más de las impurezas del licor. Para una presión parcial inferior de CO₂ en esta aplicación se entiende que es una presión entre 6KPa y 12 KPa.

Este crecimiento de cristales es crítico para obtener una buena filtrabilidad del licor. Si es necesario, se puede añadir un floculante de calidad alimenticia como, por ejemplo, una resina de acrilamida-ácido acrílico, tal como, por ejemplo, poliacrilamida hidrolizada, para aumentar la agregación de los cristales y mejorar la filtrabilidad.

45 De esta manera, el ingenio azucarero dependerá mucho menos de la disponibilidad de gases de combustión que contengan CO₂ y puede adaptar el proceso de carbonatación a la cantidad de impurezas presentes en el azúcar en bruto. Esto significa que el industrial puede agregar mayores cantidades de Ca(OH)₂ si necesita eliminar más impurezas, ya que esta cantidad más alta será compensada por el CO₂ "adicional" añadido después de la adición de Ca(OH)₂.

El método comprende las siguientes etapas:

- 5
- mezclar el licor de afinación y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que puede estar comprendido entre 0,6 y 0,8% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ya que CaO se añade en los sólidos del licor, en un primer recipiente agitado. En este punto, el pH de la mezcla es superior a 11. A este alto pH, se produce la degradación de las hexosas presentes en productos de degradación de colores fuertes. Para evitar esta reacción de degradación, el tiempo de residencia en el recipiente debe reducirse a menos de 2 minutos;
 - añadir CO_2 a la mezcla obtenida en la etapa anterior;
 - la mezcla se hace pasar a través de un mezclador estático o dinámico con el fin de promover la reacción de carbonatación entre el CO_2 con la cal hasta alcanzar un pH comprendido entre 9,6 y 10,3;
 - 10 - la mezcla se puede dividir en más de un carbonatador de primera etapa, donde el gas de combustión que contiene CO_2 se inyecta y se burbujea a través de las mezclas hasta un pH de 9,5;
 - las mezclas se envían entonces a una segunda etapa con al menos un carbonatador en el que la mezcla se inyecta de nuevo con gas de combustión que contiene CO_2 hasta un pH de 8,5 a 8,0;
 - el licor obtenido procede a su filtración.

15 El CO_2 se añade justo antes del mezclador, ya que el pH de la mezcla es superior en ese momento, superior a 11, lo que favorece una reacción rápida y completa del CO_2 con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en comparación con la primera etapa de carbonatación con inyección de gases de combustión que contienen CO_2 , donde el pH es de aproximadamente 9,5 y la segunda etapa de carbonatación con inyección de gases de combustión que contienen CO_2 en donde el pH es de aproximadamente 8,5 a 8,0.

Breve descripción de las figuras

20 Las figuras siguientes proporcionan realizaciones preferidas para ilustrar la descripción y no deben considerarse limitativas del alcance de la invención.

Figura 1: Diseño típico de la carbonatación en dos etapas usando gas de combustión de las calderas.

Figura 2: Método preferido para el diseño de la carbonatación en dos etapas usando CO_2 y gases de combustión de calderas o grupos motopropulsores de ciclo combinado.

25 Naturalmente, la tecnología no está restringida de ninguna manera a las realizaciones descritas en la presente memoria y cualquier persona con conocimientos ordinarios en la técnica puede proporcionar muchas posibilidades de modificaciones de las mismas como se definen en las reivindicaciones.

Las realizaciones preferidas descritas anteriormente son obviamente combinables. Las siguientes reivindicaciones dependientes definen otras realizaciones preferidas de la tecnología descrita.

30

REIVINDICACIONES

1. Un método para la carbonatación que comprende las etapas siguientes:
- mezclar el licor de afinación y el Ca(OH)_2 en un primer recipiente mezclado; creando una mezcla que tiene un pH mayor que 11;
- 5
- añadir CO_2 a la mezcla obtenida en la etapa anterior;
 - hacer pasar la mezcla a través de un mezclador;
 - enviar la mezcla a al menos un carbonatador en el que se inyectan gases de combustión que contienen CO_2 ;
 - enviar las mezclas entonces a una segunda etapa con al menos un carbonatador en el que la mezcla se inyecta de nuevo con gas de combustión que contiene CO_2 ;
- 10
- proceder a la filtración del licor obtenido.
2. El método según la reivindicación anterior, en el que el CO_2 utilizado es puro.
3. El método según la reivindicación 1, en el que el CO_2 utilizado es impuro.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de Ca(OH)_2 con el licor de afinación comprende entre 0,6 y 0,8% de Ca(OH)_2 .
- 15
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de residencia de la mezcla en el primer recipiente mezclado es inferior a dos minutos.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el mezclador utilizado es estático o dinámico.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el pH, cuando la mezcla pasa a través del mezclador, está comprendido entre 9,6 y 10,3.
- 20
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla en la primera etapa de inyección de CO_2 se envía a tres carbonatadores.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se realiza la primera etapa de inyección de CO_2 hasta que el pH alcanza 9,5.
- 25
10. El Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se realiza la segunda etapa de inyección de CO_2 hasta que el pH alcanza entre 8,0 y 8,5.
11. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade un floculante de calidad alimenticia.
- 30
12. El método según las reivindicaciones anteriores, en el que el floculante de calidad alimenticia es poliacrilamida hidrolizada.
13. El método de refinado de azúcar que comprende el método de carbonatación descrito en las reivindicaciones de 1 a 12.

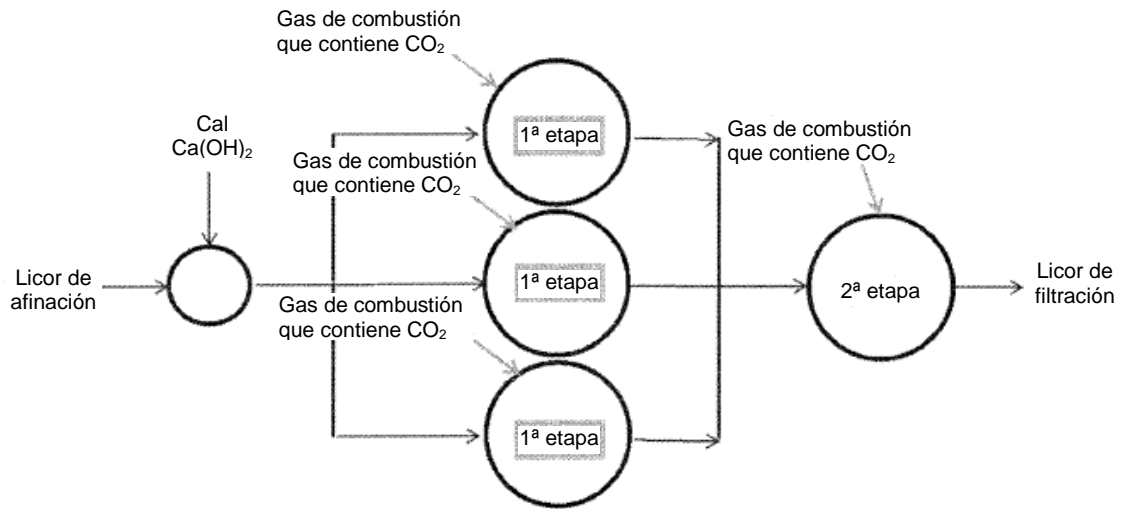


Figura 1

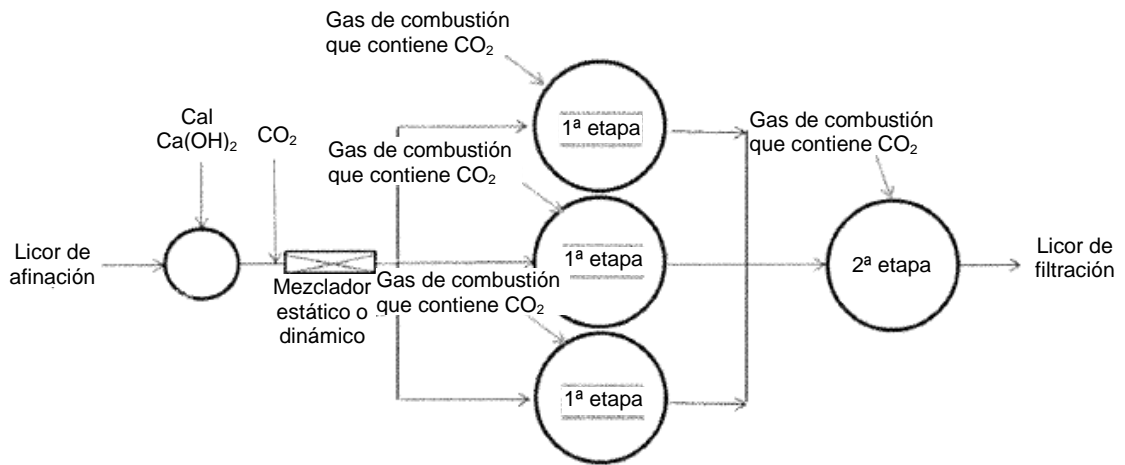


Figura 2