

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional

(43) Data de Publicação Internacional
02 de Julho de 2020 (02.07.2020)



(10) Número de Publicação Internacional
WO 2020/132728 A1

(51) Classificação Internacional de Patentes:
B01J 20/04 (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional:
PCT/BR2019/050553

(22) Data do Depósito Internacional:
19 de Dezembro de 2019 (19.12.2019)

(25) Língua de Depósito Internacional: Português

(26) Língua de Publicação: Português

(30) Dados Relativos à Prioridade:
BR 102018077336-4
27 de Dezembro de 2018 (27.12.2018) BR

(71) Requerentes: **PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS** [BR/BR]; Avenida República do Chile, 65, Centro, RJ, 20031-912 Rio de Janeiro (BR). **UNIVERSI-**

DADE FEDERAL DE MINAS GERAIS [BR/BR]; Av. Antônio Carlos, 6627 - Unidade Administrativa II - 2º andar- sala 2011 - Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte (BR). **FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE MINAS GERAIS - FAPEMIG** [BR/BR]; Avenida José Cândido da Silveira, nº 1500, Bairro Horto - Minas Gerais, 31035-536 Belo Horizonte (BR). **FCA FIAT CHRYSLER AUTOMOVEIS BRASIL LTDA** [BR/BR]; Avenida do Contorno, nº 3455, Bairro Paulo Camilo - MG, 32669900 Betim (BR).

(72) Inventores: **BELCHIOR, Jadson Cláudio**; Rua Pedro-
gão Pequeno, nº 55, apto. 301, Bairro Ouro Preto - MG,
31340-300 Belo Horizonte (BR). **VOGA PEREIRA, Gei-**
son; Rua Mário Filho, nº 221, Bairro Tupi A - MG,
31842-570 Belo Horizonte (BR). **DE CARVALHO PIN-**
TO, Plínio César; Rua Nair Silveiras de Andrade, nº 243,

(54) Title: CERAMIC MATERIAL FOR THE ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE, PRODUCTION PROCESS, PROCESSES FOR THE REGENERATION OF CARBON DIOXIDE AND OF THE CERAMIC MATERIAL, AND USES

(54) Título: MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO, PROCESSOS PARA REGENERAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO E DO MATERIAL CERÂMICO E USOS

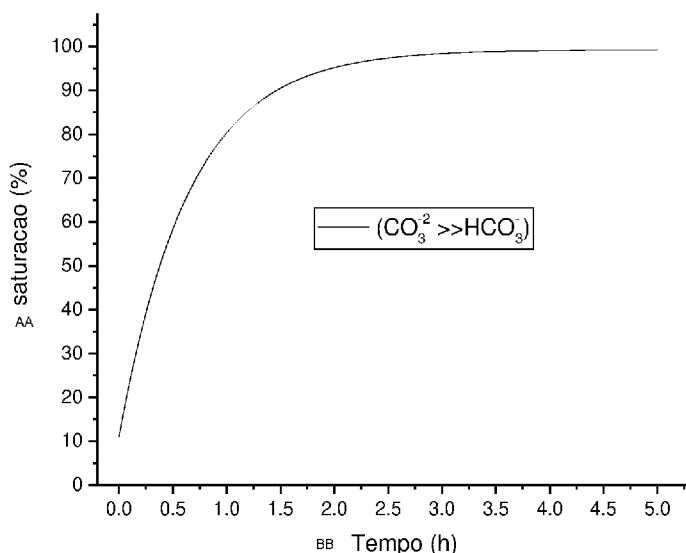


FIGURA 1

AA saturation (%)
BB Time (h)

(57) Abstract: The present invention describes a process for preparing ceramic materials for the absorption of acid gases, mainly carbon dioxide, in exhaust systems and/or present in closed environments. The ceramic materials are formed of a mixture of an alkaline carbonate and an alkaline earth metal oxide/hydroxide in combination with an agglomerating, but non-limiting, component. The alkaline carbonate comprises sodium or potassium carbonate, or a mixture thereof. The alkaline earth metal oxide/hydroxide can be formed of magnesium oxide or magnesium hydroxide, or calcium oxide and/or calcium hydroxide.

(Continua na página seguinte)



WO 2020/132728 A1

apto. 1, Bairro Lago do Cisnes - ES, 29936-714 São Mateus (BR). **MAIA DE ARAÚJO, Laura**; Rua Professor José Americano, nº 126, Bairro Fonte Grande - MG, 32013-520 Belo Horizonte (BR). **SCHIAVO REZENDE, Leonardo**; Rua Itapeva, nº 549, apto. 102, Bairro Concórdia - MG, 31110-670 Cidade: Belo Horizonte (BR). **CAFFARO VICENTINI, Pedro**; Avenida Horácio de Macedo, s/n, Bairro Ilha do Fundão - Prédio 10, sala dos técnicos - CENPES PDRGN/DPM - RJ, 21941-590 Rio de Janeiro (BR). **NEVES LOUREIRO, Luciana**; Avenida Horácio de Macedo, s/n, Bairro Ilha do Fundão - Ampliação, escritório 1, 2º andar - CENPES PDISO/AER - RJ, 21941-590 Rio de Janeiro (BR).

(74) **Mandatário: RODRIGUES SILVA, Francisco Carlos et al.**; Avenida Rio Branco 01, Sala 2011, Centro, Rio de Janeiro, 20090003 Rio de Janeiro, RJ (BR).

(81) **Estados Designados** (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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** (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarações sob a Regra 4.17:

— *relativa ao direito do requerente de pedir e obter uma patente (Regra 4.17(ii))*

Publicado:

— *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*

(57) **Resumo:** A presente invenção descreve o processo de preparação de materiais cerâmicos para absorção de gases ácidos, principalmente o dióxido de carbono, em sistemas de exaustão e/ou que presente em ambientes fechados. Os materiais cerâmicos são formados por uma mistura de carbonato alcalino com óxido/hidróxido de metal alcalino terroso associado a um componente aglomerante, mas não limitante. O carbonato alcalino compreende a carbonato de sódio, potássio, ou uma mistura de ambos. O óxido/hidróxido de metal alcalino terroso pode ser formado por óxido de magnésio ou hidróxido de magnésio assim como óxido de cálcio e/ou hidróxido de cálcio.

**MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO,
PROCESSO PARA OBTENÇÃO, PROCESSOS PARA REGENERAÇÃO DO
DIÓXIDO DE CARBONO E DO MATERIAL CERÂMICO E USOS**

[001] A presente invenção descreve o processo de preparação de materiais cerâmicos para absorção de gases ácidos, principalmente o dióxido de carbono, em sistemas de exaustão e/ou que presente em ambientes fechados. Os materiais cerâmicos são formados por uma mistura de carbonato alcalino com óxido/hidróxido de metal alcalino terroso associado a um componente aglomerante, mas não limitante. O carbonato alcalino compreende a carbonato de sódio, potássio, ou uma mistura de ambos. O óxido/hidróxido de metal alcalino terroso pode ser formado por óxido de magnésio ou hidróxido de magnésio assim como óxido de cálcio e/ou hidróxido de cálcio.

[002] A emissão de gases de efeito estufa tais como metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), dióxido de enxofre (SO_2), trióxido de enxofre (SO_3) e óxidos nitrogenados, bem como compostos hidrocarbonetos (HC) tem provocado uma série de mudanças climáticas que são desfavoráveis à manutenção da vida. Podem-se citar fenômenos tais como, o prolongamento de períodos de estiagem, formação de tempestades de dimensões catastróficas, furacões e tornados em regiões que não apresentavam esses tipos de fenômenos climáticos, além da elevação global da temperatura da atmosfera e dos oceanos. Associados a essas modificações climáticas existem também a formação de chuva ácida que é intensificada pela presença de gases ácidos e a poluição intrínseca encontrada na forma de material particulado e substâncias tóxicas, que passam a fazer parte da atmosfera que está em contato direto com praticamente todos os organismos aeróbicos presentes na biosfera.

[003] Projeções climáticas futuras sinalizam a necessidade imediata de implementação de procedimentos eficazes para o controle de emissões de gases poluentes. A utilização de tecnologias ambientalmente corretas tendo como base a energia solar, hidrogênio, energia eólica, etc. está ainda estão abaixo das metas necessárias para provocar um retrocesso nos níveis de poluição. A utilização de

fontes energéticas renováveis e baseadas no carbono, como por exemplo, etanol ou biodiesel, aumentam a eficiência energética, diminuindo as emissões de gases de efeito estufa, principalmente de dióxido de carbono (CO_2), mas sempre emitirão uma quantidade intrínseca de CO_2 durante o processo de queima, que é inerente à reação química de combustão.

[004] O objetivo de diversas tecnologias dedicadas à redução das emissões de gases poluentes consiste em impedir que as emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera através de tratamentos químicos que podem imobilizá-los em uma fase condensada (líquida ou sólida).

[005] Sendo o dióxido de carbono o principal poluente e maior agravante do efeito estufa, existem diversas tecnologias descritas no estado da técnica que propõem métodos para a redução da sua quantidade emitida. De forma geral, essas metodologias estão focadas em dois objetivos, sendo o primeiro relacionado ao aprisionamento permanente do CO_2 e o segundo relacionado à reutilização do CO_2 para a produção de insumos e/ou produtos de interesse industrial.

[006] Para demonstrar a relevância do processo e a complexidade da absorção de gases ácidos produzidos em sistemas de combustão ou presentes em ambientes fechados, diversas patentes, metodologias e aparatos podem ser encontrados no estado da técnica. Inicialmente as invenções tinham por objetivo absorver gases tóxicos em ambientes fechados, como por exemplo, submarinos e aparelhos de respiração com refluxo de gases anestésicos. Para a purificação do ar em submarinos (absorção de CO_2) o documento *GB 190603570 (Winand, P.; "Process for the Elimination of Carbon Dioxide from the Gaseous Combustion Products of Combustion Engines", 1906)* descreve uma mistura absorvente de amônia com óxido de sódio ou óxido de potássio, sendo que esses são produzidos durante a geração do comburente O_2 , em motores de combustão interna que são destinados à propulsão de submarinos.

[007] A aplicação em larga escala de processos de absorção de dióxido de carbono em ambientes fechados pode ser demonstrada pela patente *US 5,087,597*

(Orlando, L. e colaboradores; *Carbon dioxide adsorbent and method for producing the adsorbent*, 1992) com a descrição de uma mistura à base de polialcoxissilano, sílica, alumina e óxido de ferro, que é empregada na absorção de CO₂ presente em contêineres para transporte de materiais susceptíveis à decomposição por ambiente ácido ou para o transporte de animais.

[008] Outra aplicação de grande importância corresponde à absorção de CO₂ em aparelhos de anestesia gasosa. Estes aparelhos devem apresentar um sistema para a absorção do CO₂ expirado pelo paciente; entretanto, os materiais absorventes não podem reagir com as substâncias anestésicas, como ocorre em sistemas de absorção de compostos por óxidos de metais alcalinos. Neste caso, o documento *BR 9713138* (Amstrong, J. R.; Murray, J.; “Absorvente de dióxido de carbono para uso em anestesiologia, e, processo de preparação do mesmo”, 1997) propôs a substituição da cal soldada por uma mistura de hidróxido de cálcio, gesso e alumínio e um agente higroscópico (cloreto de cálcio). Semelhantemente, o documento *RU 2152251* (Imanenkova, S. I.; Aleksandrova, T. I.; Kulakov, N. I.; Putin, B. V.; “Method of synthesis of carbon dioxide adsorbent”, 2000) descreve a utilização de uma mistura de hidróxido de cálcio e carbonato de potássio para absorção de CO₂ em aparelhos respiratórios.

[009] Para aplicações industriais os processos de absorção podem ser realizados de formas mais diversificadas, como, por exemplo, está descrito no documento *BR 0306705* (Johannes, B. T. e colaboradores; *Process for removing carbon dioxide from gas mixtures*”, 2004) que mostra o emprego de uma mistura composta por água, sulfolano e uma amina secundária ou terciária derivada da etanolamina. O processo de absorção é realizado através da pulverização da solução absorvente contra o fluxo de gás contendo CO₂, H₂S e/ou COS. O processo descrito deve ser realizado preferencialmente a uma temperatura entre 50°C e 90°C. Para a absorção de CO₂ em fluxos de gases, à temperatura ambiente ou aproximadamente até 100°C, embora seja eficiente as aminas utilizadas sofrem constante degradação durante o processo elevando assim os custos da captura.

[010] Diversas patentes podem ser encontradas descrevendo a utilização de zeólitas em aparatos específicos, como, por exemplo, a patente *US 5,531,808* (Ojo A. F.; Fitch, F.R; Buelow, M.; “Removal of carbon dioxide from gas streams”, 1996) que utiliza zeólita-X e o documento *EP 0173501* (Keith, P. G.; “Process for removing carbon dioxide from gas mixtures”, 1986) que utiliza zeólita-A. Os processos de absorção de CO₂ através de Zeólitas são limitados pela faixa de temperatura, devido à fraca interação que a zeólita apresenta com o CO₂ absorvido.

[011] No meio natural parte do carbono presente no planeta está fixado na forma de sedimentos carbonatados, compostos principalmente por carbonatos de metais. Seguindo este princípio, diversas patentes descrevem materiais baseados em compostos metálicos que produzem os seus respectivos carbonatos metálicos para captura de CO₂. Como exemplo pode-se citar a patente *WO 2017124151* (T. Reid; “Method and apparatus for removing carbon dioxide from flue gas”; 2017) que descreve um material fluido/pastoso composto por uma mistura heterogênea de carbonato de magnésio e hidróxido de cálcio em água, com capacidade de absorver fluxos de CO₂ em temperaturas entre 55 e 90°C. Outro exemplo de utilização de compostos metálicos para absorção de CO₂ corresponde a patente *BR 10 2013 019137* (G. M. de Lima, F. V. de Andrade, R. de Oliveira, “Materiais sólidos absorvedores de dióxido de carbono e suas preparações”, 2013) que descreve um material composto por hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio, hidróxido de alumínio, óxido de ferro III, e bicarbonato de sódio., sendo este degradado em carbonato de sódio para formar poros no material que será utilizado para absorver CO₂ na faixa de temperatura entre 300 e 550°C. Outra patente baseada também na utilização do cálcio corresponde a *US2015125368* (J. C. Belchior; G. M. De Lima; G. P. Voga; R. De Oliveira; W. R. Fonseca; F. V. De Andrade; “Ceramic materials for absorption of acidic gases, process of preparing thereof and cyclic process for absorption and regeneration of acidic gases”; 2015) que utiliza um composto pelletizado a base de óxido de cálcio e magnésio para absorver CO₂ seco ou úmido na faixa de temperatura entre 300 e 600°C.

[012] O documento de patente KR101155303, de 2009, intitulada "CO₂ sorbent and manufacturing method thereof", corresponde a uma mistura contendo pelo menos seis componentes clássicos como: agente aglomerante, agentes absorventes, agente regenerador, dispersante, antiespumante e ligantes orgânicos. O agente absorvente, baseado em carbonato de potássio corresponda a 10% do material e os demais componentes são inertes em relação ao fluxo de CO₂. O material é preparado em um pulverizador e passa por um processo de calcinação (350- 1000°C). O material é utilizado na forma de pó e a temperatura de absorção está entre 50 e 110°C e o processo de regeneração ocorre entre 100 e 200°C. O processo de produção é complexo e de alto custo, exigindo várias etapas complexas.

[013] Na presente invenção, o material absorvente é composto por mais de 90% de óxido ou hidróxido de cálcio, o que possibilita a absorção de CO₂ acima de 45% da massa inicial do absorvente em temperaturas acima de 300°C. Isto possibilita a absorção eficiente de CO₂ em alta temperatura sem a necessidade de refrigeração nos casos em que o CO₂ é emitido em temperaturas acima de 500°C. Além disso, o processo de preparação do material é mais simples e de baixo custo. Necessita-se da mistura dos reagentes com água, da moldagem mecânica ou manual e da secagem do produto final a 80°C. A incorporação de substâncias como os íons fosfato, amônio e magnésio, que promovem a resistência mecânica e resistência à sinterização do material é realizada em pequena quantidade, porém garante a alta eficiência do material na absorção de CO₂ em vários ciclos de absorção/regeneração sem perder suas propriedades físicas.

[014] A utilização de hidróxido/óxido de cálcio tem-se mostrado um componente frequentemente presente em diversas combinações de materiais e aparatos, devido principalmente a elevada afinidade do cálcio pela formação do carbonato. Entretanto, tais tecnologias enfrentam uma restrição de uso, que esta relacionada principalmente ao custo energético para a regeneração do material absorvente, visto que a degradação térmica do carbonato de cálcio só ocorre acima de 800°C.

[015] A presente invenção descreve uma nova formulação de compostos baseados principalmente em óxido/hidróxido de magnésio e carbonatos alcalinos denominados ATA150 (óxido alcalino terroso e carbonato alcalino) para absorção de dióxido de carbono em fluxos de gás com temperatura entre 25 e 150°C. A combinação da mistura entre o óxido/hidróxido de metal alcalino terroso com o carbonato alcalino possibilita a elevação da velocidade da reação de formação do carbonato do metal alcalino terroso, através de uma reação intermediária entre o fluxo de gás carbônico e o carbonato alcalino formado a espécie química hidrogenocarbonato que reage rapidamente com o óxido/hidróxido de metal alcalino terroso.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[016] A **Figura 1** apresenta o gráfico de saturação de bicarbonato no sistema de absorção.

[017] A **Figura 2** apresenta a saturação de MgCO_3 na formulação F1 (Tabela 1 abaixo).

[018] A **Figura 3** apresenta a velocidade de formação de bicarbonato e velocidade de formação do carbonato de magnésio.

[019] A **Figura 4** apresenta a taxa de saturação em 5 horas de absorção para as amostras descritas nos exemplos.

[020] A **Figura 5** apresenta o teor de CO_2 capturado (A) e saturação (B) do material A1 ($\text{MgO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$) na temperatura de $130\pm 10^\circ\text{C}$.

[021] A **Figura 6** apresenta o teor de CO_2 capturado (A) e saturação (B) do material A2 ($\text{MgO}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Cimento CIII}$) na temperatura de $130\pm 10^\circ\text{C}$.

[022] A **Figura 7** apresenta o teor de CO_2 capturado (A) e saturação (B) do material A4 ($\text{MgO}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{FeSO}_4$) na temperatura de $130\pm 10^\circ\text{C}$.

[023] A **Figura 8** apresenta o teor de CO₂ capturado (A) e saturação (B) do material A3 (MgO+Na₂CO₃+CaO) na temperatura de 130±10 °C.

[024] A **Figura 9** apresenta o teor de CO₂ capturado (A) e saturação (B) do material A5 (CaO+K₂CO₃) na temperatura de 130±10 °C.

[025] A **Figura 10** apresenta as etapas de decomposição do material saturado para regeneração do mesmo, até a temperatura de 450°C.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA TECNOLOGIA

[026] A presente invenção descreve o processo de preparação de materiais cerâmicos para absorção de gases ácidos, principalmente o dióxido de carbono, liberado em sistemas de exaustão e/ou que presente em ambientes fechados. Os materiais cerâmicos são formados por um agente absorvente, composto por uma mistura de carbonato alcalino com óxido/hidróxido de metal alcalino terroso, associado a um agente aglomerante. O carbonato alcalino compreende a carbonato de sódio, potássio, ou uma mistura de ambos. O óxido/hidróxido de metal alcalino terroso pode ser formado por óxido de magnésio ou hidróxido de magnésio assim como óxido de cálcio e/ou hidróxido de cálcio.

[027] O processo proposto para a obtenção do material cerâmico compreende as seguintes etapas:

- a. Solubilizar entre 23 g e 360 g preferencialmente 87g do carbonato alcalino (Na₂CO₃ e/ou K₂CO₃) em 500 a 1000 mL de água;
- b. Adicionar 200g a 800 g, preferencialmente 300 g de óxido ou hidróxido de metal alcalino terroso;
- c. Adicionar o agente aglomerante;
- d. Homogeneizar a mistura obtida na etapa “c” por 5 a 30 minutos, preferencialmente 10 minutos, adquirindo uma consistência pastosa uniforme;
- e. Retirar e, opcionalmente, moldar a massa obtida na etapa “d” entre 1 a 3 horas, preferencialmente 1 hora;

- f. Secar o material a uma temperatura entre 50°C e 150°C, preferencialmente 80°C, por um período entre 3 e 48 horas, preferencialmente 24 horas.

[028] Na etapa “b” do processo o agente absorvente composto por metal alcalino terroso deve ser selecionado do grupo compreendendo: óxido de magnésio (MgO), hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂), óxido de cálcio (CaO) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂).

[029] Na etapa “c” do processo o agente aglomerante deve ser selecionado do grupo compreendendo: óxido de cálcio (CaO), cimento Portland, sulfato de cálcio (CaSO₄) e sulfato de ferroso (FeSO₄).

[030] Na etapa “f” do processo o aquecimento deve ocorrer na presença de nitrogênio e na ausência de ar e de dióxido de carbono, em uma câmara fechada.

[031] O processo de absorção pode ocorrer em um leito recheado com o material sólido pré-moldado ou em um leito fluidizado com excesso de água.

[032] O processo proposto para regeneração do material cerâmico absorvente compreende as seguintes etapas:

- a. Decompor termicamente a cerâmica absorvente saturada na temperatura de 350°C a 800°C, por um período entre 2 e 8 horas para liberação do gás ácido;
- b. Resfriar o material cerâmico à temperatura entre 30 e 100°C, preferencialmente 80°C;
- c. Adicionar água sob agitação constante para correção do teor umidade entre 7 e 30%, preferencialmente 17%, do material absorvente.

[033] Na etapa “a”, a temperatura para a liberação do CO₂ deve ser, preferencialmente, 450°C, por um período entre 2 e 8 horas.

[034] Opcionalmente, durante a etapa “a”, é possível aproveitar o gás ácido liberado conduzindo o mesmo aos sistemas de processamento de interesse industrial.

[035] A presente invenção também propõe o material cerâmico obtido a partir de um dos processos acima.

[036] O material cerâmico (novo ou regenerado) para absorção de dióxido de carbono pode ser moldado em qualquer formato, inclusive em formato de bloco compacto, de bloco vazado (tijolo) ou de material pelletizado.

[037] Adicionalmente, a invenção apresenta o uso do material cerâmico absorvente que, por apresentar caráter básico, permite a sua utilização em processos de absorção de gases ácidos, tais como dióxido de carbono (CO_2), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), dióxido de enxofre (SO_2), trióxido de enxofre (SO_3), não limitantes.

[038] Por fim, a invenção também propõe o uso do material cerâmico absorvente como fonte de dióxido de carbono e outros gases ácidos. Pelo fato de a cerâmica absorvente saturada apresentar uma concentração elevada dos gases ácidos, especialmente o dióxido de carbono, os gases podem ser comprimidos para comercialização como reagentes químicos ou em outros processos industriais que empreguem CO_2 gasoso ou os demais gases ácidos.

[039] A presente invenção pode ser melhor compreendida de acordo com os exemplos descritos a seguir, não limitantes.

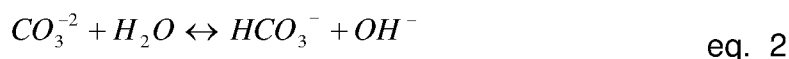
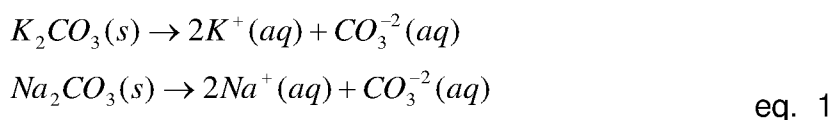
EXEMPLO 1 – Método de síntese, aplicação e mecanismo de absorção de um material cerâmico formado por óxido ou hidróxido de metal alcalino terroso com um carbonato de metal alcalino podendo ser associado a um ou mais componentes aglomerantes.

[040] Estes materiais tem a capacidade de interagir com dióxido de carbono em uma faixa de temperatura entre 30 e 150°C formando o respectivo carbonato de

metal alcalino terroso. Após a saturação do material, este pode ser regenerado termicamente elevando-se a temperatura até a decomposição do carbonato alcalino terroso.

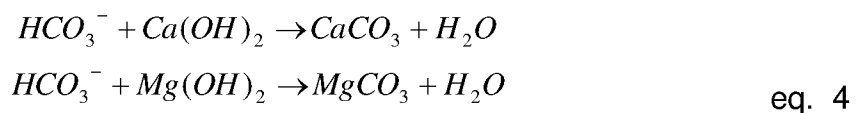
[041] A combinação da mistura entre o óxido/hidróxido de metal alcalino terroso com o carbonato alcalino possibilita a elevação da velocidade da reação de formação do carbonato do metal alcalino terroso, através de uma reação intermediária entre o fluxo de gás carbônico e o carbonato alcalino formado a espécie química hidrogenocarbonato que reage rapidamente com o óxido/hidróxido de metal alcalino terroso. Para exemplificar a eficácia deste mecanismo reacional, a exposição de óxido de magnésio com um fluxo constante de CO₂ puro na faixa de temperatura entre 25 e 500°C não acarreta em nenhuma formação de carbonato de magnésio, como pode ser observado com o óxido de cálcio. Entretanto, execução deste mesmo processo com a presença de carbonato de sódio ou potássio promove a conversão estequiométrica de todo o magnésio na forma de óxido ou hidróxido em carbonato.

[042] O processo de absorção ocorre em duas etapas. Primeiro o CO₂ é capturado por um carbonato de metal alcalino, formando o íon hidrógenocarbonato (HCO₃⁻²) de acordo com as equações 1, 2 e 3:



[043] Nesta sequência o carbonato alcalino (Na₂CO₃ ou K₂CO₃) é dissolvido (eq. 1) pela água presente no material e no fluxo do gás de exaustão, em seguida o íon carbonato reage com água (eq 2) formando um sistema químico em equilíbrio com o íon bicarbonato, a última reação envolve a captura do dióxido de carbono pela reação com a hidroxila presente no meio formando outro íon bicarbonato (eq. 3).

[044] Paralelamente à formação dos íons bicarbonatos no sistema, o óxido ou hidróxido de metal alcalino terroso reage com o bicarbonato presente no sistema deslocando o equilíbrio químico para a reação de formação do carbonato alcalino (eq. 2). Desta forma o sistema carbonato $\leftrightarrow$ bicarbonato (eq 2) funciona como um estoque de ação rápida que disponibiliza o bicarbonato para interagir com a fonte de metal alcalino terroso (CaO, Ca(OH)₂, MgO ou Mg(OH)₂) (eq. 4).



[045] A presente invenção propõe um conjunto de misturas absorventes denominada genericamente como ATA150, sendo que cada formulação é composta por pelo menos um óxido ou hidróxido de metal alcalino terroso podendo ser: MgO, Mg(OH)₂, CaO ou Ca(OH)₂ associado a um carbonato de metal alcalino podendo ser: Na₂CO₃, K₂CO₃. Para dar coesão e resistência mecânica pode-se adicionar um agente aglomerante podendo ser: poliestireno, cimento ou fosfato de cálcio. Os compósitos formulados nesta invenção têm a capacidade de absorver CO₂ em fluxos de gás com temperaturas entre 30 e 150°C. A Tabela 1 apresenta as faixas de concentração de cada componente para as diversas composições elaboradas nesta invenção

Tabela 1 Faixas de composição para as formulações do material ATA150

Formu- lação	Óxido/hidróxido de metal Alcalino Terroso		Carbonato de metal Alcalino		Aglomerantes				Proporção (kg/kg(CO ₂))
	MgO/ Mg(OH) ₂	CaO/ Ca(OH) ₂	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Polies- tireno	Cimento	CaSO ₄	FeSO ₄	
F1	70% -97%	-	30%-3%		-	-	-	-	0.93 - 1.47
F2	70% -97%	-	-	30%-3%	-	-	-	-	0.94 - 1.84
F3	70% -97%	-	30%-3%		-	3%-15%	-	-	0.96 - 1.59
F4	70% -97%	-	-	30%-3%	-	3%-15%	-	-	0.97 - 1.95
F5	70% -97%	-	30%-3%		-	-	3%-10%	-	0.96 - 1.55

F6	70% -97%	-	-	30%-3%	-	-	3%-10%	-	0.98 - 2.33
F7	70% -97%	-	30%-3%		-	-	-	1%-10%	0.94 - 1.55
F8	70% -97%	-	-	30%-3%	-	-	-	1%-10%	0.98 - 1.93
F9	70% -97%	3-15%	30%-3%		-	-	-	-	0.95 - 1.56
F10	70% -97%	3-15%	-	30%-3%	-	-	-	-	0.97 - 1.93
F11	-	70% -97%	30%-3%		-	-	-	-	1.70 - 2.13
F12	-	70% -97%	-	30%-3%	-	-	-	-	1.71 - 2.14
F13	-	70% -97%	30%-3%		-	3%-10%	-	-	1.73 - 2.28
F14	-	70% -97%	-	30%-3%	-	3%-10%	-	-	1.74 - 2.43
F15	-	70% -97%	30%-3%		-	-	3%-10%	-	1.73 - 2.28
F16	-	70% -97%	-	30%-3%	-	-	3%-10%	-	1.74 - 2.43
F17	-	70% -97%	30%-3%		-	-	-	1%-10%	1.71 - 2.28
F18	-	70% -97%	-	30%-3%	-	-	-	1%-10%	1.72 - 2.43

[046] O processo de síntese das diversas formulações para o material ATA150 segue um procedimento padronizado. Primeiramente o carbonato alcalino (Na_2CO_3 ou K_2CO_3) é diluído em água em uma proporção de (1830 ± 200) ml de água para cada por kg de óxido/hidróxido de metal alcalino terroso, em seguida o óxido/hidróxido é adicionado à solução juntamente com o agente aglomerante. Esta mistura é homogeneizada por aproximadamente 10 minutos, mas não limitantes, até adquirir uma consistência pastosa uniforme (sem a presença de grânulos), em seguida a mistura pode ser moldada ou colocada em uma extrusora. A massa adquire consistência para desmoldar entre 1 e 3 horas, em seguida o material pode ser seco a temperatura entre 50 e 150°C ou armazenado ainda com umidade.

[047] O processo de absorção de CO_2 pelo material ATA150 é intrinsecamente dependente da presença de água, como são apresentados nas eq. 1 e 2, desta forma, a inclusão de água pode-se obtida de duas formas: o próprio fluxo de gás pode conter umidade/ou o material pode ser umidificado com um teor entre 10 e

20%, mas não limitante para ativar as reações eq. 1 e eq. 2. O processo de absorção pode ocorrer em um leito recheado com o material sólido pré-moldado ou em um leito fluidizado com excesso de água. Em ambos os casos a velocidade do processo de absorção é definida pela combinação de dois processos, taxa de conversão do carbonato alcalino em bicarbonato (Erro! Fonte de referência não encontrada.) e taxa de conversão do bicarbonato alcalino em carbonato alcalino terroso (Erro! Fonte de referência não encontrada.). Inicialmente, a elevada disponibilidade de carbonato alcalino e óxido alcalino terroso mantém o processo de absorção com uma taxa mais elevada (Erro! Fonte de referência não encontrada.). Inicialmente a velocidade de formação de carbonato alcalino terroso ($\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{MgCO}_3$) devido a alta disponibilidade de metal alcalino terroso. Entretanto, após o equilíbrio cinético das reações 1 e 2 a taxa de formação do bicarbonato torna-se superior gerando um estoque de bicarbonato que garante a sua conversão enquanto existir metal alcalino terroso disponível.

[048] Dentro da lista de formulações propostas (Tabela 1) para o material ATA150 descritas nesta patente, as composições que contem MgO (Formulações F1 a F10) como fonte de metal alcalino terroso e carbonato de sódio como fonte de carbonato alcalino são mais relevantes industrialmente devido a possibilidade de obtenção de um rendimento teórico de aproximadamente 1:1 (m/m), esta proporção representa a melhor relação massa de CO₂ capturado por massa de material absorvente. As formulações contendo Cálcio tem uma proporção entre massa de material absorvente por massa capturada mais elevada, entre 1.72 e 2.43, ou seja, consumindo mais massa por unidade de CO₂ capturada.

[049] O material absorvente descrito neste pedido de patente apresenta um caráter básico, permitindo a sua utilização em processos de absorção de gases ácidos, tais como dióxido de carbono (CO₂), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂), dióxido de enxofre (SO₂), trióxido de enxofre (SO₃), não limitantes. Embora todos os gases citados promovam o agravamento climático, o dióxido de carbono mostra-se como o principal poluente, devido principalmente à elevada quantidade produzida em indústrias que utilizam processos de combustão. Desta forma, o CO₂

será utilizado em exemplificações das funcionalidades do material ATA150 e eficiência do processo de absorção para redução das emissões de gases de efeito estufa, e posterior utilização do material formado, de modo a regenerar a cerâmica absorvente e gerar produtos importantes, de alto valor agregado para diversos setores industriais. O processo de regeneração do material ATA150 corresponde à outra característica que favorece a utilização de formulações contendo magnésio que apresentam uma temperatura de regeneração entre 350 e 450°C, sendo que a faixa de temperatura inferior pode ser obtida reduzindo a pressão parcial do CO₂ na atmosfera do reator de regeneração. Para composições contendo cálcio (F11 a F18) a temperatura de regeneração está entre 650 e 850°C.

[050] O dióxido de carbono formado a partir da cerâmica absorvente saturada apresenta uma concentração elevada, viabilizando diversos métodos industriais. Inicialmente o próprio dióxido de carbono pode ser comprimido e engarrafado para a sua posterior comercialização como reagente químico, ou em processos distintos que empreguem CO₂ gasoso.

[051] Para demonstrar o potencial de absorção foram selecionadas 5 formulações de testes que serão apresentados nos exemplos a seguir. As 4 primeiras formulações são compostas por óxido de magnésio e carbonado de sódio, distinguindo-se apenas pela utilização do componente aglomerante, A formulação 1 corresponde ao material de referência (amostra padrão – A1), a amostra 2 (A2) que corresponde a uma formulação F5 da Tabela 1 e contém cemento CIII como agente aglomerante, a amostra 3 (A3) que contém CaO como agente aglomerante, que apesar de ser um agente absorvente, a formação do carbonato de cálcio promove o enrijecimento da massa. A amostra 4 (A4) contém, Fe₂(SO₄)₃. O exemplo 5 corresponde a formulação contendo óxido de cálcio como agente absorvente e carbonato de potássio.

[052] Para as amostras A1, A2, A3 e A4 foram realizados testes de absorção em diferentes temperaturas no intervalo 90 a 150°C utilizando amostras secas e úmidas de cada formulação, a Figura 4 mostra a saturação de cada formulação monitorada por 5 horas de absorção com um fluxo de 400 mL/min de CO₂. As

amostras secas tem um potencial de absorção menor, em torno de 70%, em contra partida as amostras úmidas obtiveram uma satura entre 86% e 96%, esta diferença é promovida apenas pela disponibilidade de água para a realização da reação de formação do bicarbonato alcalino (eq. 2).

EXEMPLO 2 – Preparação do material absorvente com $\text{MgO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (amostra 1 – A1) e testes de absorção

[053] A formulação mais básica do material ATA150 contém apenas os componentes ativos do processo de absorção: MgO e Na_2CO_3 . Para a preparação de aproximadamente 500g de material absorvente são necessários: 300 gramas de MgO ; 87g de Na_2CO_3 ; 550 mL de água.

[054] Primeiramente o Na_2CO_3 é diluído em água, em seguida o MgO é adicionado à solução e homogeneizado por aproximadamente 10 minutos, mas não limitante, até que a massa adquira uma consistência uniforme. A massa foi colocada em formas com formato semiesférico de 1 cm de diâmetro por 2 horas, mas não limitante, a temperatura ambiente. Para a produção do material seco as semiesferas são levadas para estufa por 24 horas na temperatura de 80°C.

[055] O teste de absorção foi realizado na faixa de temperatura de 130°C±10°C, nesta faixa o material está próximo da cinética mais acelerada, como é mostrado pela Figura 4. Esta faixa possibilita uma serie de aplicações industriais, mas principalmente a utilização do ATA150 para absorção de CO_2 em motores a combustão, tais como veículos.

[056] A amostra 1 seca apresenta uma dureza entre 30 e 40N, sendo que após a saturação a dureza é levada para valores entre 70 e 108N. Para a amostra úmida a o teste de fratura não pode ser realizado visto que o material ainda encontra-se com consistência pastosa, entretanto resistente o suficiente para ser manipulado e submetido aos testes de absorção. Relacionado à capacidade de absorção (Figura 5), a amostra seca tem uma cinética de absorção mais lenta do que a amostra úmida, esta diferença cinética decore da indisponibilidade de água para reagir e transportar o bicarbonato para as camadas mais internas do material, que apesar

de continuar reagindo, demonstra uma estabilização em torno 35% de teor de CO_2 o que corresponde a uma saturação de 60% em relação ao valor teórico, em contrapartida o material úmido atinge uma saturação de 96% com um teor CO_2 de 50%. Embora o excesso de umidade seja uma característica favorável ao processo de absorção, tal propriedade será definida pela aplicação industrial a qual será aplicado o material ATA150.

EXEMPLO 3 – Preparação do material absorvente com $\text{MgO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ +Cimento CPIII (Amostra 2 – A2) e testes de absorção

[057] Neste exemplo, a formulação do material ATA150 contém os seguintes componentes: 300 gramas de MgO ; 87g de Na_2CO_3 ; 15 g de cimento; 550 mL de água.

[058] Primeiramente o Na_2CO_3 é diluído em água, em seguida são adicionados o MgO e o Cimento à solução. A mistura é homogeneizada por aproximadamente 10 minutos, mas não limitante, até que a massa adquira uma consistência uniforme. A massa foi colocada em formas com formato semiesférico de 1cm de diâmetro por 2 horas, mas não limitante a temperatura ambiente. Para a produção do material seco as semiesferas são levadas para estufa por 48 horas na temperatura de 80°C .

[059] A amostra 2 seca apresenta uma dureza entre 30 e 40N, sendo que após a saturação a dureza é levada para valores entre 40 e 50N. Para a amostra úmida semelhante à amostra 1 não foi definida uma dureza para fratura visto que o material ainda encontra-se com consistência pastosa. O processo de absorção na amostra úmida é consideravelmente mais favorecido, como pode ser visto na Figura 6, enquanto a amostra úmida tem um comportamento quase linear, atingindo a saturação de 97% em 5 horas de absorção, a amostra seca apresenta o típico comportamento assintótico, sendo que em aproximadamente 3 horas a cinética de absorção da amostra seca é consideravelmente reduzida, permanecendo com um teor de CO_2 entre 25 e 30% com uma saturação máxima de 55 %

EXEMPLO 4 - Preparação do material absorvente com $\text{MgO}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ + FeSO_4 (Amostra 3 – A3) e testes de absorção

[060] Neste exemplo, a formulação (A3) do material ATA150 contem os seguintes componentes: 300 gramas de MgO, 87g de Na₂CO₃; 30 g de FeSO₄.5H₂O ou FeSO₄.7H₂O e 550 mL de água

[061] Primeiramente o Na₂CO₃ é diluído em água, em seguida são adicionados o MgO e o FeSO₄ á solução, a mistura é homogeneizada por aproximadamente 10 minutos, mas não limitante, até que a massa adquira uma consistência uniforme. A massa foi colocada em formas com formato semiesférico de 1cm de diâmetro por 2 horas, mas não limitante a temperatura ambiente. Para a produção do material seco as semiesferas são levadas para estufa por 48 horas na temperatura de 80°C.

[062] As amostras contendo FeSO₄ apresentam maior resistência mecânica, pois a estrutura do componente FeSO₄, funciona como gesso (CaSO₄) gerando uma estrutura rígida, mesmo com elevado teor de umidade. A amostra 3 seca antes do processo de absorção tem uma resistência entre 70 e 120N, após a saturação a resistência mantém-se na mesma faixa. O processo de absorção das amostras 3 seca e amostra 3 úmida assemelha-se as demais amostras, entretanto para a amostra úmida a presença de um agente aglomerante parece não influenciar no processo de absorção, atingindo a saturação de 90% (Figura 7), mas para a amostra 3 seca a presença do aglomerante FeSO₄ resultou em saturação de 43%.

EXEMPLO 5 - Preparação do material absorvente com MgO+Na₂CO₃+ CaO (Amostra 4 – A4) e testes de absorção

[063] Neste exemplo, a formulação (A4) do material ATA150 contém os seguintes componentes: 300 gramas de MgO, 87g de Na₂CO₃; 39 g de CaO ou 51g de Ca(OH)₂, 600 mL de água.

[064] Primeiramente o Na₂CO₃ é diluído em água, em seguida são adicionados o MgO e o CaO á solução, a mistura é homogeneizada por aproximadamente 10 minutos, mas não limitante, até que a massa adquira uma consistência uniforme. A massa foi colocada em formas com formato semiesférico de 1cm de diâmetro por 2 horas, mas não limitante a temperatura ambiente. Para a produção do material seco as semiesferas são levadas para estufa por 48 horas na temperatura de 80°C.

[065] As amostras contendo CaO como agente aglomerante tem uma dureza inicial de 30N, entretanto após a sua estocagem por um mês a dureza foi elevada para 45N, esta alteração é provocada pela formação do carbonato de cálcio gerado pela reação do CO₂ atmosférico com o material. Após a saturação a dureza final ficou na faixa de 50 N a 70 N. A presença do CaO também influenciou o processo de saturação, devido a absorção atmosférica o teor inicial que era de 10% de CO₂ passou a ser 18% (Figura 8), na amostra úmida, que embora tenha obtido uma saturação de 86% (Figura 8), a sua carga inicial correspondia a 35% do potencial de absorção.

EXEMPLO 6 - Preparação do material absorvente com CaO+K₂CO₃ (Amostra 5 – A5) e testes de absorção

[066] Neste exemplo, a formulação (A5) do material ATA150 contém os seguintes componentes: 414 gramas de CaO; 85g de K₂CO₃; 750 mL de água.

[067] Primeiramente o K₂CO₃ é diluído em água, em seguida o CaO é adicionado à solução e homogeneizado por aproximadamente 10 minutos, mas não limitante, até que a massa adquira uma consistência uniforme. A massa foi colocada em formas com formato semiesférico de 1cm de diâmetro por 2 horas, mas não limitante a temperatura ambiente. Para a produção do material seco as semiesferas são levadas para estufa por 48 horas na temperatura de 80°C.

[068] A resistência do material contendo CaO inicialmente está entre 40N e 60N, entretanto, ara o material saturado a resistência aumenta significativamente, passada para uma faixa entre 90N e 150N. O processo de absorção é semelhante as amostras contendo MgO, porem a cinética de absorção é mais rápida, pois a reação de formação do carbonato de cálcio a partir do bicarbonato é favorecida pela elevação da energia de rede do CaCO₃. Esta característica reflete na velocidade do processo (Figura 9), visto que em 3 horas de absorção tanto a amostra seca quanto a úmida encontram-se próximos à saturação final do processo, que resulta em saturação final de 86% e 99% para as amostras secas e úmidas.

EXEMPLO 7 – Processo de regeneração do material absorvente

[069] Durante o processo de absorção executado com a amostra 1 (exemplo 1) foram coletadas 6 amostras dentro período de absorção para análise e execução do processo de regeneração. Cada amostra foi submetida a um procedimento de aquecimento com taxa constante de 5°C/min até que todo o CO₂ contido fosse liberado. Na Figura 10 são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) coletadas para a amostra 1. A curva TG destaca-se pela presença de duas etapas de decomposição. A primeira corresponde à decomposição do Mg(OH)₂ remanescente e NaHCO₃ formado durante o processo de absorção. A segunda etapa de decomposição, que ocorre acima de 350 °C, corresponde à decomposição do carbonato de magnésio formado em cada intervalo de tempo monitorado. Observa-se que para a amostra H0 (instante inicial) não existe a segunda decomposição, visto que ainda não existe MgCO₃ no sistema. Entretanto, para as amostras H3 (3 horas) H4 (4 horas) e H5 (5 horas) a segunda etapa é notavelmente destacada, enquanto a primeira etapa torna-se menos representativa, pois o teor de Mg(OH)₂ está extremamente reduzido (<10%) devido a conversão do óxido para carbonato. Após a temperatura de 450°C todo o CO₂ absorvido foi liberado, regenerando o material absorvente.

[070] Após a decomposição térmica o material cerâmico é resfriado entre 30 e 100°C, preferencialmente 80°C e adicionado água, sob agitação constante, para a correção do teor de umidade entre 7 a 30%, preferencialmente 17%.

REIVINDICAÇÕES

1. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO MATERIAL CERÂMICO**, caracterizado por compreender as seguintes etapas:
 - a) Solubilizar 23 a 360 g, preferencialmente 87 g do carbonato alcalino (Na_2CO_3 e/ou K_2CO_3) em 500 a 1000 mL de água;
 - b) Adicionar 200 a 800 g, preferencialmente 300 g de óxido ou hidróxido de metal alcalino terroso;
 - c) Adicionar o agente aglomerante;
 - d) Homogeneizar a mistura obtida na etapa “c” por 5 a 30 minutos, preferencialmente 10 minutos;
 - e) Retirar e, opcionalmente, moldar a massa obtida na etapa “d” entre 1 a 3 horas, preferencialmente 1 hora;
 - f) Secar o material a uma temperatura entre 50°C e 150°C, preferencialmente 80°C, por um período entre 3 e 48 horas, preferencialmente 24 horas.
2. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO MATERIAL CERÂMICO**, de acordo com a reivindicação 1, etapa “b”, caracterizado pelo metal alcalino terroso ser selecionado do grupo compreendendo: óxido de magnésio (MgO), hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), óxido de cálcio (CaO) e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).
3. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO MATERIAL CERÂMICO**, de acordo com a reivindicação 1, etapa “c”, caracterizado pelo agente aglomerante ser selecionado do grupo compreendendo: óxido de cálcio (CaO), cimento Portland, sulfato de cálcio (CaSO_4) e sulfato de ferroso (FeSO_4).
4. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO MATERIAL CERÂMICO**, de acordo com a reivindicação 1, etapa “f”, caracterizado pelo aquecimento ocorrer na presença de nitrogênio e na ausência de ar e de dióxido de carbono, em uma câmara fechada.
5. **PROCESSO PARA REGENERAÇÃO DO MATERIAL CERÂMICO** caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- a) Decompor termicamente a cerâmica absorvente saturada na temperatura de 350°C a 800°C, por um período entre 2 e 8 horas para liberação do gás ácido;
- b) Resfriar o material cerâmico à temperatura entre 30 e 100°C, preferencialmente 80°C;
- c) Adicionar água sob agitação constante para correção do teor umidade entre 7 e 30%, preferencialmente 17%, do material absorvente.

6. **PROCESSO PARA REGENERAÇÃO DO MATERIAL CERÂMICO** de acordo com a reivindicação 5, etapa “a”, caracterizado pela temperatura para a liberação do CO₂ ser, preferencialmente, 450°C.
7. **MATERIAL CERÂMICO**, caracterizado por ser obtido conforme os processos definidos nas reivindicações 1 a 4 ou reivindicações 5 e 6.
8. **MATERIAL CERÂMICO**, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo o material ser moldado em formatos de bloco compacto, de bloco vazado (tijolo) ou de material pelotizado.
9. **USO DO MATERIAL CERÂMICO, definido nas reivindicações 7 e 8**, caracterizado por ser utilizado como material absorvente de gases ácidos, tais como dióxido de carbono (CO₂), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂), dióxido de enxofre (SO₂), trióxido de enxofre (SO₃).
10. **USO DO MATERIAL CERÂMICO, de acordo com a reivindicação 9**, caracterizado pelo processo de absorção poder ocorrer em um leito recheado com o material sólido pré-moldado ou em um leito fluidizado com excesso de água.
11. **USO DO MATERIAL CERÂMICO**, caracterizado por ser uma fonte de gases ácidos, inclusive dióxido de carbono.

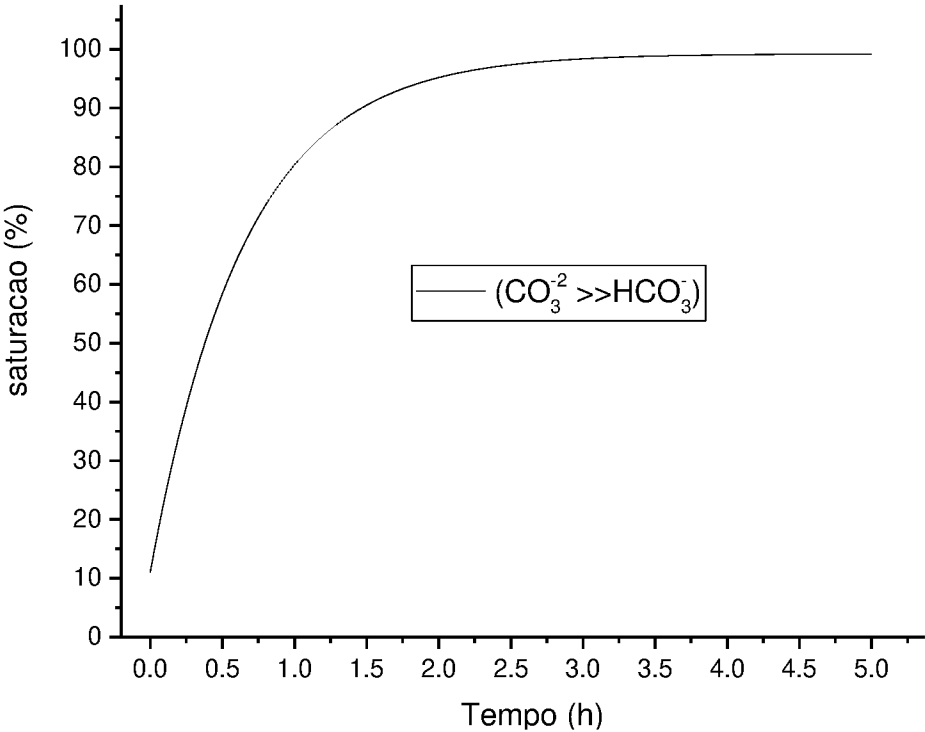


FIGURA 1

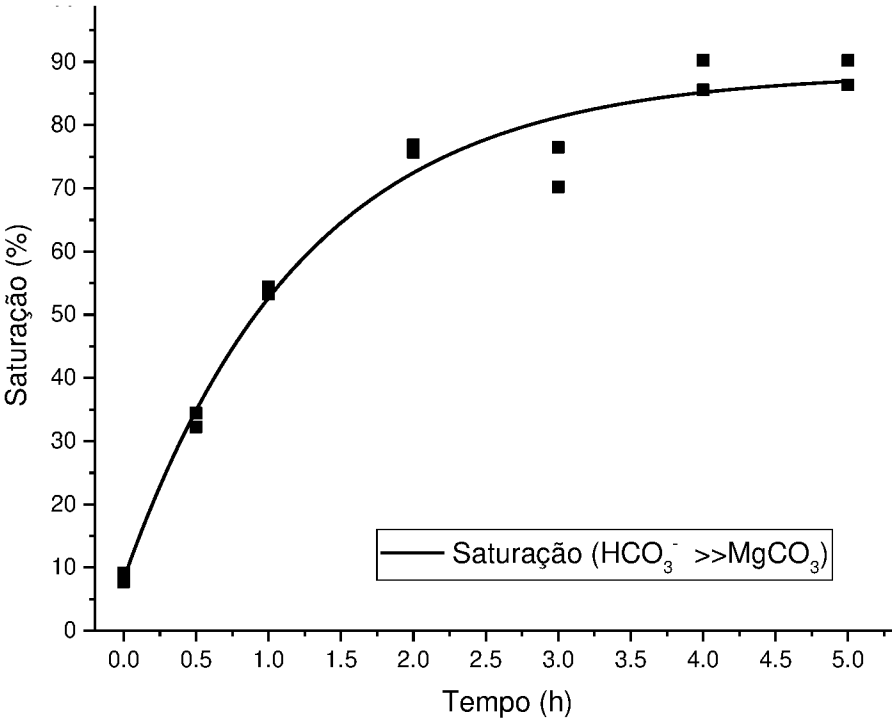


FIGURA 2

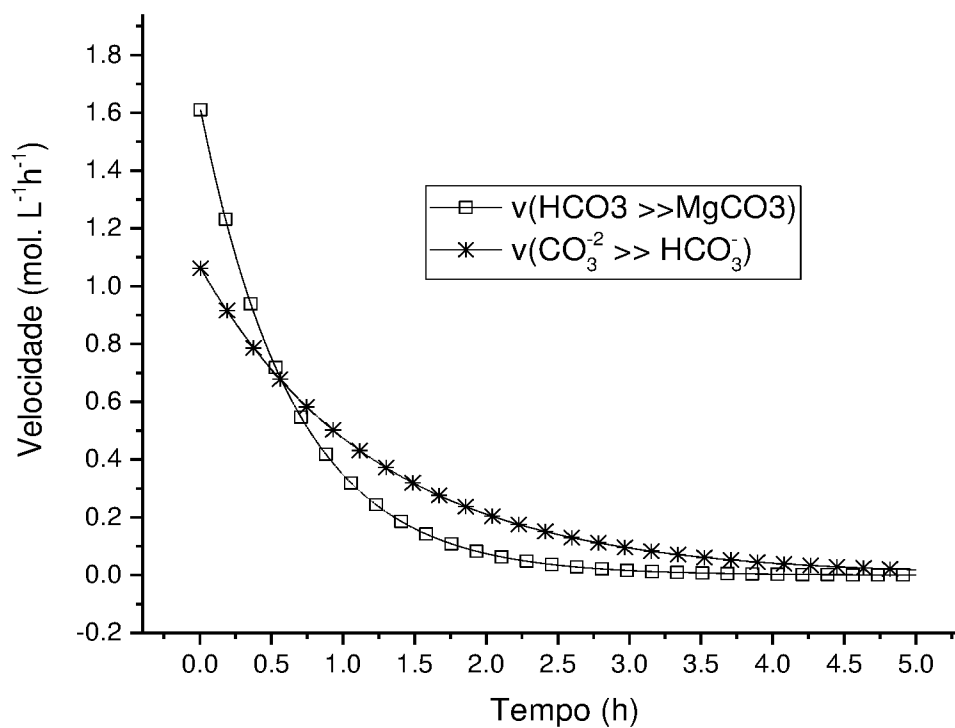


FIGURA 3

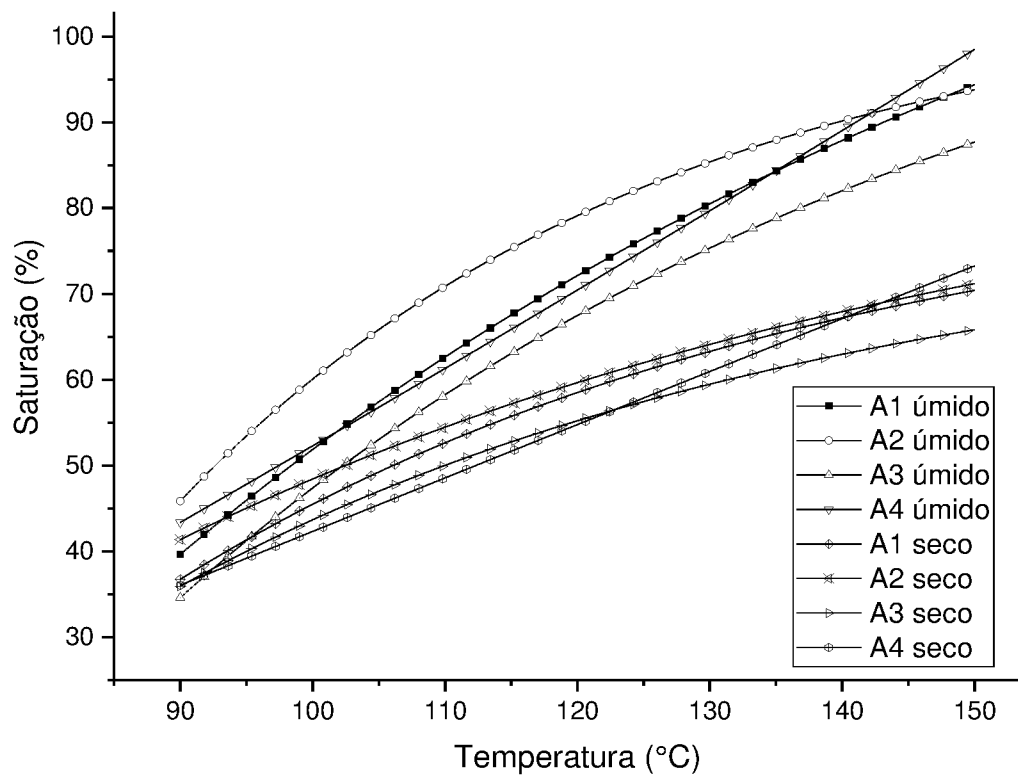


FIGURA 4

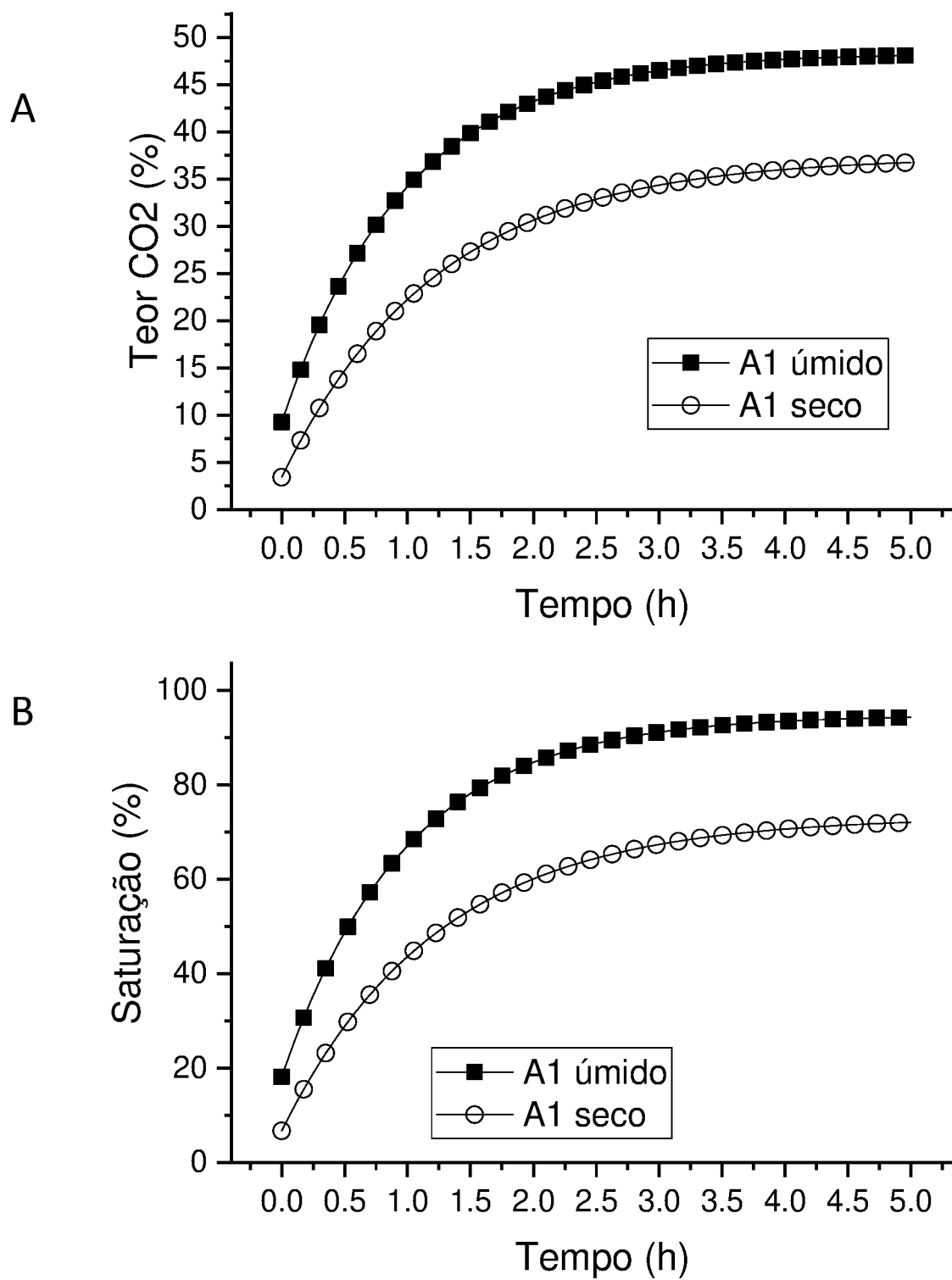


FIGURA 5

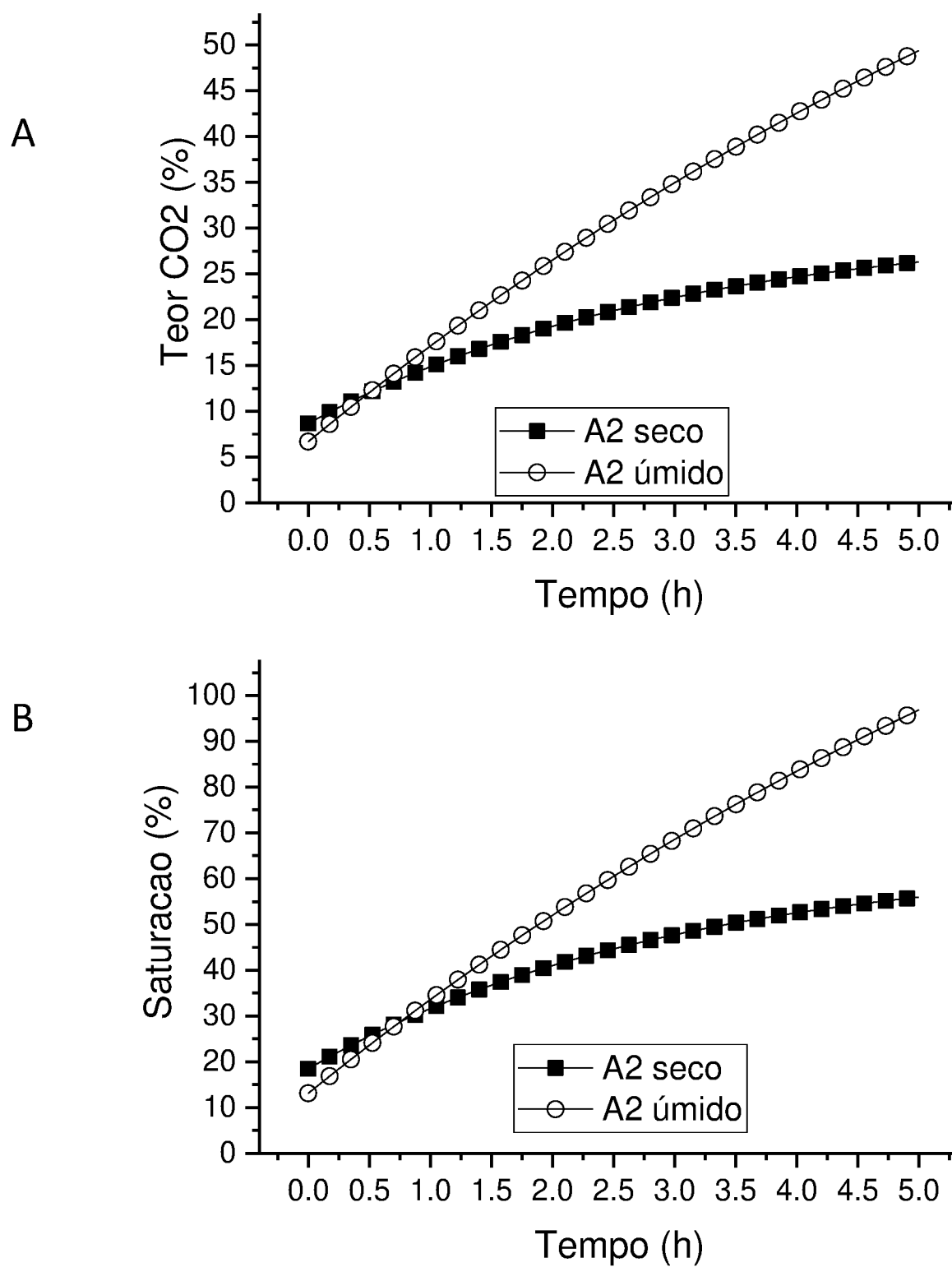


FIGURA 6

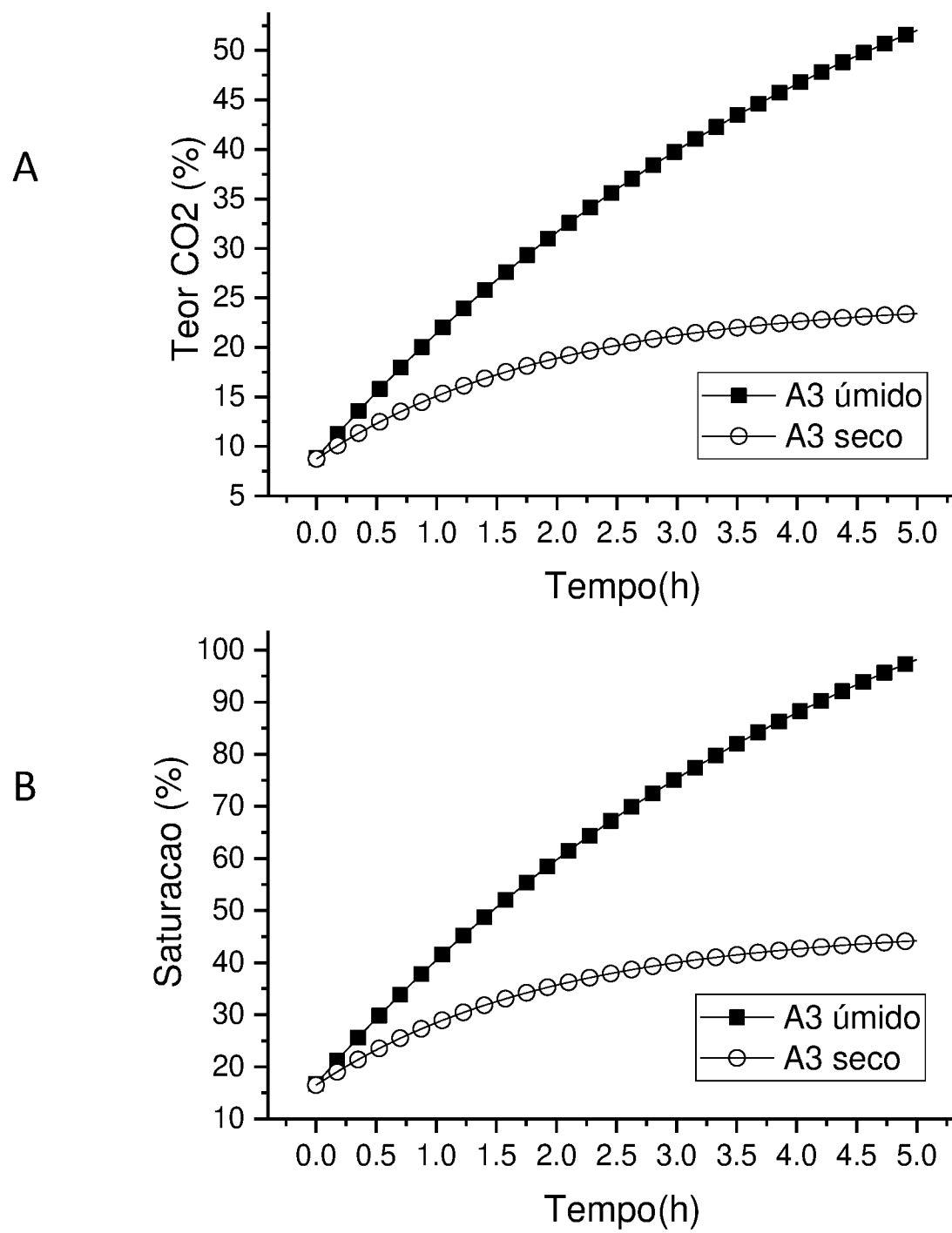


FIGURA 7

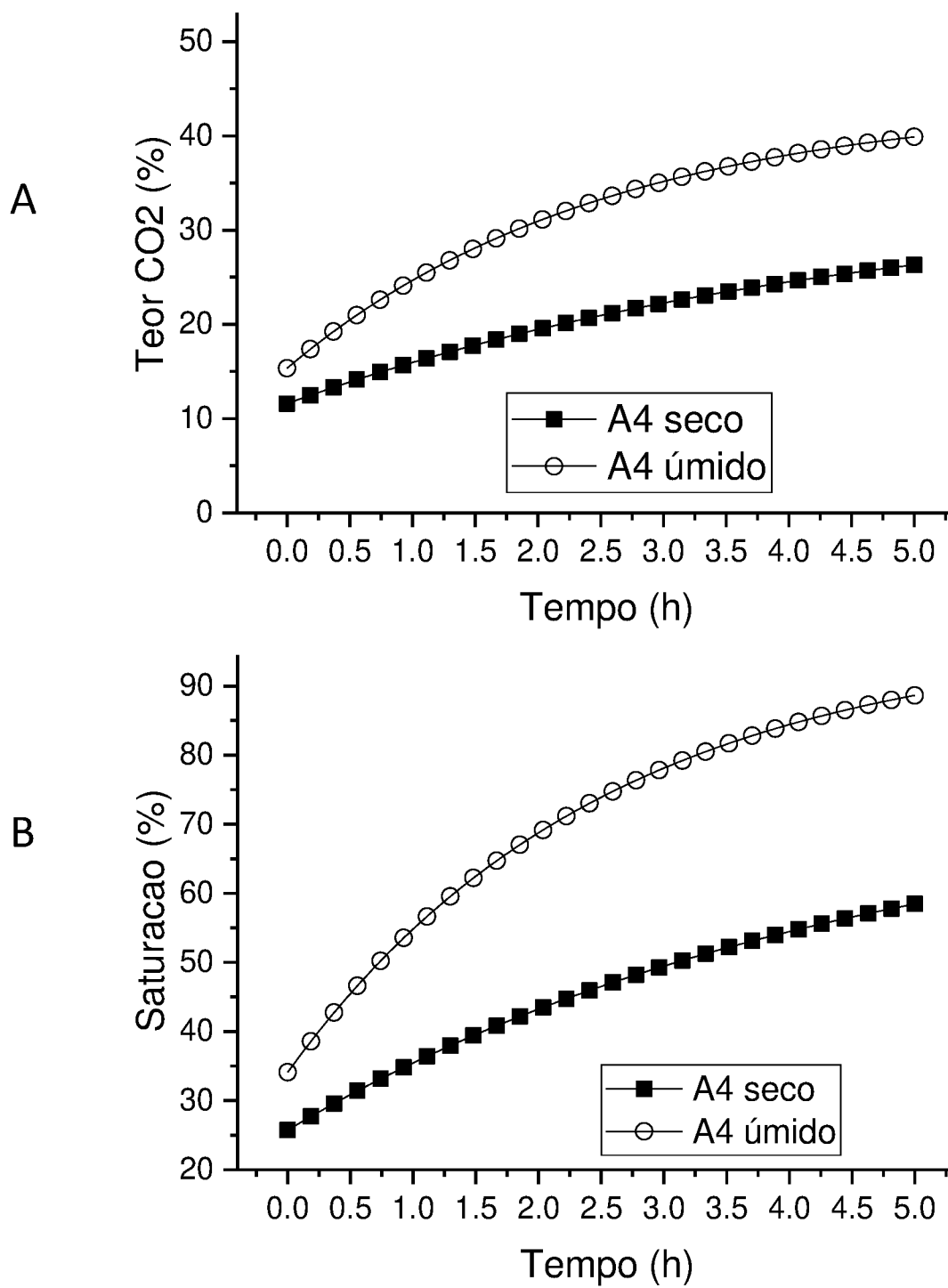


FIGURA 8

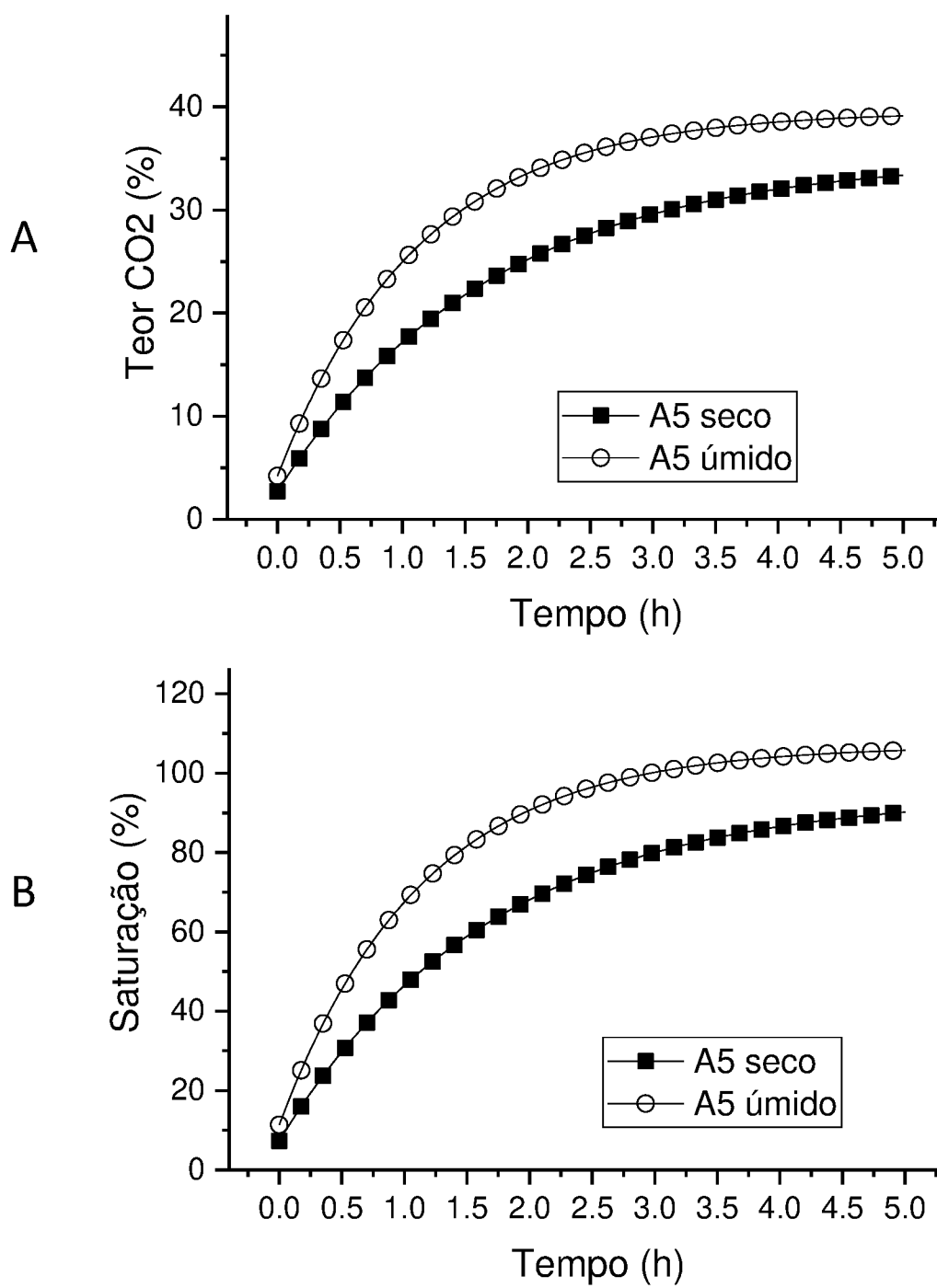


FIGURA 9

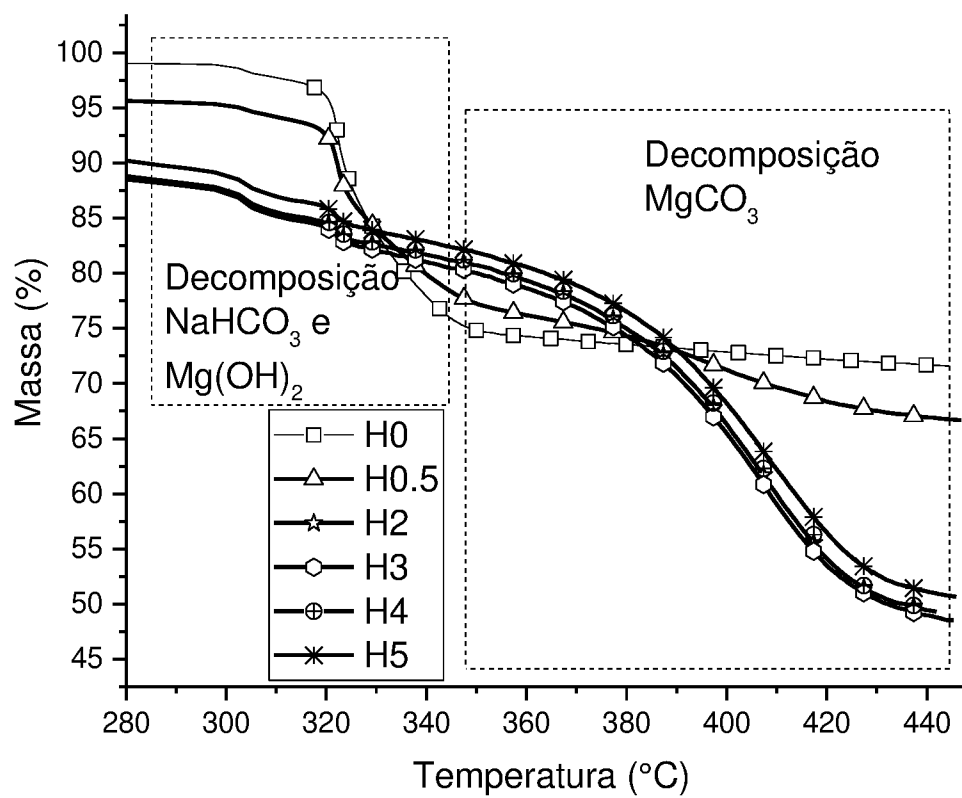


FIGURA 10

CORRECTED VERSION
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2019/050553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/04 (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)

B01J20

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

PORTAL CAPES

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

CAPLUS, EPODOC, SCIENCE DIRECT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BR 102013019137 A2 (UNIV MINAS GERAIS [BR]) 25 August 2015 (2015-08-25) The whole document.	1-4, 7-11
Y	KR 20110047302 A 09 May 2011 (2011-05-09) The whole document.	1-4, 7-11
Y	AL-MAMOORI, A.; THAKKAR, H.; LI, X.; ROWNAGHI, A.A.; REZAEI, F. "Development of potassium- and sodium-promoted CaO adsorbents for CO₂ capture at high temperatures" <i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>, v. 56, No. 29, p. 8292-8300, 2017. 07 July 2017 (2017-07-07) The whole document.	1-4, 7-11



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 application or patent 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 such 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

03/02/2020

Date of mailing of the international search report

14/02/2020

Name and mailing address of the ISA/**BR**



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua Mayrink Veiga nº 9, 6º andar
cep: 20090-910, Centro - Rio de Janeiro/RJ
+55 21 3037-3663

Facsimile No.

Authorized officer

Flavia de Almeida Braggio

+55 21 3037-3493/3742

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2019/050553

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HUANG, L.; ZHANG, Y.; GAO, W.; HARADA, T.; QIN, Q.; ZHENG, Q.; HATTON, T.A.; WANG, Q. "Alkali carbonate molten salt-coated CaO with highly improved CO₂ capture capacity" <i>Energy Technology</i>, v. 5, No. 8, p. 1328-1336, 2016. 05 December 2016 (2016-12-05) The whole document.	1-4, 7-11
X	PAWLAK-KRUCZEK, H.; BARANOWSKI, M. "Effectiveness of CO₂ capture by calcium looping with regenerated calcium sorbents – last step calcination" <i>Energy Procedia</i>, v. 105, p. 4499-4512, 2017. May 2017 (2017-05) The whole document.	5,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR2019/050553

BR 102013019137 A2	2015-08-25	BR 102013019137 A8	2016-01-26
-----	-----	-----	-----
KR 20110047302 A	2011-05-09	KR 101155303 B1	2012-06-12
-----	-----	-----	-----

VERSÃO CORRIGIDA
RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº
PCT/BR2019/050553

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

B01J 20/04 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

B01J20

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

PORTAL CAPES

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

CAPLUS, EPODOC, SCIENCE DIRECT

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
Y	BR 102013019137 A2 (UNIV MINAS GERAIS [BR]) 25 agosto 2015 (2015-08-25) Todo o documento.	1-4, 7-11
Y	KR 20110047302 A 09 maio 2011 (2011-05-09) Todo o documento.	1-4, 7-11
Y	AL-MAMOORI, A.; THAKKAR, H.; LI, X.; ROWNAGHI, A.A.; REZAEI, F. "Development of potassium- and sodium-promoted CaO adsorbents for CO ₂ capture at high temperatures" <i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i> , v. 56, No. 29, p. 8292-8300, 2017. 07 julho 2017 (2017-07-07) Todo o documento.	1-4, 7-11

☒ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C

☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

03/02/2020

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

14/02/2020

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua Mayrink Veiga nº 9, 6º andar
cep: 20090-910, Centro - Rio de Janeiro/RJ
+55 21 3037-3663

Nº de fax:

Funcionário autorizado

Flavia de Almeida Braggio

Nº de telefone:

+55 21 3037-3493/3742

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
Y	HUANG, L.; ZHANG, Y.; GAO, W.; HARADA, T.; QIN, Q.; ZHENG, Q.; HATTON, T.A.; WANG, Q. "Alkali carbonate molten salt-coated CaO with highly improved CO₂ capture capacity" <i>Energy Technology</i>, v. 5, No. 8, p. 1328-1336, 2016. 05 dezembro 2016 (2016-12-05) Todo o documento.	1-4, 7-11
X	----- PAWLAK-KRUCZEK, H.; BARANOWSKI, M. "Effectiveness of CO₂ capture by calcium looping with regenerated calcium sorbents – last step calcination" <i>Energy Procedia</i>, v. 105, p. 4499-4512, 2017. maio 2017 (2017-05) Todo o documento.	5,6

Informação relativa a membros da família da patentes

PCT/BR2019/050553

Formulário PCT/ISA/210 (anexo da família de patentes) (Julho 2009)