(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
28 de julio de 2011 (28.07.2011)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/089290 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B01D 53/62 (2006.01) *C01F 11/18* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2011/000010

(22) Fecha de presentación internacional:
19 de enero de 2011 (19.01.2011)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201000062 19 de enero de 2010 (19.01.2010) ES

(71) Solicitantes *(para todos los Estados designados salvo US)*: **UNIVERSIDAD DE SEVILLA** [ES/ES]; OTRI-Universidad de Sevilla, Pabellón de Brasil Paseo de las Delicias, s/n, 41012 Sevilla (ES). **UNIVERSIDAD DE CÁDIZ** [ES/ES]; OTRI-Universidad de cádiz, c/ Benito Pérez Galdos, s/n, 11002 Cadiz (ES). **CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS** [ES/ES]; Vicepresidencia Adjunta, Transferencia Conocimiento, C/ Serrano, 142, 28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*: **ESQUIVIAS FEDRIANI, Luis** [ES/ES]; Dpto. Física de la Materia Condensada, Facultad de Fisica Avda. Reina Mercedes, s/n, 41012 Sevilla (ES). **SANTOS SÁNCHEZ, Alberto** [ES/ES]; Dpto. Física de la Materia Condensada, Facultad de Fisica Avda. Reina Mercedes, s/n, 41012 Sevilla (ES). **MORALES FLÓREZ, Victor** [ES/ES]; Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, C/Américo Vespucio, 49, 41092 Sevilla (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

(54) **Title**: ELIMINATION OF CARBON DIOXIDE AND OTHER ATMOSPHERIC GASES BY MEANS OF CALCIUM RICH INDUSTRIAL WASTE

(54) **Título** : ELIMINACIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO Y OTROS GASES ATMOSFÉRICOS MEDIANTE RESIDUOS INDUSTRIALES RICOS EN CALCIO

(57) **Abstract**: The present invention relates to the use of an aqueous suspension comprising calcium in a proportion exceeding 15% by weight, the solid phase of such aqueous suspension being preferably portlandite proceeding from chemical industry waste, for the elimination of CO_2 and other greenhouse effect gases. The present invention moreover relates to a procedure of elimination of said gases under conditions of ambient pressure and temperatures, through both induced and environmental carbonatation.

(57) **Resumen**: La presente invención se refiere a un uso de una suspensión acuosa que comprende calcio en una proporción mayor al 15% en peso, siendo la fase sólida de la suspensión acuosa preferiblemente portlandita procedente de residuos de la industria química, para la eliminación de CO_2 y otros gases de efecto invernadero. La presente invención también se refiere a un procedimiento de eliminación de dichos gases en condiciones de presión y temperaturas ambientales, tanto por carbonatación inducida como ambiental

WO 2011/089290 A1

ELIMINACIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO Y OTROS GASES ATMOSFÉRICOS MEDIANTE RESIDUOS INDUSTRIALES RICOS EN CALCIO

La presente invención se refiere a un uso de una suspensión acuosa que comprende calcio en una proporción mayor al 15% en peso, siendo la fase sólida de la suspensión acuosa preferiblemente portlandita procedente de residuos de la industria química, para la eliminación de CO_2 y otros gases de efecto invernadero. La presente invención también se refiere a un procedimiento de eliminación de dichos gases en condiciones de presión y temperaturas ambientales.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Una de las tecnologías más prometedoras en la captura y almacenamiento del dióxido de carbono (CO_2) es la relacionada con la fijación de dicho gas en forma de carbonatos inorgánicos insolubles. Esa fijación se consigue mediante una reacción química, conocida como carbonatación mineral. En las reacciones de carbonatación, el CO_2 reacciona con materiales que tienen óxidos metálicos (típicamente de metales alcalino-térreos) en su composición, formando así el correspondiente carbonato como subproducto. Sin embargo, estas reacciones son muy lentas cuando transcurren en ambientes naturales, de tal manera que los estudios que implementan actualmente dichas reacciones requieren la adición de una energía intensiva (de activación), para conseguir que los minerales sean más reactivos.

Dentro de la tecnología de la carbonatación mineral, ciertos trabajos se proponen como estudios para una eliminación de CO_2 a escala masiva. Entre ellos destaca "C. Y. Tai, W. R. Chen y S. H. Shih. *AIChE J.*, 52:292 (2005)". Posteriormente, se han realizado estudios comparativos analizando diferentes tipos de muestras y condiciones experimentales obteniéndose, de cara a su aplicación de eliminación masiva, unos resultados más esperanzadores.

El estudio que se presenta se enmarca dentro del conjunto de técnicas de eliminación de CO_2 mediante la utilización de minerales ricos en calcio procedentes de residuos industriales o residuos sólidos urbanos (G. Montes-Hernández, R. Pérez-López, F. Renard, J.M. Nieto, L. Charlet. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1347-1354, 2009).

Desde hace más de una década se viene planteando la posibilidad de reducir el nivel de CO_2 en la atmósfera mediante la reacción del CO_2 disperso en la atmósfera con diversos minerales, como medida complementaria y alternativa al secuestro de CO_2. Esta línea de trabajo fue desarrollada por Lackner et al. (Klaus S. Lackner, Patrick Grimes y Hans-J. Ziock. *2nd U.S.-China Symposium on CO2 Emissions Control Science & Technology* May 28th-30th, 2008) a nivel teórico, quienes compararon las tecnologías de las energías renovables (aerogeneradores o placas fotovoltaicas) con una tecnología conjunta de plantas de generación de energía basadas en combustibles fósiles junto con sumideros minerales de CO_2 atmosférico. Sus cálculos económicos y energéticos demostraron que era más interesante desde el punto de vista de la reducción del CO_2 del medio ambiente esta segunda opción. Es decir, el dióxido de carbono puede ser emitido al aire, donde el viento lo dispersa inmediatamente por encima de ciudades y fronteras, y se pueden disponer sumideros de CO_2, donde este gas reacciona con un absorbente, fijándolo químicamente. Para este fin, Lackner propuso diversos absorbentes como los hidróxidos cálcico, sódico o de magnesio.

En términos más prácticos, el Dr. Stolaroff (Joshua K. Stolaroff, David W. Keith and Gregory V. Lowry. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2728-2735, 2008) desarrolló un prototipo de "columna de secuestro de CO_2 ambiental" mediante un sistema de aspersión de una disolución de hidróxido sódico. Este trabajo supone una primera puesta en marcha de las tecnologías de eliminación del CO_2 ambiental como vía para la reducción del contenido de dióxido de carbono de la atmósfera. Su prototipo pulveriza una disolución concentrada de NaOH en la parte superior de una columna. El sodio contenido en las gotas reacciona con el CO_2 del aire contenido en la columna de 5 m de alto, de manera que el aire que sale de la columna contiene menos CO_2 que el que entra. De este modo, se plantea un sistema de columnas para atacar el exceso de CO_2 de la atmósfera.

Últimamente se han desarrollado tecnologías para la reacción de minerales de calcio con el dióxido de carbono. Así por ejemplo, Eighmy et al. (en la solicitud de patente WO2005/086843) plantean un dispositivo experimental para carbonatar minerales ricos en calcio en una columna de carbonatación sobre la que bombea aire. Igualmente, Mueller et al. (en la solicitud de patente WO2008055326) proponen hacer circular aire contaminado de CO_2 con la ayuda de un compresor radial a través de dos tanques en serie, en donde fuerza la reacción con el óxido de calcio (CaO).

Por último, la utilización de los residuos industriales ricos en calcio para la eliminación de CO_2 mediante quimisorción ha sido planteada por Montes-Hernández et al. Ellos han realizado varios trabajos de investigación en el más reciente de "G. Montes-Hernández, R. Pérez-López, F. Renard, J.M. Nieto, L. Charlet. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1347-1354 (2009)", se han involucrando los residuos de la industria del papel o de la combustión del carbón. En el caso de la industria papelera, los residuos se componen de portlandita en un 55%. El desarrollo planteado en este trabajo consiste en atacar con CO_2 el residuo seco disperso en agua destilada, dentro de un reactor con temperatura controlada (fijada a 30 ºC y a 60 ºC), en el que se inyecta CO_2 a diversas presiones, desde 10 bar hasta 60 bar. Por otro lado, la técnica dirigida a los residuos de las centrales térmicas trata de aprovechar el calcio contenido en el residuo conocido como ceniza volante (*fly ash*). Este residuo está formado por partículas esféricas micrométricas, con un contenido en CaO del 4%. De nuevo, se plantean unas condiciones experimentales similares a las del trabajo anterior, es decir, de temperatura y presión controladas. El bajo contenido en CaO de las cenizas hace que el residuo de la industria papelera sea mucho más atractivo. Estos resultados se reflejaron en la solicitud de patente WO2009077358. La configuración experimental reivindicada implica la utilización de agua destilada como dispersante de los residuos sólidos, control de la temperatura (entre 30 ºC y 60 ºC) así como aumentar la presión del CO_2 en el reactor entre los 10 bar y los 40 bar.

En la actualidad, a pesar de que la fijación mineral es la manera más estable de eliminar CO_2 de la atmósfera de manera permanente, la tecnología de secuestro de dióxido de carbono mediante la captación mineral ha sido bastante discutida por las dificultades que presentaba el proceso, tales como tiempos muy lentos de reacción (alrededor de años), o la baja eficiencia de la técnica. Para subsanar estos problemas, hasta ahora se habían planteado condiciones experimentales que conllevan altos consumos de energía en el proceso de eliminación del CO_2.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención resuelve los problemas planteados en el estado de la técnica simplificando todo el proceso a una etapa única y además supone reutilización de residuos industriales acuosos.

Asimismo, la presente invención proporciona el uso de una suspensión acuosa que comprende un residuo con alto contenido en calcio en forma de portlandita, como el generado en la industria del acetileno, para la eliminación de un gas que comprende dióxido de carbono, y su procedimiento de eliminación de dicho gas en unas condiciones de temperatura y presión ambientales.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un uso de una suspensión acuosa con un porcentaje en peso de calcio superior al 15%, para eliminación de un gas que comprende dióxido de carbono.

El porcentaje en peso del calcio presente en la fase sólida de la suspensión acuosa es mayor del 50%, como el porcentaje de fase sólida en el líquido es mayor del 33%, indica que el contenido de calcio en el conjunto de la suspensión acuosa es preferiblemente mayor al 17%.

En una realización preferida la suspensión acuosa es un subproducto de la producción del acetileno. En una realización más preferida dicho subproducto comprende portlandita como componente con alto contenido en calcio.

La presente invención trata de aprovechar la capacidad de reacción de estos residuos con el propósito principal de reducir el impacto medioambiental de las emisiones de dióxido de carbono, tanto aquel que

se produce en la producción de acetileno como el CO_2 ya emitido y que forma parte de la atmósfera. También se puede aplicar a cualquier industria química cuyos residuos o subproductos tengan un alto contenido en calcio.

En la presente invención se describen dos alternativas no excluyentes entre sí:

a) Carbonatación inducida: fijación del CO_2 y otros gases de efecto invernadero con el calcio presente en la suspensión acuosa. Consiste en depositar estos residuos en un reactor a través del cual se harían circular los gases emitidos, hasta la eliminación total del CO_2.

b) Carbonatación ambiental: El objetivo es provocar la reacción del CO_2 de la atmósfera con la suspensión acuosa rica en calcio de los subproductos industriales. Se deposita dicha suspensión acuosa en reservorios someros, en una relación líquido/sólido predeterminada para garantizar la máxima carbonatación del Ca. Los reservorios son abiertos con una alta relación superficie/volumen adecuada para la optimización del proceso y para conseguir la carbonatación total del residuo.

Por "gases de efecto invernadero" en la presente invención se refiere a los gases responsables del efecto invernadero (mencionados por el panel internacional para el cambio climático, IPCC). En esta invención, fundamentalmente se refiere al dióxido de carbono, pero también, por ejemplo pero sin limitarse solo a ellos, al metano (CH_4), el monóxido de carbono (CO), los óxidos nitroso (NO_x) y sulfuroso (SO_x).

La carbonatación del calcio produce calcita. La cual puede dispensarse sin impacto nocivo alguno para el medioambiente o comercializarse.

Por "calcita" en la presente invención se refiere a uno de los polimorfos del carbonato cálcico $CaCO_3$.

Por lo que, un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de eliminación de corriente gaseosa que comprende dióxido de carbono mediante carbonatación inducida, con una suspensión

acuosa que comprende calcio en un porcentaje en peso superior al 15%, este calcio puede ser procedente de un subproducto rico en calcio, superior al 50% en peso de la fase sólida.

La carbonatación inducida preferiblemente se lleva a cabo mediante el contacto forzado de la suspensión acuosa con la corriente de gas que comprende el gas de dióxido de carbono.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de eliminación de un gas que comprende dióxido de carbono mediante carbonatación ambiental, con una suspensión acuosa que comprende un subproducto rico en calcio, siendo el porcentaje en calcio de la suspensión acuosa superior al 15% en peso. Al igual que en la carbonatación inducida el calcio proviene de un subproducto (fase sólida) con un porcentaje en calcio superior del 50% en peso.

La carbonatación ambiental se produce preferiblemente mediante el contacto de la suspensión acuosa en un reservorio con el gas contenido en la atmósfera. Más preferiblemente dicho reservorio puede estar abierto, aún más preferiblemente el reservorio está en agitación continua.

En una realización preferida la suspensión acuosa empleada tanto en la carbonatación inducida como en la carbonatación ambiental, es un subproducto de la industria del acetileno.

La relación superficie/volumen del reservorio somero debe de ser superior a 0,1 cm^{-1}.

Por "relación superficie/volumen" en la presente invención se refiere al cociente entre la superficie expuesta a la intemperie del material contenido en una balsa dada y el volumen ocupado por dicho material.

Por "relación sólido/líquido" en la presente invención se refiere al cociente entre la cantidad de masa sólida presente en un residuo húmedo dado, y la masa de líquido, típicamente agua (pero no exclusivamente), en el que esta masa sólida se encuentra.

El subproducto con alto contenido en calcio usado en ambos procedimientos es preferiblemente portlandita. Y dicho subproducto es más preferiblemente un subproducto de la producción de acetileno.

La relación entre el volumen de la suspensión acuosa y el flujo de gas preferiblemente está entre 0,01 s y 1 s.

Los procedimientos descritos anteriormente se llevan a cabo a presión y temperatura ambientales de forma de que en ningún caso suponga un gasto energético adicional, luego el intervalo de temperatura está preferiblemente entre 15 y 50ºC y más preferiblemente entre 15ºC y 35 ºC. La presión se encuentra preferiblemente en el intervalo entre 0,5 y 2 bares, siendo este intervalo de presión más preferiblemente entre 0,9 bar y 1,6 bares.

El procedimiento de captura de CO_2 que se propone en la presente invención mediante la utilización de la suspensión acuosa con alto contenido en calcio, como los subproductos producidos en la industria del acetileno, supone una innovación en el terreno de la reducción de emisión de gases de efecto invernadero de la industria química. No se ha desarrollado hasta la actualidad un método de secuestro mineral de CO_2 en condiciones de presión y temperatura ambientales de un subproducto industrial. La principal ventaja que supone el empleo del procedimiento descrito en la presente invención, es una simplificación del proceso considerable, al no utilizar ningún procedimiento costoso desde el punto de vista energético o técnico, si no simplemente usar los residuos tal cual son generados. Es decir, en este procedimiento no serían necesarios tratamientos térmicos y tratamientos mecánicos significativos, por lo que la simplicidad técnica es considerable y el coste tanto económico como energético del proceso sería muy pequeño.

Actualmente no existe ningún procedimiento diseñado para tal efecto, por lo que a día de hoy estos residuos no son utilizados para la eliminación de gases de efecto invernadero. La industria de producción de acetileno genera gases (entre los que se encuentra CO_2), y una solución acuosa con alto contenido en calcio (hidróxido de calcio o portlandita, principalmente). Estos residuos en la actualidad son dispensados como deshechos.

El procedimiento definido como "carbonatación ambiental" tiene por objetivo provocar la reacción del CO_2 ambiental con el Ca presente en los residuos industriales. Es sabido que el mero contacto con el aire de soluciones saturadas o sobresaturadas de calcio provoca esta reacción de carbonatación con el CO_2 ambiental pero esta exposición al aire habitualmente crea una película exterior de calcita en los granos de portlandita, obteniendo finalmente sólo una pequeña parte del calcio carbonatado. En los ejemplos descritos en la presente invención, la carbonatación de los residuos se realiza durante el propio secado de los residuos en contacto con la atmósfera, de manera que las condiciones de secado así como la configuración geométrica del residuo provoca la carbonatación total del calcio presente. El objeto de esta invención es controlar los parámetros del proceso para que la cinética de las reacciones que ocurren en el sistema sean lo más favorables para la carbonatación de la portlandita del residuo.

En resumen, en uno y otro caso se trata de utilizar los residuos gaseosos, líquidos y sólidos como reactivos para producir calcita (carbonato de calcio), lo que supone un valor añadido al producto de la carbonatación.

Los dos procedimientos que se plantean en la presente invención, suponen la reacción de estos residuos industriales con el CO_2 presente en el medioambiente (carbonatación ambiental) y con el CO_2 generado en ciertos sectores industriales (carbonatación inducida). En ambos caminos propuestos en esta invención (carbonatación ambiental y carbonatación inducida) se plantea la utilización del residuo industrial de la industria del acetileno tal y como es producido y en condiciones ambientales (en comparación con la utilización de agua destilada y las condiciones de presión y temperatura controladas, conocidas en el estado de la técnica). Esto supone un salto cualitativo en cuanto a la sencillez técnica del procedimiento, lo que supone tener muchas más garantías de poder ser desarrollado a escala industrial.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los

siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Diagrama de rayos-X de la muestra original. El patrón corresponde con la portlandita.

Figura 2.- Diagrama de rayos-X de la muestra tras el experimento de carbonatación inducida del ejemplo 1. El patrón corresponde con la calcita.

Figura 3.- Análisis de termogravimetría de la muestra tras el experimento de carbonatación inducida del ejemplo 1. No se aprecia caída alguna de peso por deshidroxilación de la portlandita, y sólo aparece la degradación de la calcita alrededor de 700ºC.

Figura 4.- Análisis de termogravimetría de una muestra tras cinco días de carbonatación ambiental.

Figura 5.- Diagrama de rayos-X de la muestra tras una semana de carbonatación ambiental. El patrón corresponde con la calcita.

Figura 6.- Análisis de termogravimetría de una muestra tras una semana de carbonatación ambiental.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad de residuos ricos en calcio para la eliminación de CO_2 y de otros gases de efecto invernadero.

A partir del residuo de la industria del acetileno.

En la industria del acetileno se generan residuos ricos en calcio que, fundamentalmente están compuestos por una suspensión de portlandita ($Ca(OH)_2$, densidad = 2,23g/cm^3) (Figura 1) en agua que contiene una pequeña cantidad de sílice (<2,3% en peso) y algunas impurezas como Al (<1%), S (<0,7%), Fe , Mn, o Sr (<0,1%). Por otro lado, el agua en

equilibrio con el residuo sólido contiene una cantidad de calcio [Ca]=1,393 g/l. Este líquido presenta un pH = 12,1. La fracción del sólido en el residuo húmedo es del 33% en peso, lo que implica que el residuo tiene una densidad neta del 1,22 g/cm^3.

Se obtuvo una carbonatación prácticamente completa del residuo. Los análisis de difracción de rayos X, así como experimentos de termogravimetría demostraron la desaparición total de la portlandita y la aparición de la calcita.

Ejemplo 1

Carbonatación inducida

El objeto de la carbonatación inducida es la reducción o eventual eliminación del CO_2 y otros gases de efecto invernadero que se emiten por la industria química en general, y en concreto la industria del acetileno. Para ello, se ha utilizado un flujo de 150 cm^3/s CO_2 durante 5 minutos en un reactor donde se encontraban dispersos 25 ml del residuo acuoso rico en calcio. Allí, el burbujeo de los gases provoca la reacción del CO_2 disuelto en el agua con el calcio, dando lugar a calcita. Finalmente, la muestra se deja secar en condiciones atmosféricas.

En esta materialización se trabajó con 10,17 g netos de portlandita en la solución acuosa (despreciando las impurezas). Los análisis de rayos-X (Figura 2) y de termogravimetría (Figura 3) confirman que durante este proceso de ataque, prácticamente el 100% de la portlandita se ha carbonatado, capturando por lo tanto 6,05 g de CO_2.

En una extrapolación a escala industrial, si se consideran 100 m^3 de residuo, en los que dos tercios del volumen corresponden al agua en equilibrio con la portlandita, la cantidad de portlandita presente sería de unas 40 toneladas. **Por tanto, en este proceso se fijarían 24 toneladas de CO_2.**

Ejemplo 2

Carbonatación ambiental

Partiendo de un residuo de la industria del acetileno de igual composición al citado anteriormente, se realiza la carbonatación ambiental con una muestra de residuo de 10 cm^3 con una relación sólido/líquido del 33%, y esparcidos a lo largo y ancho de un recipiente de base 10 cm^2 dejando la muestra dispersa con 1 cm de altura, lo que determina una relación superficie/volumen de 1 cm^{-1}. En esta materialización, la cantidad total de muestra fue de 12,2 g, y la portlandita presente en la muestra (despreciando las impurezas) fue de 4,07 g, siendo el resto líquido sobrenadante.

En esta primera materialización de la invención, el proceso de secado y su consecuente carbonatación ambiental duró unos 5 días. En este tiempo la masa de CO_2 capturada fue ligeramente superior al 28,1% del total de la muestra carbonatada, como se puede ver en el resultado del análisis termogravimétrico de la muestra seca (Figura 4). Si lo comparamos con el máximo teórico, que corresponde con una masa de CO_2 capturada del 44%, se comprueba que se ha alcanzado un grado de carbonatación del 64%. Esto se traduce en que en los 12,2 g de muestra original se han capturado 1,57 g de CO_2 en cinco días.

En una extrapolación de esta materialización a un volumen industrial de 100 m^3, dispersos en una geometría similar de relación superficie/volumen de 1 cm^{-1}, es decir, a lo largo y ancho de una hectárea (10.000 m^2), **la cantidad de dióxido de carbono que se podría secuestrar sería de unas 16 toneladas en un plazo menor de una semana.**

Ejemplo 3

Carbonatación ambiental

En otra materialización de la presente invención, los reservorios se rehumedecieron cada día, vertiendo sobre el residuo una pequeña cantidad de agua. Esto evitó la formación de una película inhibidora de carbonato, facilitando de este modo el acceso del CO_2 a todo el conjunto de la portlandita del residuo. Los experimentos de laboratorio demuestran una carbonatación prácticamente completa del residuo tras un procedimiento de carbonatación ambiental mediante esta segunda materialización. En concreto, 12,2 g de muestra se encuentran

parcialmente secos al cabo de 24h. Añadiendo unos pocos mililitros de agua cada 24h, al cabo de siete días la muestra se encuentró completamente carbonatada.

Los análisis de difracción de rayos X (Figura 5), así como experimentos de termogravimetría (Figura 6) demostró la desaparición total de la portlandita y la existencia exclusiva de la calcita. En este caso, la pérdida en peso correspondiente al desprendimiento de CO_2 por descomposición térmica de la calcita fue del 37% en vez del máximo teórico si la portlandita fuese pura y completamente seca. Considerando las impurezas presentes en la muestra, se correspondería con una carbonatación prácticamente completa. En esta materialización se han capturado 2,42 g de CO_2 en una semana. Una extrapolación a cantidades industriales análoga a la del ejemplo anterior, **la cantidad de dióxido de carbono que se podría secuestrar sería de unas 24 toneladas de dióxido de carbono en una semana**.

La utilización ocasional de dispositivos de agitación mecánica, impulsada en todo momento por energía de origen renovable, puede acelerar estos tiempos de carbonatación y reducirlos a 48h.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una suspensión acuosa con un porcentaje en peso de calcio superior al 15%, para la eliminación de un gas que comprende dióxido de carbono.
2. Uso de la suspensión acuosa según la reivindicación 1, donde dicha suspensión acuosa es un subproducto de la producción del acetileno.
3. Uso de una suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el subproducto comprende portlandita.
4. Uso de la suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el dióxido de carbono proviene de la propia producción del acetileno.
5. Procedimiento de eliminación de CO_2 de una corriente gaseosa que comprende dióxido de carbono mediante carbonatación inducida, con una suspensión acuosa que comprende calcio en un porcentaje de superior al 15% en peso.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde la carbonatación inducida se produce mediante el contacto forzado de la suspensión acuosa y la corriente del gas en condiciones de presión y temperatura ambientales.
7. Procedimiento de eliminación de un gas que comprende dióxido de carbono mediante carbonatación ambiental, con una suspensión acuosa que comprende calcio en un porcentaje en peso superior al 15%.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde la carbonatación ambiental se produce mediante el contacto de la suspensión acuosa en un reservorio con el gas contenido en la atmósfera.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde el reservorio es abierto.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde el reservorio esta en agitación.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde la relación de superficie/volumen de la suspensión acuosa es superior al 0,1 cm^{-1}.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, donde el subproducto rico en calcio es portlandita.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, donde la suspensión acuosa es un subproducto de la producción del acetileno.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 13, donde la relación entre el volumen de suspensión acuosa y el flujo de gas se encuentra entre 0,01 s y 1s.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 14, donde la carbonatación se realiza a temperaturas entre 5 y 50 ºC.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, donde el intervalo de temperatura es entre 15 y 35ºC.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 16, donde la carbonatación se realiza a presiones entre 0,5 y 2 bar.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, donde el intervalo de presión es entre 0,9 bar y 1,6 bar.

Figura 1

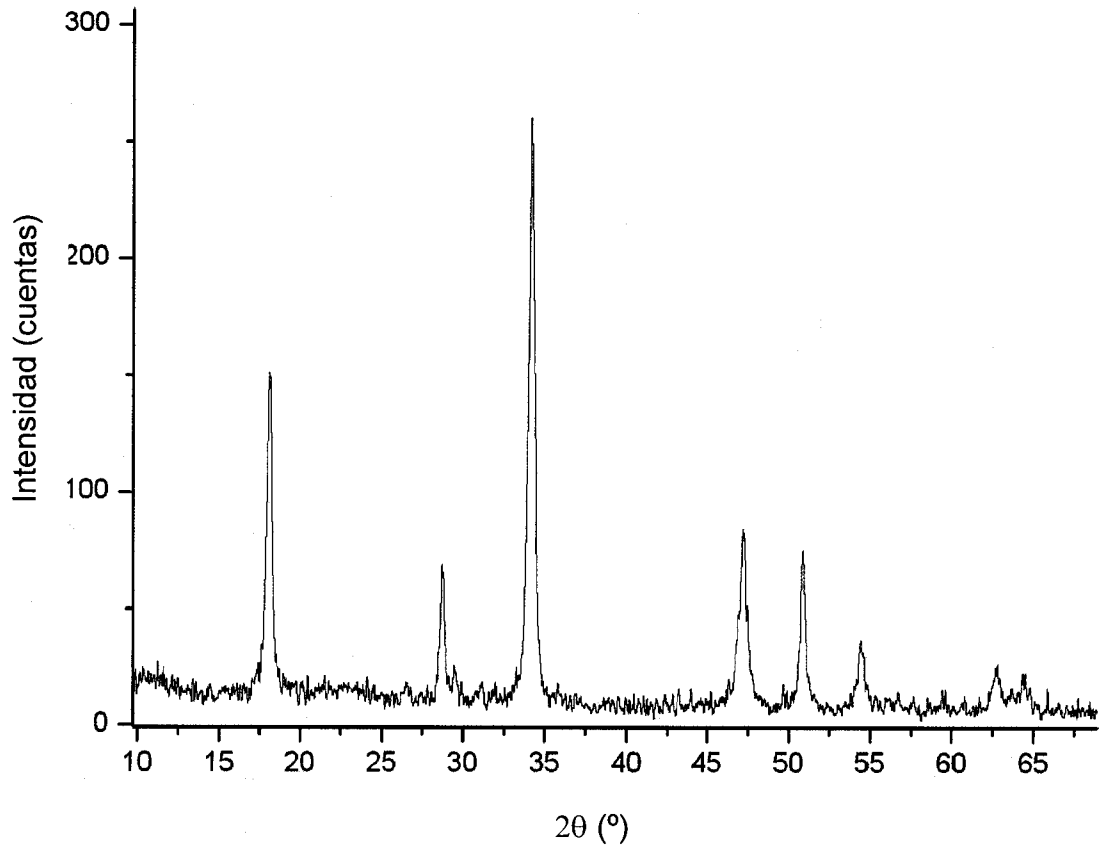


Figura 2

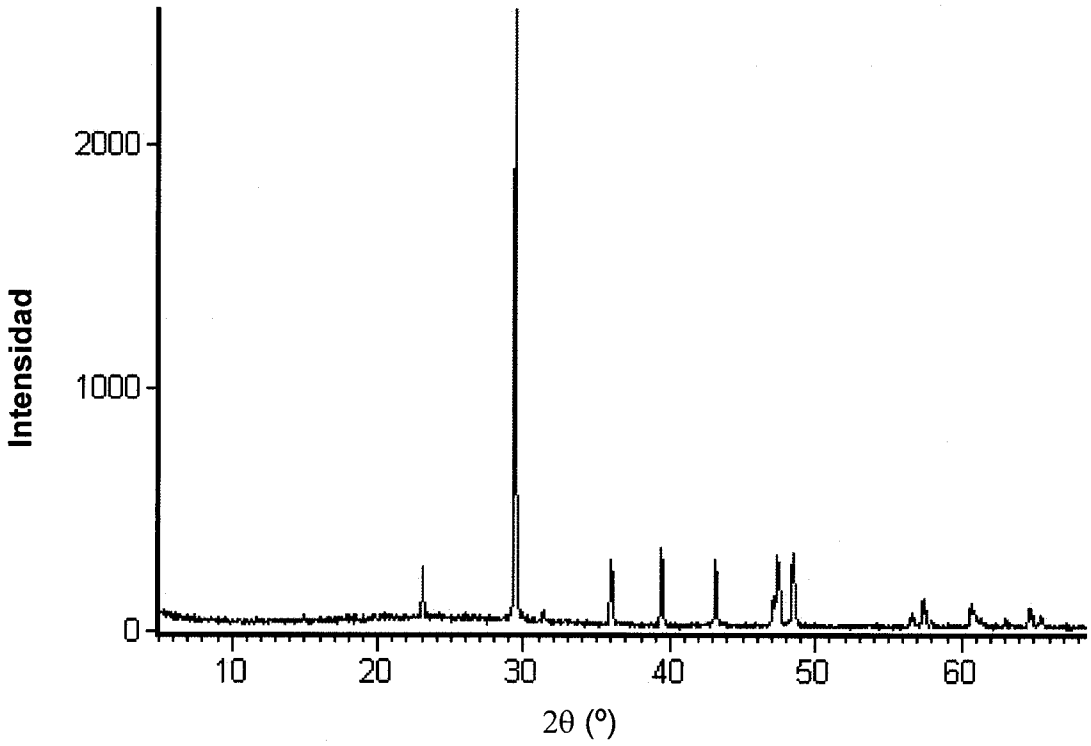


Figura 3

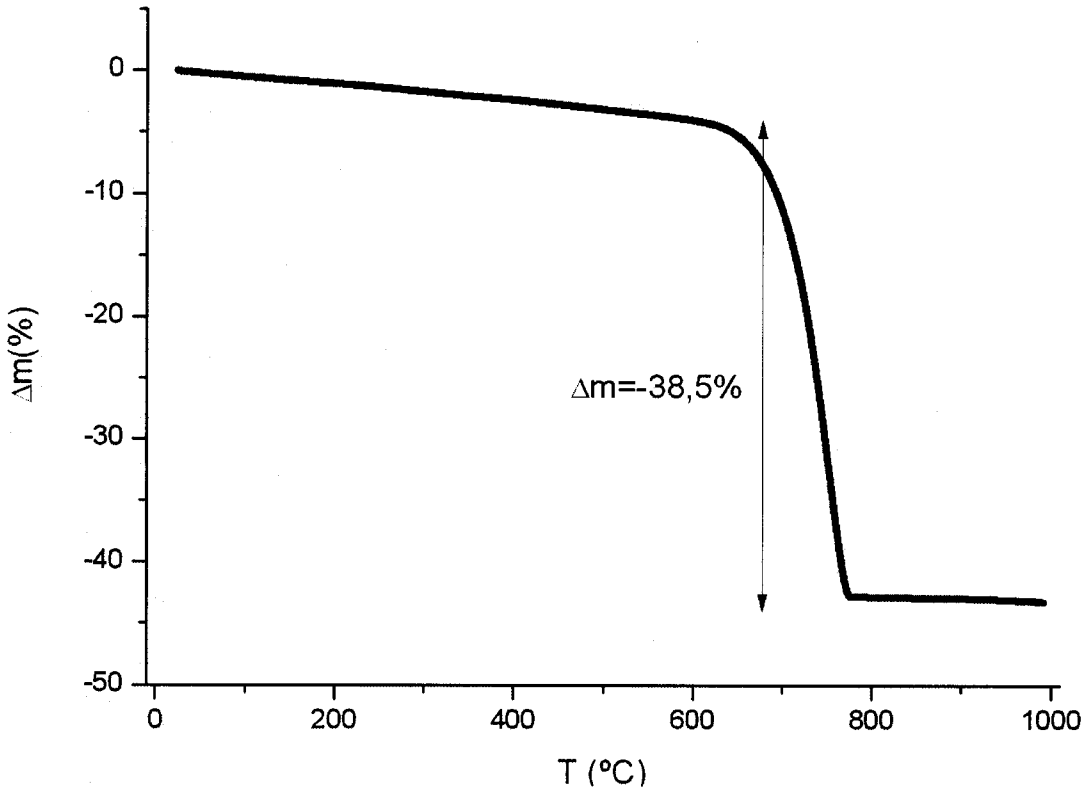


Figura 4

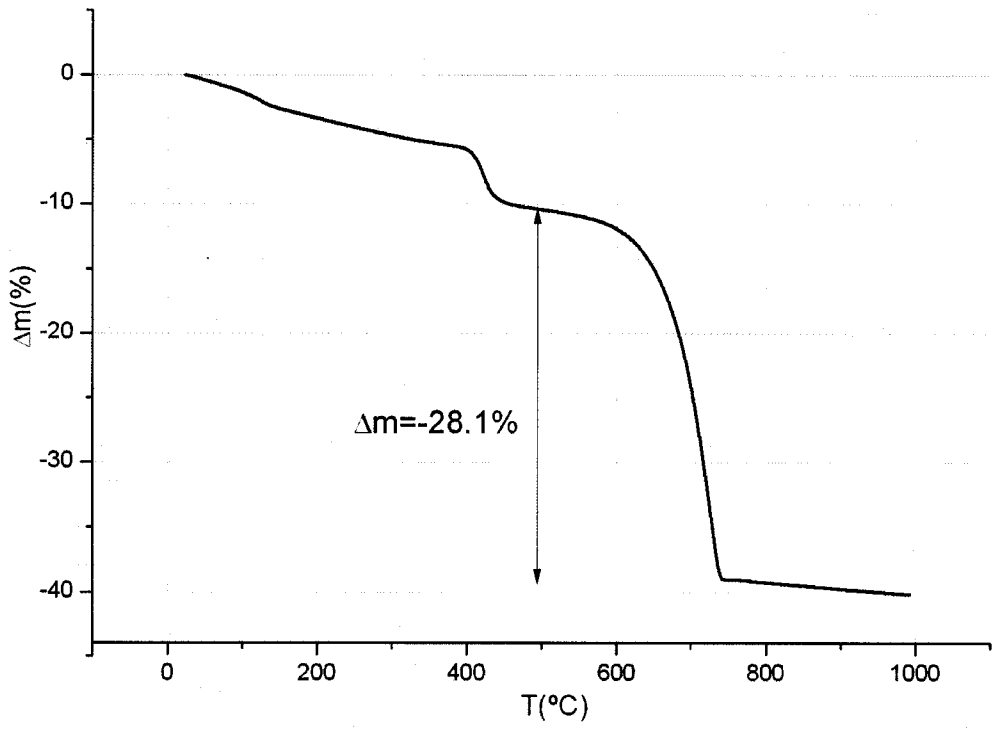


Figura 5

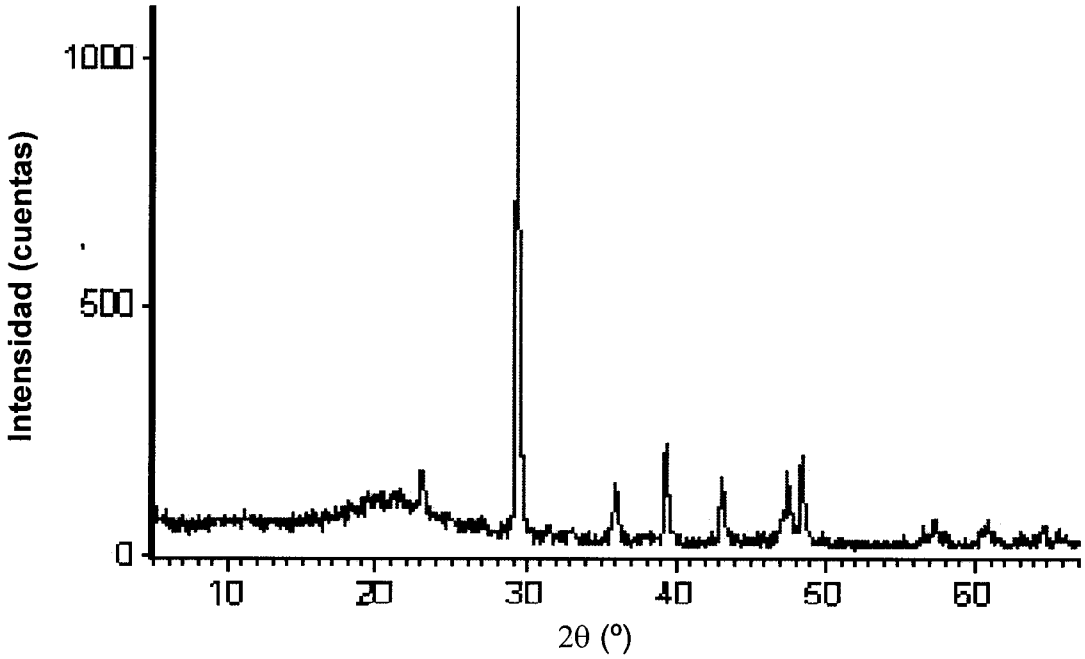
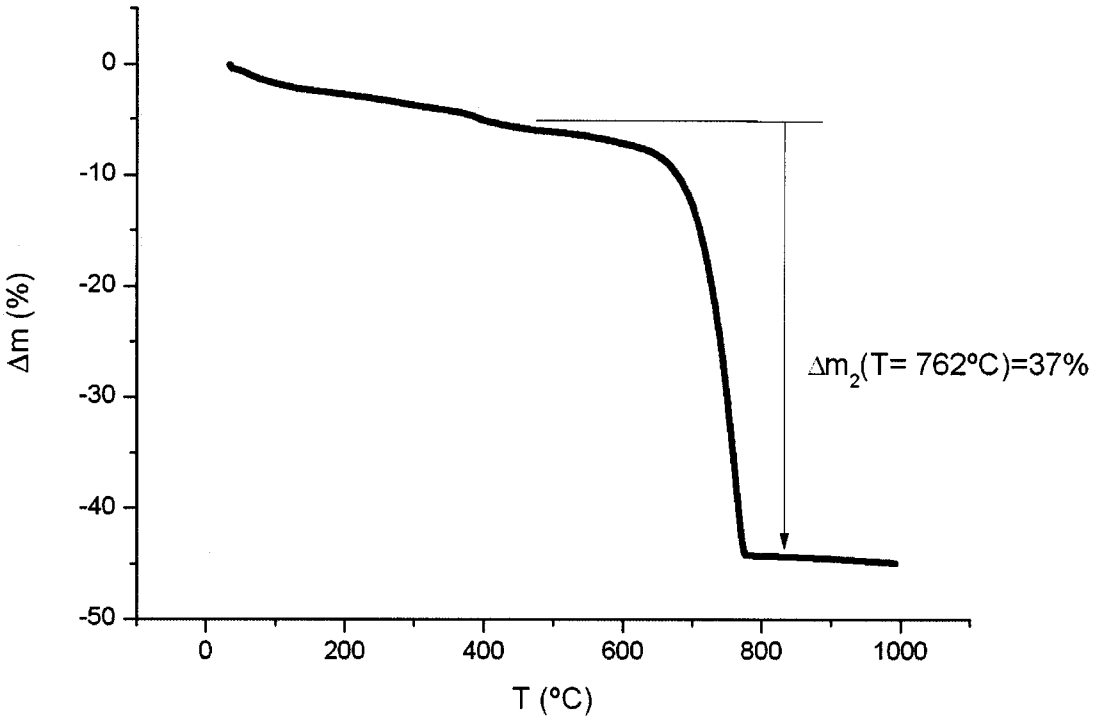


Figura 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2011/000010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/62 (2006.01)
C01F11/18 (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D, C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PÉREZ LÓPEZ et al. Carbonation of alkaline papermill waste to reduce CO2 greenhouse gas emissions into the atmosphere. Applied Geochemistry 2008, Vol. 23, pages 2292-2300, abstract.	1-4
X	EP 2070578 A1 (UNIV JOSEPH FOURIER) 17.06.2009, paragraphs[26],[32],[47-62].	1-4
A	US 2005238563 A1 (EIGHMY ET AL.) 27.10.2005, paragraphs[25 - 28].	1-18
A	HUIJGEN et al. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO" sequestration process. Chemical Engineering Science, 2006, Vol. 61, pages 4242-4251, abstract.	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01/06/2011	**(10/06/2011)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer A. Rua Aguete Telephone No. 91 3498518

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2011/000010

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007071633 A1 (SHELL INT RESEARCH) 28.06.2007, example 1.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2011/000010

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP2070578 A	17.06.2009	WO2009077358 A	25.06.2009
US2005238563 A	27.10.2005	WO2005086843 A	22.09.2005
		EP1723078 A	22.11.2006
WO2007071633 A	28.06.2007	EP1966092 AB	10.09.2008
		CN101331084 A	24.12.2008
		US2009010827 A	08.01.2009
		US7731921 B	08.06.2010
		RU2008129698 A	27.01.2010
		AT481356 T	15.10.2010

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2011/000010

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
B01D53/62 (2006.01)
C01F11/18 (2006.01)
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
B01D, C01F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	PÉREZ LÓPEZ et al. Carbonation of alkaline papermill waste to reduce CO2 greenhouse gas emissions into the atmosphere. Applied Geochemistry 2008, Vol. 23, páginas 2292-2300, resumen.	1-4
X	EP 2070578 A1 (UNIV JOSEPH FOURIER) 17.06.2009, párrafos[26],[32],[47-62].	1-4
A	US 2005238563 A1 (EIGHMY ET AL.) 27.10.2005, párrafos[25 - 28].	1-18
A	HUIJGEN et al. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO" sequestration process. Chemical Engineering Science, 2006, Vol. 61, páginas 4242-4251, resumen.	1-18

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.
"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
01/06/2011	**10 de junio de 2011 (10/06/2011)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado A. Rua Aguete Nº de teléfono 91 3498518

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2011/000010

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 2007071633 A1 (SHELL INT RESEARCH) 28.06.2007, ejemplo 1.	1-18

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2011/000010

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
EP2070578 A	17.06.2009	WO2009077358 A	25.06.2009
US2005238563 A	27.10.2005	WO2005086843 A	22.09.2005
		EP1723078 A	22.11.2006
WO2007071633 A	28.06.2007	EP1966092 AB	10.09.2008
		CN101331084 A	24.12.2008
		US2009010827 A	08.01.2009
		US7731921 B	08.06.2010
		RU2008129698 A	27.01.2010
		AT481356 T	15.10.2010