



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 347 629**

② Número de solicitud: 200901132

⑤ Int. Cl.:
B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/12 (2006.01)
B01J 8/40 (2006.01)
B01J 8/42 (2006.01)

⑫ PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **30.04.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2010**

Fecha de la concesión: **03.05.2011**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **13.05.2011**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente: **13.05.2011**

⑰ Titular/es: **Universidad de Sevilla
O.T.R.I.-Pabellón Brasil
Paseo de las Delicias, s/n
41013 Sevilla, ES**

⑱ Inventor/es: **Valverde Millán, José Manuel y
Castellanos Mata, Antonio**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento asistido de adsorción de dióxido de carbono.**

㉑ Resumen:

Procedimiento asistido de adsorción de dióxido de carbono.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de adsorción de CO₂ que consiste en hacer pasar un flujo de gas con una concentración determinada de CO₂ a través de un lecho de polvo dispuesto sobre una placa porosa en una cámara de fluidización, comprendiendo el lecho de polvo al menos un polvo seleccionado entre polvos ultrafinos que comprenden partículas primarias con un tamaño típico entre 1 y 100 nm; y simultáneamente someter el lecho de polvo a un tratamiento de agitación en combinación con una campo eléctrico para reducir el efecto de la cohesión entre dichas partículas y desestabilizar la formación de cenales y burbujas.

La invención técnica corresponde al área general de la ingeniería química. En particular, tendría aplicación en procesos de filtración de gases. Se propone un procedimiento que puede ser empleado para estimular la adsorción de CO₂ mediante la fluidización asistida de nanopartículas de óxidos metálicos.

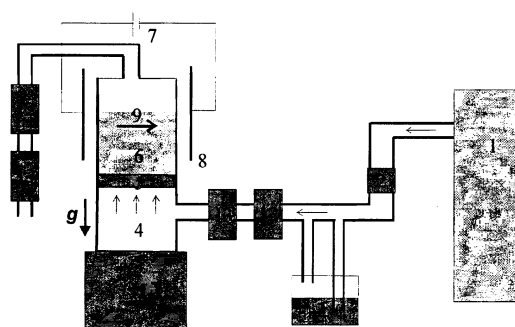


Figura 1

ES 2 347 629 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento asistido de adsorción de dióxido de carbono.

5 **Objeto de la invención**

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de adsorción de CO₂ que consiste en hacer pasar un flujo de gas con una concentración determinada de CO₂ a través de un lecho de polvo dispuesto sobre una placa porosa en una cámara de fluidización, comprendiendo el lecho de polvo al menos un polvo seleccionado entre polvos ultrafinos que comprenden partículas primarias con un tamaño típico entre 1 y 100 nm; y simultáneamente someter el lecho de polvo a un tratamiento de agitación en combinación con un campo eléctrico para reducir el efecto de la cohesión entre dichas partículas y desestabilizar la formación de canales y burbujas.

La invención técnica corresponde al área general de la ingeniería química. En particular, tendría aplicación en procesos de filtración de gases. Se propone un procedimiento que puede ser empleado para estimular la adsorción de CO₂ mediante la fluidización asistida de nanopartículas de óxidos metálicos.

Estado de la técnica

En los últimos años la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera ha presentado un considerable incremento, lo cual contribuye, según expertos sobre el cambio climático, al calentamiento global de nuestro planeta de manera significativa y prácticamente irreversible (Friedlingstein y Solomon 2005). El dióxido de carbono (CO₂) es el gas más importante de efecto invernadero, cuyo incremento en la atmósfera es debido principalmente al creciente uso de combustibles fósiles (Halman y Steinberg 1999). Aunque una solución definitiva a este grave problema se encuentra en la potenciación del uso de fuentes de energía renovables y no emisoras de CO₂, el desarrollo de nuevas tecnologías orientadas a la reducción de emisiones de este gas de efecto invernadero es actualmente una actividad altamente prioritaria. Por tanto, cualquier aportación que pueda suponer una optimización de los procesos de eliminación de emisiones de gases de efecto invernadero puede suponer un relevante avance tecnológico.

Entre las técnicas que en la actualidad se emplean al objeto de reducir la emisión de CO₂ a la atmósfera (Halman y Steinberg 1999) encontramos la adsorción de CO₂ por la superficie de óxidos metálicos (Colombo 1973, Fan y Gupta 2006). Los óxidos de ciertos metales (representados por MO) reaccionan con el CO₂ para formar carbonatos metálicos (MCO₃) de acuerdo con la reacción:



Esta reacción es reversible a altas temperaturas (calcinación), de manera que estos óxidos metálicos son regenerables. Existen numerosos óxidos metálicos que presentan gran capacidad de adsorción de CO₂ según la reacción descrita, entre los que se encuentran el CaO, ZnO, MgO, MnO₂, NiO, CuO, PbO, Ag₂O, etc. (Colombo 1973). La capacidad de adsorción de estos óxidos metálicos es muy elevada. Por ejemplo, la del CaO puede llegar a ser de 700 g de CO₂ por kg de CaO, que es alrededor de un orden de magnitud superior a la capacidad de adsorción de otros filtros convencionales de uso general como los filtros de carbón activado (Fan y Gupta 2006). Por tanto, el uso de óxidos metálicos para la adsorción de CO₂ representa una ventaja tecnológica considerable. Puesto que el proceso de adsorción tiene lugar a nivel superficial, un parámetro fundamental que regula la efectividad en la práctica del proceso de adsorción de CO₂ es el área específica de contacto entre el gas y el óxido metálico en estado sólido. Ciertos óxidos metálicos adsorbentes que se obtienen a partir de precursores naturales se caracterizan por poseer una cantidad muy grande de microporos (poros menores de 2 nanómetros). No obstante, estos microporos son muy susceptibles a ser obstruidos, limitando así la eficacia del proceso de adsorción. Fan y Gupta describen la fabricación de estructuras de CaCO₃ mesoporosas (tamaño de poro entre 5 y 20 nanómetros), que pueden ser regeneradas mediante calcinación, dando lugar a una estructura adsorbente de CaO con un área superficial específica considerable de 22 m²/g (Fan y Gupta 2006).

Por otra parte, el desarrollo en los últimos años de técnicas de producción masiva de nanopartículas ha hecho posible el uso de éstas en aplicaciones de filtrado que se ven enormemente favorecidas por el gran área superficial específica de contacto que proporcionan, del orden de 100 m²/g (Espin *et al.* 2004). Una aplicación de especial relevancia para la presente invención es la adsorción estimulada de CO₂ por nanopartículas de óxidos metálicos (Espin *et al.* 2004, Bakardjieva *et al.* 2004, Lu *et al.* 2005). Hay que tener en cuenta que la mayor reactividad de estas nanopartículas no es únicamente debida al su gran área superficial específica, si no también en gran medida a las particularidades morfológicas y defectos de su superficie (Klabunde *et al.* 1996, Stark *et al.* 1996). Por ello, el uso de nanopartículas adsorbentes de CO₂ representa una ventaja añadida.

No obstante, al hacer pasar el gas a través de un lecho de nanopartículas (nanofluidización) el sistema es usualmente heterogéneo (Valverde y Castellanos 2007) debido a la gran fuerza de adhesión de las nanopartículas en comparación con su peso. Esto hace que las nanopartículas se agreguen con gran facilidad. Los agregados de nanopartículas son prácticamente impermeables al flujo de gas y pueden llegar a tener tamaños del orden del milímetro (Jenneson and Gundogdu 2006). Adicionalmente, la marcada agregación de las nanopartículas favorece la formación de canales muy estables y burbujas a través de los cuales el gas fluye preferentemente en lugar de mezclarse homogéneamente con la

fase sólida. Así, el área superficial de contacto efectiva entre las nanopartículas de óxido metálico y el gas en nanofluidización es considerablemente menor de lo esperado. En concreto, estos efectos han sido mostrados recientemente por Jenneson and Gundogdu (Jenneson and Gundogdu 2006) mediante visualización *in-situ* de un lecho fluidizado de nanopartículas de un óxido metálico (ZnO) usando tomografía de Rayos X. Por tanto, en el proceso de fluidización convencional de nanopartículas no se llega a conseguir una óptima mezcla entre las fases gaseosa y sólida, lo cual compromete seriamente la efectividad de la adsorción de CO₂ en la superficie de las nanopartículas a pesar de su potencialmente elevada reactividad.

Recientemente se han investigado métodos dirigidos a homogeneizar la nanofluidización que tienen como objetivo lograr una mayor superficie de contacto efectiva de las nanopartículas con la fase gaseosa. Los métodos que han sido empleados con éxito son hasta el momento la aplicación de vibraciones al lecho fluido, aplicación de pulsos acústicos, centrifugación, aplicación de un campo magnético externo variable que agita bolas magnéticas emplazadas en el interior del lecho de nanopartículas (Pfeffer *et al.*, 2005) y aplicación de un campo eléctrico oscilante (Espin *et al.* 2009). Estas técnicas provocan una agitación intensa de los agregados de nanopartículas, ya sea mediante una fuerza mecánica (Pfeffer *et al.*, 2005) o a través de una fuerza eléctrica oscilante (Espin *et al.* 2009). Principalmente se ha demostrado que dichas técnicas son eficaces en la mejora de la fluidización de nanopartículas de SiO₂ con gases secos. Al disminuir la heterogeneidad de la fluidización se favorece un mayor contacto sólido-gas, lo cual debe contribuir a incrementar la efectividad de cualquier reacción que se produzca en base a dicho contacto. No obstante, aún no se ha explorado la aplicación directa de estos métodos a la fluidización de nanopartículas de óxidos metálicos, que es altamente heterogénea (Jenneson and Gundogdu 2006), ni se ha probado su efecto sobre la adsorción asistida de CO₂ mediante nanofluidización.

Es importante resaltar que trabajos previos han mostrado que la capacidad de adsorción de CO₂ por un óxido metálico se ve notablemente incrementada en un ambiente de alta humedad relativa (Colombo y Mills 1966). Por ello sería deseable que las nanopartículas tengan una naturaleza hidrófila y, además, el gas sea previamente humedecido. Es de esperar entonces que la condensación del vapor de agua en la superficie de las nanopartículas de lugar la formación de puentes líquidos entre ellas (Schubert 1984). Ello provocaría un notable incremento de la fuerza de cohesión entre aglomerados de partículas que induciría una mayor agregación y que por tanto perjudicaría, aún en mayor medida, la efectividad del proceso de fluidización sobre la adsorción de CO₂ en presencia de vapor de agua. Existe, sin embargo, un método mediante el cual se logra homogeneizar la fluidización de granos gruesos no cohesivos (tamaño mayor de 100 micras) e hidrófilos con gas humedecido consistente en la aplicación de un campo eléctrico estático (Johnson y Melcher 1975). La polarización eléctrica inducida por un campo eléctrico estático sobre los granos húmedos provoca la formación de cadenas. Estas cadenas contribuyen igualmente a desestabilizar la formación de canales y burbujas. La aplicación directa de esta técnica a la fluidización de nanopartículas hidrófilas altamente cohesivas con gases humedecidos no tiene una efectividad probada.

Es necesaria la aplicación de nuevos procedimientos que den lugar a la homogeneización de la fluidización de nanopartículas de óxidos metálicos en presencia de humedad. Estos procedimientos tendrían como consecuencia un incremento del área de la superficie efectiva de contacto entre el óxido metálico y el CO₂ y por tanto una optimización del proceso de adsorción de CO₂.

Descripción de la invención

La fluidización de nanopartículas de óxidos metálicos orientada a la adsorción de CO₂ ha de realizarse primordialmente con gas previamente humedecido con el objetivo de incrementar la capacidad de adsorción de CO₂ por parte del óxido metálico. La condensación del vapor de agua sobre la superficie de las partículas da lugar a la formación de puentes líquidos entre las partículas, lo cual incrementa aún más la cohesión del material y consecuentemente produce una mayor agregación y estabilización de canales y burbujas de gas que impiden un contacto óptimo entre el gas y la superficie de las nanopartículas. Es pues necesaria la aplicación de un nuevo procedimiento dirigido a la destrucción de tales agregados y desestabilización de canales y burbujas de gas que favorezca el contacto entre la superficie de las nanopartículas y el gas al objeto de incrementar el área superficial específica efectiva del lecho de nanopartículas.

El objeto de la presente invención es estimular la adsorción de CO₂ por nanopartículas de óxidos metálicos en un lecho fluido. Este procedimiento es aplicable a la reducción de emisiones de CO₂ derivada de la combustión de combustibles fósiles. Si bien las nanopartículas ofrecen en teoría una relevante capacidad de adsorción, el área superficial de contacto efectiva con el gas en el lecho fluido es reducida debido a la formación de aglomerados de nanopartículas que son prácticamente impermeables al flujo de gas, así como a la formación de canales y burbujas de gas. El procedimiento propuesto está dirigido a homogeneizar el proceso de fluidización mediante la aplicación combinada de agitación mecánica y un campo eléctrico. De esta manera se prevé incrementar el área de contacto efectiva entre las fases gaseosa y sólida en el lecho fluido, lo cual redundará en una mayor capacidad de adsorción de CO₂. El procedimiento objeto de la presente invención consiste en asistir la fluidización con gas previamente humidificado, y que contiene una cantidad determinada de CO₂, de un lecho de nanopartículas de óxido metálico. Dicha fluidización es asistida por un método mecánico como por ejemplo la aplicación de vibraciones, en combinación con la aplicación de un campo electrostático que favorezca la formación de cadenas y desestabilice la formación de canales y burbujas de gas. Este procedimiento está orientado a incrementar la superficie de contacto entre las fases sólida y gaseosa y por tanto la efectividad de la adsorción de CO₂.

La presente invención consiste en hacer pasar un flujo de gas con una concentración determinada de CO₂ a través de un lecho de polvo dispuesto sobre una placa porosa en una cámara de fluidización, comprendiendo el lecho de polvo al menos un polvo seleccionado entre polvos ultrafinos que comprenden partículas primarias con un tamaño típico entre 1 y 100 nm (nanopartículas); y simultáneamente someter el lecho de polvo a un tratamiento de agitación para reducir el efecto de la cohesión entre dichas partículas caracterizado porque el tratamiento de agitación comprende aplicar sobre dicho lecho al menos vibración en combinación con la aplicación de un campo eléctrico por medios externos. La principal característica de las partículas primarias a usar en este procedimiento es que se encuentren estén compuestas por óxidos metálicos como, por ejemplo, CaO, ZnO, MgO, MnO₂, NiO, CuO, PbO, Ag₂O, etc., que poseen una probada capacidad de adsorción de CO₂. En este procedimiento el gas con una cantidad determinada de CO₂ es previamente humidificado al objeto de incrementar la capacidad de adsorción de CO₂ por parte de la superficie de las nanopartículas.

Descripción de las figuras

Figura 1.- Esquema general de una instalación para la adsorción de CO₂ por nanopartículas de óxidos metálicos en base a un procedimiento de fluidización asistida por la combinación de la aplicación de un método de agitación del lecho de nanopartículas con un la aplicación de un campo eléctrico.

1. Fuente de gas comprimido con una concentración indeterminada de CO₂
2. Controlador del flujo de gas
3. Humidificador
4. Flujo de gas controlado
5. Placa sólida de material poroso que distribuye el flujo de gas hacia el lecho de nanopartículas.
6. Lecho de nanopartículas adsorbentes de CO₂
7. Fuente de generación de un campo eléctrico
8. Electrodo
9. Campo eléctrico que actúa sobre el lecho de nanopartículas
10. Celda o cámara de fluidización en la que se aloja el lecho de nanopartículas
11. Dispositivo generador de vibraciones
12. Analizadores de CO₂
13. Analizadores de humedad

Modo de realización de la invención

Una posible realización de la presente invención se encuentra esquematizada en la figura 1. El flujo de gas comprimido, con una concentración determinada de CO₂, es controlado mediante un controlador de flujo másico. Este flujo de gas controlado es humidificado usando un humidificador.

Posteriormente, se analiza su concentración de CO₂ y humedad relativa mediante analizadores de CO₂ y humedad relativa. Este flujo de gas controlado es distribuido a través del lecho de nanopartículas emplazado en la celda o cámara de fluidización. En la base de la celda de fluidización se ajusta una placa porosa sólida que distribuye el gas al lecho de nanopartículas que reposa sobre ésta. Por medio de un vibrador el lecho de nanopartículas es fuertemente agitado. Mediante una fuente externa de campo eléctrico y dos electrodos paralelos emplazados verticalmente, el lecho de nanopartículas es sometido a un campo eléctrico. A la salida del gas, analizadores de CO₂ y de humedad relativa miden estos parámetros al objeto de evaluar la cantidad de CO₂ adsorbido durante el proceso.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento asistido de adsorción de CO₂ **caracterizado** porque consiste en hacer pasar un flujo de gas con una concentración determinada de CO₂ a través de un lecho de polvo dispuesto sobre una placa porosa en una cámara de fluidización, comprendiendo el lecho de polvo al menos un polvo seleccionado entre polvos ultrafinos que comprenden partículas primarias con un tamaño típico entre 1 y 100 nm; y, simultáneamente someter el lecho de polvo a un tratamiento de agitación en combinación con un campo eléctrico para reducir el efecto de la cohesión entre dichas partículas y desestabilizar la formación de canales y burbujas.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las partículas primarias están formadas por óxidos metálicos.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el flujo de gas es previamente humidificado con agua.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tratamiento de agitación comprende aplicar sobre el lecho de polvo al menos vibración.

20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el campo eléctrico aplicado es estático, pulsado y/o alterno.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIGURAS

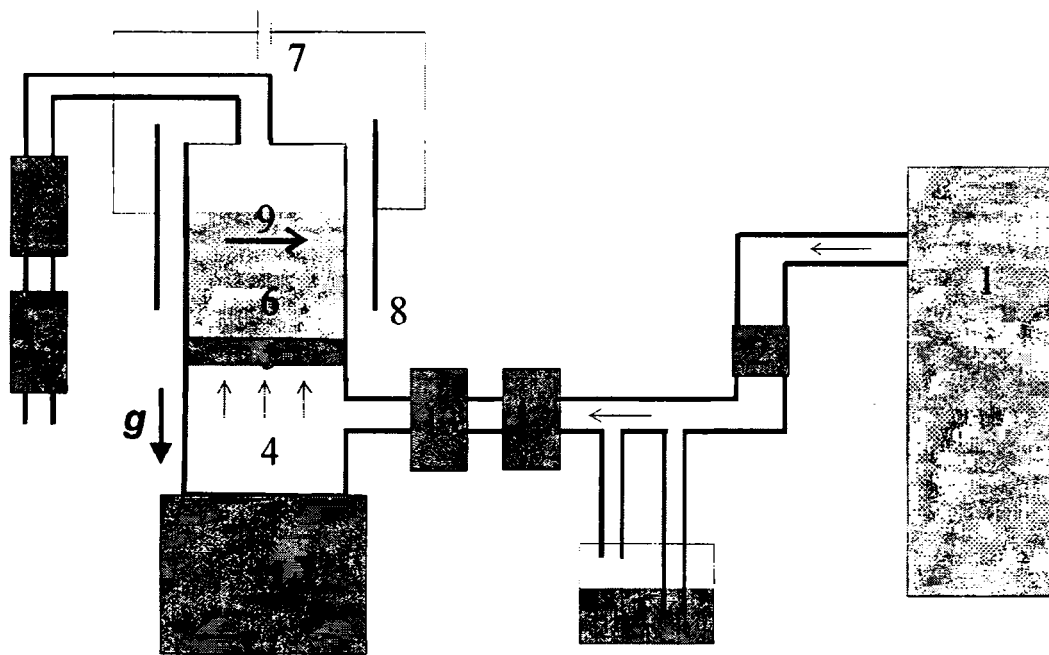


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 347 629

② Nº de solicitud: 200901132

③ Fecha de presentación de la solicitud: 30.04.2009

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	QUINTANILLA, M.A.S. et al. "Nanofluidization as affected by vibration and electrostatic fields" Chemical Engineering Science, 19.08.2008, Volumen 63 Páginas 5559-5569, apartados 1,2 y 5.	1-5
A	EP 1234947 A2 (INTEVEP SA) 28.08.2002, párrafos 9-11,15-18,30; figura 3.	1-5
A	ABANADES, J.C. et al. "Capture of CO2 from combustión gases in a fluidized bed of CaO" AIChE Journal, Julio de 2004, Volumen 50 Páginas 1614-1622, páginas 1615-1616.	1-5
A	YONGWON SEO et al. "Effects of water vapor pretreatment time and reaction temperature on CO2 capture characteristics of a sodium-based solid sorbent in a bubbling fluidized-bed reactor" Chemosphere, 29.06.2007, Volumen 69 Páginas 712-718, apartados 1,3 y 4.	1-5
A	US 2006086834 A1 (PFEFFER ROBERT et al.) 27.04.2006, figura 1; párrafos 20-29.	1-5
A	MAYANK KASHYAP et al. "Effect of electric field on the hydrodynamics of fluidized nanoparticles" Powder Technology, 02.02.2008, Volumen 183 Páginas 441-453, figura 9, apartados 1 y 10.	1-5
A	F. KLEIJN VAN WILLIGEN et al. "Bubble size reduction in electric-field-enhanced fluidized beds" Journal of Electrostatics, 30.03.2005, Volumen 63 Páginas 943-948, apartados 1, 3 y 4.	1-5
A	US 2006148642 A1 (RYU CHONG-KUL et al.) 06.07.2006, párrafos 3,5-6,12,19,22.	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

04.10.2010

Examinador

A. Urrecha Espluga

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/12 (2006.01)

B01J 8/40 (2006.01)

B01J 8/42 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.10.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SÍ
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Chemical Engineering Science, Volumen 63 Páginas 5559-5569	19-08-2008
D02	EP 1234947 A2	28-08-2002
D03	AIChE Journal, Volumen 50 Páginas 1614-1622	Julio 2004
D04	Chemosphere, Volumen 69 Páginas 712-718	29-06-2007

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de adsorción de CO₂ que consiste en hacer pasar un flujo de gas con CO₂ a través de un lecho fluidizado de polvos ultrafinos (1-100 nm) y, simultáneamente, someter el lecho fluidizado de polvo a un tratamiento de agitación en combinación con un campo eléctrico.

El documento D01 divulga un lecho fluidizado de polvos ultrafinos (12 nm), en el que para mejorar la fluidización se somete el lecho fluidizado de polvo a un tratamiento de agitación en combinación con un campo eléctrico (apartados 1,2 y 5).

El documento D02 divulga un procedimiento de adsorción de CO₂ en el que se hace pasar un flujo de gas con CO₂ a través de un lecho empaquetado de nanopartículas de óxidos metálicos (1-100 nm), (párrafos 9-11, 15-18, 30, figura 3).

El documento D03 divulga un adsorción de CO₂ en el que se hace pasar un flujo de gas que contiene CO₂ a través de un lecho fluidizado de óxido de calcio (650-1675 m).

El documento D04 divulga un procedimiento de de adsorción de CO₂ que consiste en hacer pasar un flujo de gas previamente humidificado con agua a través de un lecho fluidizado burbujeante (apartados 1, 2.1 y 2.2).

Ninguno de los documentos citados, ni ninguna combinación relevante de los mismos, divulga un procedimiento de adsorción de CO₂ que consiste en hacer pasar un flujo de gas con CO₂, previamente humidificado, a través de un lecho fluidizado de nanopartículas de óxidos metálicos (1-100 nm) en el que el lecho fluidizado está sometido a agitación en combinación con un campo eléctrico.

En consecuencia, el objeto técnico de las reivindicaciones 1-5 es nuevo y se considera que implica actividad inventiva (Artículos 6 y 8 de la Ley 11/1986).