



PI04180020
PI04180020

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0418002-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0418002-0

(22) Data do Depósito: 10/12/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 04/08/2005

(51) Classificação Internacional: B01D 53/62; B01D 53/14; B01D 53/34; B01D 53/75; B01D 53/78; B01D 53/84

(30) Prioridade Unionista: 23/12/2003 FR 03 15209

(54) Título: PROCESSO DE SEQÜESTRO DE CARBONO SOB A FORMA DE UM MINERAL NO QUAL O CARBONO ESTÁ NO GRAU DE OXIDAÇÃO +3"

(73) Titular: INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, Sociedade Francesa. Endereço: 1 & 4 Avenue de Bois Preau, F-92506 Rueil-Malmaison Cedex, França (FR).

(72) Inventor: HERVÉ TOULHOAT; FRANÇOIS ROPITAL; SÉBASTIEN DUVAL

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 19/05/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 19 de Maio de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE SEQÜESTRO DE CARBONO SOB A FORMA DE UM MINERAL NO QUAL O CARBONO ESTÁ NO GRAU DE OXIDAÇÃO +3"**.

A presente invenção refere-se a um processo de seqüestro de carbono emitido à atmosfera sob a forma de CO₂.

Técnica Anterior

A redução eletroquímica do CO₂ foi estudada por numerosos pesquisadores, a partir do desejo de sua utilização como fonte muito ampla de aprovisionamento em carbono até as tentativas de sua utilização como fonte de energia sob a forma metano.

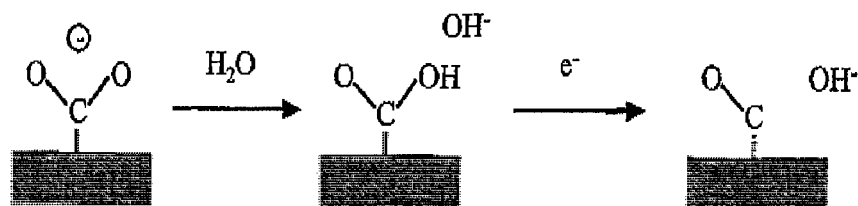
Estudos sobre eletrorredução do CO₂ começaram no meado dos anos 60. Eles mostram que as mudanças, por um lado, do meio, segundo o fato de ser aprótico ou não, e, por outro lado, do eletrodo, segundo o fato de o intermediário radicalar carbonila ter interações com a superfície, levam à formação de diferentes constituintes dos quais: o monóxido do carbono, ácido fórmico, o metano e o etano, os álcoois, tais como metanol, etanol e propanol, assim como o ácido oxálico, até mesmo glicólico.

Assim, as reações de eletrorredução do CO₂ sobre os eletrodos em cobre em meio carbonato de potássio dão rendimentos da ordem de 30% em metano.

São conhecidos os estudos que permitiram identificar os produtos preferencialmente obtidos para meios mais ou menos aquosos e para naturezas de eletrodos diferentes.

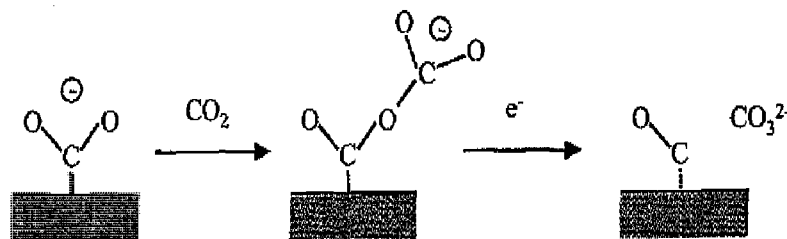
Primeiro caso: o radical CO₂⁻ está absorvido sobre o eletrodo.

Meio aquoso (eletrodo Au, Ag, Cu ou Zn): forma-se monóxido do carbono.



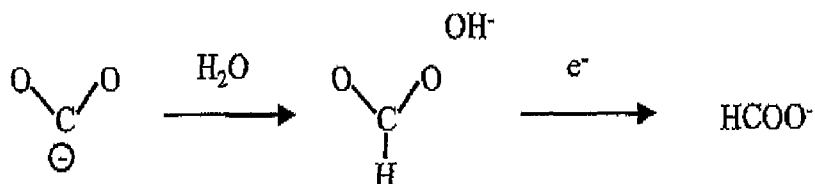
Meios não-aquosos (eletrodo Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Sn ou In): for-

ma-se carbonato.

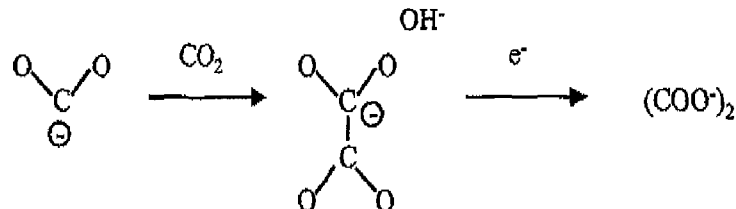


Segundo caso: o radical CO_2^- não é adsorvido sobre o eletrodo.

Meio aquoso (eletrodo Cd, Sn, In, Pb, Ti ou Hg): forma-se o ácido fórmico.



5 Meios não-aquosos (eletrodo Pb, Ti ou Hg): forma-se o ácido oxálico.



Nesse contexto, experiências foram também feitas sobre CO_2 em fase gás sobre perovskitas, que levam preferencialmente a álcoois.

São conhecidos também os trabalhos de captação do CO_2 por
10 solventes orgânicos, os quais permitem *in fine* produzir o CO_2 sob a forma líquida. Esse CO_2 é em seguida injetado no fundo dos oceanos ou preferencialmente em cavidades subterrâneas. Todavia, a durabilidade dessas armazenagens tem um caráter incerto em períodos muito longos.

Descrição da Invenção

15 Descobriu-se então um novo processo de seqüestro do carbono emitido na atmosfera sob a forma de CO_2 que permite notadamente um seqüestro de carbono com custo energético moderado e conveniente particularmente para limitar a emissão na atmosfera de gás com efeito de serra

consecutiva à combustão de hidrocarbonetos fósseis.

O processo de seqüestro, de acordo com a invenção, compreende:

- a) uma etapa de concentração do CO_2 em fase líquida;
- b) uma etapa de eletrorredução em meio apróticos em um com-
5 posto no qual o carbono passa ao grau de oxidação +3 sob a forma de ácido oxálico ou fórmico;
- c) se for o caso, uma etapa de reextração do ácido oxálico ou fórmico em fase aquosa; e
- d) uma etapa de mineralização por reação com composto de um
10 elemento M que chega a um composto estável ou a relação atômica C/M é de aproximadamente 2/1.

As etapas sucessivas do processo da invenção são descritas mais em detalhes a seguir.

A etapa de concentração em fase líquida (a) pode ser realizada,
15 segundo vários métodos.

Um primeiro método (i) consiste na liquefação do CO_2 realizada segundo os processos clássicos de captação do CO_2 . O CO_2 líquido é então obtido sob pressão, por exemplo no estado supercrítico.

Uma outra via (II) consiste em absorver o CO_2 em um líquido
20 polar aprótico não-miscível na água ou miscível na água em proporções variadas. Pode-se citar como exemplo a acetonitrila.

De acordo com uma outra via (III), considera-se a absorção do CO_2 em um líquido iônico aprótico (ou "sal fundido") não-miscível na água ou miscível a água em proporções variadas. Um líquido iônico particularmente
25 apropriado é o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol, representado pela fórmula $[\text{BMIM}]^+\text{PF}_6^-$.

Ainda uma outra via (IV) consiste em absorver o CO_2 em uma fase aquosa, contendo um álcool e/ou uma amina.

Um outro método (V) consiste na absorção do CO_2 sob a forma
30 hidratada, em um solvente, por exemplo aquoso, ativada por via enzimática. A enzima que ativa a hidratação é em geral a anidrase carbônica. Nesse caso, a solução obtida pode em seguida ser reciclada para um processo de

absorção em fase aquosa em presença de álcool e/ou de amina, tal como definido em (III) acima.

A solução aquosa obtida em um método de absorção tal como definida em (IV) ou (V) acima pode ainda ser reciclada para um processo de
5 liquefação, tal como definido em (I) acima.

Por outro lado as soluções aquosas, tais como obtidas por processos tais como definidos em (III) ou (IV) acima são em geral transferidas em meio líquido iônico insolúvel na água por um processo de extração líquido-líquido.

10 Segundo o método aplicado para realizar a primeira etapa de concentração em fase líquida do processo da invenção, a fase líquida obtida consistirá em CO_2 líquido ou em uma solução de CO_2 ou de ácido carbônico em um líquido polar aprótico não-miscível na água ou miscível na água em proporções variadas ou em um líquido iônico não-aquoso ("sal fundido")
15 mais ou menos miscível na água.

A segunda etapa do processo da invenção consiste em uma eletrorredução do CO_2 ou do ácido carbônico concentrado em fase líquida (grau de oxidação +4) em um composto no qual o carbono está no grau de oxidação +3. Ela é conduzida na fase líquida obtida na etapa precedente, em geral com pH compreendido entre 3 e 10, de preferência compreendido entre 3
20 e 7, e com um anodo mantido a um potencial de +0,5 a -3,5 volts em relação ao eletrodo normal com hidrogênio. O anodo pode ser constituído por exemplo, de platina, de diamante dopado ao boro ou de carbono dopado ao nitrogênio.

25 Por essa eletrorredução, forma-se o íon oxálico (sob a forma de ácido oxálico ou de oxalato) ou o íon fórmico (sob a forma de ácido fórmico ou de formiato).

A etapa (b) de eletrorredução é, se for o caso, conduzida no CO_2 líquido sob pressão.

30 A etapa (b) de eletrorredução pode, além disso, ser conduzida na armazenagem de CO_2 subterrâneo no qual o CO_2 líquido terá sido injetado, se for o caso.

A terceira etapa (C) do processo da invenção consiste em uma re-extração do ácido oxálico (ou do oxalato) ou do ácido fórmico (ou do formiato) por uma fase aquosa. Ela é utilizada quando a eletrorredução tiver sido efetuada em fase não aquosa. A formação do ácido fórmico por eletrorredução fazendo-se em geral em fase aquosa, não é necessário nesse caso proceder a essa etapa (c) de reextração por uma fase aquosa.

A etapa final (d) do processo da invenção (etapa de mineralização) consiste em geral no ataque de um mineral carbonatado, por exemplo calcário ou magnesiano, por uma solução aquosa de ácido oxálico (ou de oxalato) ou de ácido fórmico (ou de formiato) oriunda da etapa de eletrorredução (eventualmente após re-extração). Essa solução é colocada para reagir com um composto de um elemento M que dá um mineral no qual a relação atômica C/M é igual aproximadamente a 2/1.

A reação do composto oxálico ou fórmico com o mineral carbonatado dá novamente um mol de CO_2 por C_2O_4 .



O CO_2 assim liberado, em quantidade duas vezes menor daquele que foi colocado em jogo na partida, pode ser reintroduzido no ciclo do processo da invenção na primeira etapa.

O elemento M pode ser qualquer elemento metálico de grau de oxidação +2. É mais freqüentemente o cálcio ou o magnésio. O composto do elemento M pode então ser, por exemplo, uma rocha calcária ou magnesiana. O elemento M preferido é o cálcio. O mineral formado é, de preferência, um oxalato de cálcio tal como a Whewellite $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

O processo da invenção (ou somente a última etapa) pode ser realizado ex situ ou in situ na rocha calcária ou magnesiana.

Assim, a etapa de mineralização final (d) pode ocorrer por colocação em contato com a solução de ácido oxálico ou fórmico em uma rocha sedimentar, por exemplo calcária ou magnesiana, de preferência por injeção no sub-solo.

Observar-se-á que, do ponto de vista do balanço energético do

- processo da invenção, a energia investida para passar do carbono +4 para o carbono +3 na reação de eletrorredução da segunda etapa não é perdida; ela é na realidade armazenada no oxalato ou no formiato mineral formado. O ácido oxálico ou fórmico poderia muito bem ser re-extraído posteriormente para ser utilizado em combustão, por exemplo *in situ*. Pode tratar-se de uma oxidação, por exemplo, bacteriana *in situ* ou *ex situ*. Nesse processo, o carbono passaria de novo ao estado de oxidação +4.

Exemplos

Exemplo 1

- 10 O CO₂ líquido é obtido por um processo clássico de liquefação.
- O reator é cheio de CO₂ líquido sob pressão (50 bar à temperatura ambiente) e adicionado de água progressivamente, de forma a manter a relação molar CO₂/H₂O da ordem de 100, a fim de orientar a reação para a síntese de ácido oxálico. Acrescenta-se perclorato de tetraamônio com altura
- 15 de 0,1 mol/l.
- O eletrodo é em platina e a densidade de corrente é de 5 mA/cm². O potencial do eletrodo é de -3 V em relação ao potencial do par Fe/Fe⁺. A solução é agitada de forma a limitar os efeitos de concentração nos eletrodos.
- 20 A quantidade de CO₂ para eletrorredução fixa a quantidade de eletricidade necessária.
- Após eletrorredução, o ácido oxálico formado é injetado em um recipiente contendo carbonato de cálcio. O ácido oxálico reage sobre o carbonato para formar um oxalato de cálcio. A elevação de massa do resíduo
- 25 seco e limpo coloca em evidência o seqüestro do CO₂ sob forma mineral.

Exemplo 2

- O CO₂ líquido é obtido por um processo clássico de liquefação.
- Ele é adicionado de perclorato de tetramônio e injetado em uma cavidade subterrânea contendo rochas calcárias ou magnesianas. A eletrorredução é conduzida diretamente na cavidade com o auxílio de eletrodo em platina. A densidade de correntes é de 5 mA/cm². O potencial de eletrodo é de -3 V em relação ao potencial do par Fe/Fe⁺. A solução é agitada de for-
- 30

ma a limitar os efeitos de concentração aos eletrodos.

O ácido oxálico assim sintetizado reage sobre as rochas calcárias ou magnesianas, liberando o CO_2 que é também reduzido, e um cátion divalente que se precipita com o oxalato. As reações levam o *in fine* ao seqüestro de CO_2 por via mineral. O CO_2 liberado é reciclado para a etapa de liquefação.

Exemplo 3

O CO_2 é absorvido pela água em presença de anidrase carbônica, de acordo com a descrição da patente US-A-6 524 843.

É acrescentado perclorato de tetramônio com altura de 0,1 mol/l. O eletrodo é em platina e a densidade de corrente é de 5 mA/cm². O potencial do eletrodo é de -3 V por em relação ao potencial do par Fe/Fe⁺. A solução é agitada de forma a limitar os efeitos de concentração aos eletrodos.

A quantidade de CO_2 a ser eletro-reduzida fixa a quantidade de eletricidade necessária.

Após eletrorredução, o ácido fórmico formado é injetado em um recipiente contendo carbonato de cálcio. O ácido fórmico reage sobre o carbonato para formar um formiato de cálcio. A elevação de massa do resíduo seco e limpo coloca em evidência o seqüestro do CO_2 sob a forma mineral.

Exemplo 4

O CO_2 é absorvido por um líquido iônico, o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio representado pela fórmula $[\text{BMIM}]^+ \text{PF}_6^-$.

Acrescenta-se perclorato de tetramônio com altura de 0,1 mol/l. O eletrodo é em platina e a densidade de corrente é de 5 mA/cm². O potencial do eletrodo é de -3 V em relação ao potencial do par Fe/Fe⁺. A solução é agitada de forma a limitar os efeitos de concentração nos eletrodos.

A quantidade de CO_2 a eletrorreduzir fixa a quantidade de eletricidade necessária.

O líquido iônico saturado em CO_2 é colocado em contato com uma solução aquosa que daí extrai o oxalato.

A solução aquosa de ácido oxálico formada é injetada em um recipiente que contém bicarbonato de cálcio. O ácido oxálico reage sobre o carbonato para formar um oxalato de cálcio. A elevação de massa do resíduo seco e limpo coloca em evidência o seqüestro do CO_2 sob a forma mi-

5 neral.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de sequestro de dióxido de carbono emitido na atmosfera compreendendo:

a) uma etapa de concentração do CO₂ em fase líquida, através de qualquer um dos seguintes procedimentos: (i) liquefação do CO₂ em uma fase líquida sob pressão até o estado supercrítico; (ii) absorção do CO₂ em um líquido polar aprótico, não miscível em água, ou miscível em proporções variadas; (iii) absorção do CO₂ em um líquido iônico aprótico, não miscível em água, ou miscível em proporções variadas; (iv) absorção do CO₂ em uma fase aquosa contendo álcool e/ou uma amina; ou (v) absorção do CO₂ na forma hidratada em um solvente ativado por uma via enzimática, com a condição de que em (iii) e (iv) o CO₂ absorvido resultante é transferido para um meio líquido iônico insolúvel em água;

b) uma etapa de eletrorredução do CO₂ liquefeito resultante de (i), ou do CO₂ absorvido resultante de (ii), de (iii), de (iv) ou de (v), para produzir ácido oxálico ou ácido fórmico no qual o carbono passa ao grau de oxidação +3;

c) se for o caso, uma etapa de reextração do ácido oxálico ou fórmico em fase aquosa, o referido processo sendo caracterizado pelo fato de que compreende

d) uma etapa de mineralização por reação desse composto com um composto de um elemento M que dá um mineral no qual a relação atômica C/M é de aproximadamente 2/1, em que M é qualquer elemento metálico com um número de oxidação de +2.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o líquido iônico consiste no hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimi-dazólio.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a enzima que ativa a hidratação é a anidrase carbônica.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a solução obtida é em seguida reciclada para um processo de

adsorção em fase aquosa em presença de álcool e/ou de amina, como definido na reivindicação 1.

5 5. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 4, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa é reciclada para o processo de liquefação, como definido na reivindicação 1.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa obtida é transferida em meio líquido iônico insolúvel na água por um processo de extração líquido/líquido.

10 7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a etapa de eletrorredução (b) é conduzida com pH compreendido entre 3 e 10 e com um anodo mantido com um potencial de +0,5 a -3,5 volts em relação ao eletrodo normal com hidrogênio.

15 8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o pH está compreendido entre 3 e 7.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 e 8, caracterizado pelo fato de que o anodo utilizado na etapa de eletrorredução é constituído de platina, de diamante dopado ao boro ou de carbono dopado ao nitrogênio.

20 10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a etapa (b) de eletrorredução é conduzida no CO₂ líquido sob pressão.

25 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o composto oriundo da etapa (b) de eletrorredução é o ácido oxálico ou um oxalato.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o ácido oxálico ou o oxalato, obtido em meio não aquoso é reextraído por uma fase aquosa.

30 13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que, ao final da etapa (a), o CO₂ líquido é injetado em uma armazenagem de CO₂ subterrâneo.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado

pelo fato de que a etapa (b) de eletrorredução é conduzida na armazenagem de CO₂ subterrâneo.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a etapa de mineralização final consiste no ataque de um mineral carbonatado pela solução aquosa de ácido oxálico ou de ácido fórmico oriunda da etapa de eletrorredução.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que esse mineral carbonatado consiste em mineral carbonatado calcário ou magnesiano.

10 17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que o elemento M é o cálcio e o mineral formado é a Whewellite CaC₂O₄.H₂O.

15 18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que a etapa de mineralização ocorre por colocação em contato da solução aquosa de ácido oxálico ou de ácido fórmico oriunda da etapa de eletrorredução com uma rocha sedimentar calcária ou magnesiana.

20 19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que a etapa de mineralização final ocorre por injeção no subsolo.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE SEQÜESTRO DE CARBONO SOB A FORMA DE UM MINERAL NO QUAL O CARBONO ESTÁ NO GRAU DE OXIDAÇÃO +3".**

- 5 A presente invenção refere-se a um processo de seqüestro de carbono emitido na atmosfera sob a forma de CO_2 que compreende: a) uma etapa de concentração do CO_2 em fase líquida; b) uma etapa de eletrorredução em meio aprótico em um composto no qual o carbono passa ao grau de oxidação +3 sob a forma de ácido oxálico ou fórmico; c) se for o caso, uma
- 10 etapa de reextração do ácido oxálico ou fórmico em fase aquosa; e d) uma etapa de mineralização por reação com um composto de um elemento M que chega a um composto estável no qual a relação atômica CIM é de aproximadamente 2/1.