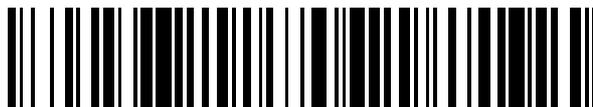


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 856**

21 Número de solicitud: 201230837

51 Int. Cl.:

B01D 53/62 (2006.01)

B01J 20/22 (2006.01)

C01B 31/16 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

31.05.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.01.2014

71 Solicitantes:

**INSTALACIONES INABENSA, S.A. (50.0%)
C/ Energía Solar Nº 1 - Campus Palmas Altas,
Parcela Z-E-3
41014 Sevilla ES y
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SERRANO GRANADOS, David Pedro;
SANZ MARTÍN, Raúl;
PIZARRO DE ORO, Patricia;
ARENCIBIA VILLAGRÁ, Amaya;
LÓPEZ FUENTES, Antonio Luis;
ESTEBAN PORTILLO, Elisabet;
LÓPEZ DOMÍNGUEZ, José y
MORIÑA DÍAZ, Isabel**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **Carbón mesoestructurado funcionalizado con grupos amino, método de síntesis y aplicación en captura de CO₂**

57 Resumen:

Carbón mesoestructurado funcionalizado con grupos amino, método de síntesis y aplicación en captura de CO₂.

La presente invención se refiere a un material adsorbente de CO₂ obtenible a partir de un proceso de síntesis que comprende funcionalizar un carbón mesoestructurado de partida que presenta al menos un sistema de poros, dichos poros con tamaños comprendidos entre 2 y 50 nm incluidos ambos límites; una superficie específica igual o mayor de 200 m²/g y un volumen de poro igual o mayor de 0,5 cm³/g, con grupos amino mediante incorporación en su estructura de moléculas orgánicas aminadas. Asimismo, la presente invención se refiere al propio procedimiento de síntesis para la obtención del material adsorbente de CO₂, mediante funcionalización de la superficie de un carbón mesoestructurado como el descrito con grupos amino, así como la aplicación del material en la captura selectiva de CO₂ en corrientes gaseosas, mediante proceso de adsorción-desorción.

ES 2 436 856 A1

DESCRIPCIÓN

CARBÓN MESOESTRUCTURADO FUNCIONALIZADO CON GRUPOS AMINO, MÉTODO DE SÍNTESIS Y APLICACIÓN EN CAPTURA DE CO₂**Campo de la invención**

La presente invención se engloba en el Área de Química, más concretamente en la obtención de nuevos materiales adsorbentes de CO₂ aplicables a procesos industriales donde dicho gas se produce.

Estado de la técnica

El Cambio Climático es un hecho constatado, consecuencia del aumento exponencial de las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, especialmente de CO₂ antropogénico, según se afirma en el último informe del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC).

La separación de CO₂ de otros gases ligeros se lleva realizando desde hace décadas. En los últimos años existe un creciente interés por la separación del CO₂ de corrientes gaseosas asociadas a procesos de combustión industriales entre otros. El motivo es la importancia de este gas en el citado fenómeno de Cambio Climático global. Las Tecnologías de Captura y Almacenamiento de CO₂ (Tecnologías CAC) aplicadas a la producción energética consisten fundamentalmente en la implantación de nuevos conceptos de centrales térmicas, provistas de aquellos equipos y unidades que permitan evitar la emisión del CO₂ resultante de la combustión de combustibles fósiles, capturándolo para posteriormente transportarlo y almacenarlo de forma permanente. Por ejemplo, una ubicación lógica para situar un sistema de captura postcombustión de CO₂ en una central térmica de carbón pulverizado es después de la unidad de desulfuración de gases. En este punto, la corriente gaseosa se encuentra a presión atmosférica, temperatura de unos 47°C y con la siguiente composición media: CO₂ (10-15%), H₂O (8-10 %), N₂ (70-75%), O₂ (4-6 %), CO (100 ppm), SO_x (<150 ppm), NO_x (<900 ppm), etc. La cantidad de agua presente en la corriente depende de la temperatura de ésta ya que se trata de una corriente saturada en agua.

Las principales metodologías empleadas para la separación del CO₂ de otros gases ligeros son: destilación criogénica, purificación con membranas, absorción con líquidos y adsorción utilizando sólidos. La destilación criogénica se ha empleado en la separación de CO₂ de otros gases, sin embargo no se considera viable económicamente para la separación de éste en una corriente de gases de chimenea de las características del proceso comentado anteriormente. La separación con membranas se suele llevar a cabo en corrientes con una elevada concentración de CO₂, como en el caso de separación de depósitos de gas natural. También es válida para procesos en los que el CO₂ se encuentra a elevadas presiones, hecho que no ocurre en la aplicación anterior. Los procesos de absorción de CO₂ con disoluciones acuosas de aminas son comerciales a menor escala, aunque presentan ciertos inconvenientes: elevada penalización energética, alto consumo de materias primas, corrosión de los equipos y necesidad de purificación previa de los gases hasta concentraciones inferiores a 1 y 5 ppm de SO₂ y NO_x, respectivamente.

La adsorción mediante sólidos regenerables es una tecnología emergente que está siendo considerada como una alternativa potencialmente válida para la captura de CO₂ en los gases de combustión de centrales termoeléctricas. Las principales características que debe cumplir un sólido adsorbente para esta aplicación son: cinéticas de adsorción y desorción rápidas, alta capacidad de adsorción, regenerable y estable a ciclos consecutivos de adsorción/desorción, estable frente a componentes y/o contaminantes de la corriente (agua, SO_x, NO_x) y un amplio rango de operación en adsorción y desorción.

El hecho de que en las centrales térmicas el proceso de adsorción/desorción de CO₂ se tiene que llevar a cabo en condiciones de baja presión ($P_{CO_2} < 0,15$) y relativa alta temperatura (45-110°C), provoca que una gran cantidad de materiales adsorbentes típicos tales como zeolitas, carbones activados, arcillas pilareadas, etc., no sean capaces de adsorber una importante cantidad de CO₂. Además, debido a que en estos adsorbentes mencionados la adsorción se produce de forma física, los factores de separación (relación CO₂/N₂, etc.) encontrados suelen ser bastante bajos (Siriwardane, R. V.; Shen, M. S.; Fisher, E. P.; Poston, J. A.; Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon. Energy & Fuels, 2001, 15, 279-284).

La utilización de sólidos adsorbentes que incorporen en su estructura porosa grupos orgánicos básicos, como por ejemplo aminas, es una vía prometedora para poder llevar a cabo procesos de adsorción química selectiva de CO₂ en las condiciones de trabajo requeridas. La interacción entre los grupos superficiales básicos (grupos amino) y las moléculas ácidas de CO₂ tiene lugar mediante la formación en la superficie del material adsorbente de carbamato amónico, en condiciones anhidras, y bicarbonato de amonio en presencia de agua. Además, aunque el proceso tenga lugar con moléculas análogas a las empleadas en absorción, la inmovilización de aminas en sólidos minimiza alguno de los problemas existentes en los procesos de absorción que emplean disoluciones acuosas de aminas: se reduce la cantidad de amina evaporada en el proceso de regeneración debido a que ésta se encuentra más fuertemente retenida en la estructura porosa del sólido, se reduce la

corrosión de los equipos debido a que se minimiza el contacto del sólido adsorbente con la superficie del equipo, respecto del que se produce con la disolución acuosa de aminos y, finalmente, se reduce significativamente el coste energético del proceso de regeneración. Esto último se debe a que en el proceso de regeneración de una disolución acuosa de aminos es necesario suministrar energía tanto para calentar la parte correspondiente a aminos como la importante cantidad de agua que la acompaña. En el caso de un sólido adsorbente que incorpora moléculas conteniendo grupos amino en su estructura porosa tan solo hay que calentar dicho sólido. Teniendo en cuenta que el calor específico del agua es 4,2 kJ/kg·K y el de un sólido poroso silíceo típico es en torno a 0,8 kJ/kg·K, parece claro que se puede conseguir un ahorro energético importante.

Actualmente, ya se han empleado satisfactoriamente diferentes soportes impregnados con líquidos orgánicos que contienen grupos amino para eliminar el CO₂ existente en la atmósfera de recintos cerrados, como pueden ser aeronaves, submarinos o vehículos espaciales (Birbara, P.J., Nalette, T.A. U.S. Patent 5376614, 1994; Birbara, P.J., Nalette, T.A. U.S. Patent 5492683, 1996; Birbara, P.J., Nalette, T.A. U.S. Patent 5620940, 1997; Birbara, P.J., Filburn T.P., Nalette, T.A. U.S. Patent 5876488, 1999). Sin embargo, las condiciones de operación de estas aplicaciones, desde el punto de vista de composición de gases, temperatura y presión, son totalmente diferentes a las existentes en los gases de chimenea de una central termoeléctrica. Así, por ejemplo, se han empleado soportes orgánicos poliméricos impregnados con polietilenimina, PEI, compuesto que presenta una elevada proporción de grupos amino en su estructura y, por tanto, multitud de centros básicos donde interaccionar con las moléculas de CO₂. En este sentido, algunos investigadores han incorporado aminos orgánicas en distintos tipos de soportes de forma que éstas se encuentren unidas mediante enlaces químicos con dicho soporte. De esta manera, se puede incrementar la estabilidad térmica de los grupos amino incorporados en dichos materiales. El reciente desarrollo de materiales mesoestructurados con elevada superficie específica, sobre la que anclar numerosos grupos funcionales amino, así como una estructura porosa con un tamaño y volumen de poro elevado, que permiten una rápida transferencia de materia por su interior, ha provocado que en los últimos años se esté empleando un importante esfuerzo investigador en la preparación de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino para su aplicación como adsorbentes en la captura selectiva de CO₂.

Se han publicado en bibliografía un gran número de trabajos en los que se preparan materiales silíceos funcionalizados mediante anclaje de grupos aminopropil en sílice amorfa mesoporosa y materiales mesoporosos estructurados tales como SBA-1, SBA-15, MCM-41, MCM-48, etc. (Vrancker, K.C., Van Der Voort, P., Possemiers, K., Vansant, E.F., Surface and structural properties of silica gel in the modification with γ -aminopropyltriethoxysilane. *J. Colloid Interface Sci.* 1995, 174, 86-91; T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent, *Applied Catalysis A, General* (2010), doi:10.1016/j.apcata.2012.02.004). Partiendo de la hipótesis de que mayor concentración de grupos amino accesibles al CO₂ implica una mayor capacidad de adsorción hacia este compuesto, algunos autores han optado por funcionalizar diferentes soportes silíceos con moléculas que contengan varios grupos amino en su estructura (A. Samanta, A. Zhao, G.K.H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta. *Postcombustion CO₂ Capture using solid sorbents – a review.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, ASAP, DOI: 10.1021/ie200686q).

Análogamente a los materiales silíceos mesoestructurados, en los últimos años se está evaluando la posibilidad de incorporar grupos básicos capaces de adsorber selectivamente CO₂ en soportes basados en materiales carbonosos. Así, Arenillas y colaboradores publicaron en 2005 el potencial de eliminación de CO₂ a partir de carbones enriquecidos en nitrógeno preparados mediante co-pirólisis de azúcar y una serie de compuestos orgánicos que contenían diferentes funcionalidades de nitrógeno (Arenillas A., Drage T.C., Smith K., Snape C.E., CO₂ removal potential of carbons prepared by co-pyrolysis of sugar and nitrogen containing compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74 (2005) 298–306). Estos autores concluyeron que la capacidad de adsorción de CO₂ depende más del tipo de funcionalidad de nitrógeno incorporada que de la cantidad total de nitrógeno incorporada. En el mejor de los casos la capacidad de adsorción a temperatura ambiente y presión atmosférica de los materiales preparados fue cercana a un 9% en peso. Este mismo autor llevó a cabo la impregnación de carbones de bajo coste, derivados de cenizas volantes, con bases orgánicas como la polietilenimina (Arenillas A., Smith K.M., Drage T.C., Snape C.E., CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials. *Fuel* 84 (2005) 2204–2210). Los materiales preparados presentaron una capacidad de adsorción de CO₂ puro a presión atmosférica y 75°C de un 4,5% en peso. Maroto-Valer y colaboradores llevaron a cabo ensayos de adsorción con CO₂ puro a 30 y 75°C y presión atmosférica de carbones tipo antracitas activadas con vapor a diferentes temperaturas, así como modificadas superficialmente mediante tratamiento térmico con NH₃ o impregnadas con polietilenimina (Maroto-Valer M. Mercedes, Tang Zhong, Zhang Yinzi, CO₂ capture by activated and impregnated anthracites. *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1487– 150). Los resultados obtenidos mostraron, en el mejor de los casos, una capacidad máxima de adsorción cercana al 6% en los ensayos realizados a 30°C, mientras que ésta no superaba el 3% en los realizados a 75°C. Arenillas y colaboradores también modificaron la superficie de carbones de bajo coste, derivados de polietilentereftalato (PET) reciclado, incorporando químicamente nitrógeno dentro de la matriz carbonosa a partir de compuestos con diferentes funcionalidades de nitrógeno, hecho que genera un incremento del número de grupos básicos (Arenillas A., Rubiera F., Parra J.B., Ania C.O., Pis J.J., Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection. *Applied Surface Science* 252 (2005) 619–624). Se obtuvieron capacidades de adsorción de CO₂ puro a temperatura ambiente y 373 K de 4,8% y 1,2%, respectivamente. Los autores indicaron la necesidad de desarrollar materiales con una mayor superficie

específica para poder incrementar el contenido en nitrógeno, pero además mostraron la importancia que tiene la naturaleza del compuesto nitrogenado incorporado. Drage y colaboradores prepararon materiales carbonosos enriquecidos en nitrógeno a partir de resinas polimerizadas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído en presencia de K_2CO_3 como agente de activación químico (Drage T.C., Arenillas A., Smith K.M., Pevida C., Piippo S., Snape C.E. Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. Fuel 86 (2007) 22–31). Estos materiales fueron capaces de adsorber en torno a un 8% en peso de CO_2 a 25°C, aunque al incrementar la temperatura a 75°C estos valores disminuyeron por debajo del 3,6%. Plaza y colaboradores evaluaron la adsorción de CO_2 sobre un carbón comercial activado (carbón Norit CGP Super) impregnado con moléculas que contenían diferentes compuestos amino, Dietilentriamina (DETA), Pentaetilenhexamina (PEHA) y Polietilenimina (PEI) (Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J.J.; CO_2 capture by adsorption with nitrogen enriched carbons., Fuel, 2007, 86, 2204–2212). La capacidad de adsorción de CO_2 de estos materiales fue inferior al propio carbón activo, concluyendo que este método de impregnación no parece ser una forma efectiva de adsorber CO_2 a temperatura ambiente ya que se bloquean los microporos, que son los responsables del proceso de fisiorción de CO_2 en dichas condiciones. Estos autores plantearon como objetivo aumentar el proceso de quimisorción mediante la modificación química superficial pero sin anular la posible fisiorción.

Chungsyng Lu y colaboradores publicaron un trabajo en el que comparan la capacidad de adsorción de CO_2 por parte de diferentes materiales publicados en bibliografía junto con muestras de nanotubos de carbono, carbón granulado activado y zeolitas modificadas mediante anclaje de 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS) (Chungsyng Lu, Hsunling Bai, Bilen Wu, Fengsheng Su and Jyh Feng Hwang, Comparative study of CO_2 capture by carbon nanotubes, activated carbons, and zeolites. Energy Fuels, 2008, 22 (5), 3050–3056). Las medidas de adsorción las realizaron con una concentración inicial de CO_2 entre un 5 y un 50%, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Los autores concluyeron que de los diferentes materiales comparados, los nanotubos de carbono impregnados con APTS son los que presentan una mejor capacidad de adsorción, siendo ésta de un 4,1% para una corriente con un 10% en CO_2 y de un 9,6% para una corriente con un 50%.

Pevida y colaboradores publicaron en 2008 un trabajo en el que introducen funcionalidades orgánicas básicas en dos carbones comerciales tratándolos con una corriente gaseosa de NH_3 en un rango de temperaturas entre 200 y 800°C (Pevida C., Plaza M.G., Arias B., Feroso J., Rubiera F., Pis J.J.. Surface modification of activated carbons for CO_2 capture. Applied Surface Science 254 (2008) 7165–7172). Estos autores concluyeron que mediante este tratamiento se puede funcionalizar la superficie de dichos carbones sin alterar la estructura porosa de los mismos. De este modo, consiguieron mejorar ligeramente las propiedades adsorbentes hacia el CO_2 de los carbones tratados frente a los materiales sin tratar.

Aunque la funcionalización de los carbones mencionados permite obtener sólidos adsorbentes de CO_2 con mejores propiedades que los propios carbones sin tratar, estos materiales son microporosos y/o presentan distribuciones de tamaño de poro irregulares, lo que conlleva que no todos los grupos amino incorporados al material resulten accesibles al CO_2 .

Una de las tendencias actuales en la preparación de materiales carbonosos es el nano-moldeo o nano-replicación, basado en el empleo de moldes sólidos (exo-nanomoldeo) o líquidos (endo-nanomoldeo) que actúan como agentes directores de la estructura del carbón. La principal ventaja de esta técnica es el fácil control de las propiedades estructurales de los materiales sintetizados. Así, se puede controlar el ordenamiento poroso del material (tamaño de poro, porosidad, conectividad entre los poros, etc.), las propiedades macroscópicas relacionadas con el tamaño de partícula y abre la posibilidad de sintetizar materiales carbonosos con una distribución regular de poros en el rango de los mesoporos (2-50 nm). Este último hecho posibilita la aplicación de estos materiales en procesos en los que los carbones obtenidos mediante tratamientos convencionales de activación (física o química) no podrían ser empleados, ya que éstos son microporosos o micro-mesoporosos, pero con tamaños de poro medio inferiores a 3-4 nm.

Se ha puesto de manifiesto la necesidad de encontrar un proceso de captura del CO_2 emitido en procesos de combustión en fuentes fijas que sea energética y económicamente ventajoso. En este sentido, la presente invención plantea la obtención y utilización de materiales carbonosos mesoporosos ordenados con distribución regular de poros, en adelante carbones mesoestructurados, en los que se incorporen moléculas conteniendo grupos amino, para su aplicación en la captura selectiva de CO_2 de corrientes gaseosas asociadas a procesos de combustión. Aunque existen patentes y trabajos bibliográficos relacionados, por un lado con la síntesis de carbones mesoestructurados, y por otro con la aplicación de otro tipo de sólidos porosos que contienen grupos amino en su estructura en procesos de adsorción de CO_2 , la presente invención se refiere al desarrollo de eficaces adsorbentes de CO_2 que son carbones mesoestructurados funcionalizados con grupos amino. Las ventajas de estos adsorbentes frente a otros son, por una parte que su estructura porosa da lugar a propiedades texturales adecuadas para que la difusión de las moléculas de CO_2 a través del adsorbente no tenga limitación, y por otra, que los grupos amino, que son los responsables de la adsorción selectiva, son accesibles gracias a la estructura mesoporosa y ordenada del carbón. Estos adsorbentes se obtienen mediante la funcionalización con grupos amino de los carbones mesoestructurados y se aplican en la adsorción selectiva de CO_2 , que puede llevarse a cabo mediante procesos de cambio de presión (PSA, *pressure swing adsorption*), cambio de

temperatura (TSA, *temperature swing adsorption*) o aplicación de vacío (VSA, *vacuum swing adsorption*), tanto si el CO₂ se encuentra puro, como diluido en corrientes gaseosas de diferente composición y en distintas condiciones de presión y temperatura, como por ejemplo, las corrientes gaseosas provenientes de procesos de combustión.

5

Descripción general de la invención

La presente invención se refiere en un primer aspecto a un material adsorbente de CO₂ obtenible a partir de un proceso de síntesis que comprende funcionalizar un carbón mesoporoso ordenado de partida (o lo que es lo mismo, mesoestructurado) con grupos amino mediante incorporación en su estructura de moléculas orgánicas aminadas; es decir, carbones mesoestructurados funcionalizados con grupos amino. Por mesoporoso ordenado (o mesoestructurado) se entiende en el ámbito de la presente memoria un material poroso cuyos poros tienen un diámetro comprendido entre 2 y 50 nm, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, con geometría y tamaños uniformes y dispuestos ordenadamente de acuerdo a un patrón definido. En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al propio procedimiento de síntesis de dicho material adsorbente de CO₂. En otro aspecto, la invención engloba el uso o aplicación de dicho material en un método de captura (adsorción) selectiva de CO₂ contenido en una corriente gaseosa, en estado puro o diluido con otros gases.

10

15

20

25

El primer aspecto de la invención lo constituye el material adsorbente de carbón mesoestructurado obtenible mediante funcionalización con grupos amino. Los carbones mesoestructurados de partida a los que se refiere la presente invención son materiales carbonosos mesoporosos ordenados que pueden presentar uno o más sistemas de poros, dichos poros con tamaños comprendidos entre 2 y 50 nm incluidos ambos límites; una superficie específica igual o mayor de 200 m²/g y un volumen de poro igual o mayor de 0,5 cm³/g. Los grupos amino que contiene el material adsorbente pueden ser seleccionados dentro del grupo compuesto por grupos amino primarios, secundarios, terciarios, aromáticos y cualquier combinación de los mismos; es decir estos grupos amino pueden ser todos del mismo tipo o de diferentes tipos a la vez.

30

Las ventajas de estos adsorbentes frente a otros son, por una parte que su estructura porosa da lugar a propiedades texturales adecuadas para que la difusión de las moléculas de CO₂ a través del adsorbente no tenga limitación, y por otra, que los grupos amino con los que se funcionaliza, y que son los responsables de la adsorción selectiva de CO₂, son accesibles gracias a la estructura mesoporosa y ordenada. En definitiva, son adsorbentes muy eficaces para la aplicación propuesta.

35

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al propio procedimiento de síntesis del material adsorbente de CO₂ descrito anteriormente. Dicho procedimiento comprende al menos funcionalizar el material de carbón mesoporoso ordenado de partida, que posee las propiedades antes definidas, en cualquiera de sus variantes, con grupos amino, que pueden ser de diferente naturaleza (primarios, secundarios, terciarios y/o aromáticos) mediante incorporación de moléculas orgánicas aminadas. Esta etapa puede realizarse por varios métodos, como por ejemplo el anclaje o la impregnación.

40

45

El procedimiento tiene por objeto dotar al carbón mesoestructurado de una selectividad adecuada para su uso en adsorción selectiva de CO₂, gracias a la incorporación en su estructura porosa de moléculas orgánicas que contienen los grupos amino. Debe entenderse de la presente memoria que cualquier aspecto esencial o preferido descrito para el procedimiento de síntesis se aplica también para definir el producto objeto de protección, ya que éste se define a través del material de partida y de la forma en que se sintetiza.

50

55

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso o aplicación del material adsorbente objeto de la invención para capturar selectivamente CO₂ contenido en una corriente gaseosa, en estado puro o diluido junto con otros gases, o lo que es lo mismo: un método de captura selectiva del CO₂ contenido en una corriente gaseosa mediante el citado carbón mesoestructurado funcionalizado con grupos amino. Dicho método comprende en primer lugar una etapa de adsorción poniendo en contacto el material adsorbente que se encuentra dispuesto en forma de lecho con la corriente de gas, que puede llevarse a cabo a múltiples presiones y temperaturas, y en segundo lugar una etapa de desorción, que también puede realizarse en diversas condiciones: cambio de presión (PSA, *pressure swing adsorption*), cambio de temperatura (TSA, *temperature swing adsorption*), aplicación de vacío (VSA, *vacuum swing adsorption*) o cualquier combinación de ellos sobre el lecho adsorbente.

Descripción detallada de la invención

60

Preferentemente, el material carbonoso mesoestructurado de partida presenta una superficie específica en el rango 200-3000 m²·g⁻¹, incluidos ambos límites.

65

De manera preferida también, el material carbonoso mesoestructurado de partida presenta un volumen de poros comprendido entre 0,5 – 3 cm³·g⁻¹, incluidos ambos límites.

En una realización particular y preferida de la presente invención, el material carbonoso mesoestructurado de partida presenta al menos un sistema de poro, una distribución regular de tamaños de poro comprendida entre 2-50 nm incluidos ambos límites, una superficie específica comprendida entre 200 y 3000 m².g⁻¹ incluidos ambos límites, y un volumen de poros comprendido entre 0.5 – 3 cm³.g⁻¹, incluidos ambos límites.

El material adsorbente mesoestructurado puede presentar uno o más sistemas de poros. Así, en un aspecto particular de la presente invención, el material carbonoso mesoestructurado de partida presenta un sistema único de poros, más preferentemente con una distribución estrecha del tamaño medio de poro comprendida entre 3 y 10 nm, siendo más preferiblemente de 3,3 nm. En otro aspecto particular de la presente invención, el material carbonoso mesoestructurado de partida presenta dos sistemas de poros (denominado también sistema bimodal de poros) de tamaño medio diferente entre sí, estando preferentemente el tamaño medio de los poros comprendido entre 3 y 10 nm, y siendo más preferiblemente el tamaño medio de poro de un sistema y otro de 3,3 y 4,8 nm, respectivamente.

De manera ilustrativa, aunque no limitante de la invención, el material carbonoso mesoestructurado de partida que se funcionaliza con grupos amino puede ser seleccionado entre materiales conocidos como son por ejemplo CMK-3 o CMK-5, el primero presentando un único sistema de poros y el segundo con doble sistema de poros. Estos materiales no han sido hasta ahora funcionalizados con grupos amino y utilizados como adsorbente de CO₂.

El material adsorbente mesoestructurado funcionalizado tiene preferentemente diferentes tipos de grupos amino (seleccionados dentro del grupo compuesto por grupos primarios, secundarios, terciarios y/o aromáticos), es decir, más de un tipo de grupo amino, que son los sitios activos responsables de la fijación del CO₂ sobre el material adsorbente. También preferentemente, las moléculas orgánicas aminadas que contienen los grupos amino son seleccionadas dentro del grupo compuesto por moléculas simples, moléculas poliméricas, compuestos organosilanos que contienen al menos un grupo amino y cualquier combinación de ellos.

En un caso particular de la invención, la funcionalización se realiza mediante impregnación física directa de la superficie del carbón de partida utilizando una disolución alcohólica que contiene moléculas orgánicas aminadas seleccionadas entre molécula simple, molécula polimérica y cualquier combinación de ambas. En otro caso particular alternativo, la funcionalización se realiza mediante anclaje covalente de compuestos organosilanos que contienen al menos un grupo amino.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, la molécula aminada es tetraetilenpentamina cuando dicha molécula es simple, la molécula aminada es polietilenimina cuando dicha molécula es polimérica, y la molécula aminada es dietilentriaminopropil-trimetoxisilano cuando dicha molécula es un compuesto organosilano. Todas ellas se seleccionan independientemente unas de otras.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al propio procedimiento de síntesis de los materiales adsorbentes de CO₂ descritos anteriormente, a través del cual estos materiales se caracterizan. Dicho procedimiento comprende al menos funcionalizar el carbón mesoestructurado de partida tal cual se ha definido en cualquiera de sus variantes, con grupos amino mediante incorporación en la estructura del carbón de moléculas orgánicas que contienen dichos grupos amino.

De manera preferida, las moléculas que contienen grupos amino (aminadas) son seleccionadas dentro del grupo compuesto por moléculas simples (por ejemplo, tetraetilenpentamina), moléculas poliméricas (por ejemplo, polietilenimina), compuestos organosilanos que contienen al menos un grupo amino y cualquier combinación de ellos. Más preferiblemente, el organosilano contiene más de un grupo amino, y más preferiblemente todavía dicho organosilano es dietilentriaminopropil-trimetoxisilano.

En un aspecto particular de la invención, los grupos amino se incorporan (es decir, el carbón se funcionaliza) mediante impregnación física directa de la superficie del carbón utilizando una disolución alcohólica que contiene moléculas orgánicas aminadas, que pueden ser simples (ligeras) o poliméricas. Dichas moléculas son seleccionadas preferentemente entre polietilenimina (polímero) o tetraetilenpentamina (molécula más simple).

En otro aspecto particular de la invención, los grupos amino se incorporan a la superficie del carbón mesoestructurado mediante anclaje covalente de compuestos de tipo organosilano que contienen al menos un grupo amino.

En una realización alternativa de la presente invención, se podría utilizar cualquier otra ruta de síntesis que tenga como objetivo el incremento del contenido en grupos amino en el interior de los poros del carbón mesoestructurado, como por ejemplo la polimerización superficial de moléculas reactivas de aziridina (Liang Z., Fadhel B., Schneider C.J., Chaffee A.L., Stepwise growth of melamine-based dendrimers into mesopores and their CO₂ adsorption properties. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, 111, 536).

La incorporación de moléculas conteniendo grupos amino mediante impregnación física de moléculas simples o poliméricas que contienen uno o varios grupos amino sobre los carbones mesoestructurados se puede realizar de acuerdo a procedimientos conocidos descritos en bibliografía para otro tipo de soportes sólidos que no son carbones mesoestructurados del tipo aquí indicado. Un ejemplo no limitante se puede encontrar en el método descrito por Xu y colaboradores (X. Xu, C. Song, J.M. Andrésen, B.G. Miller, A.W. Scaroni, Preparation and characterization of novel CO₂ "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. Micropor. Mesopor. Mater. 62 (2003) 29–45). En un caso particular de la invención, en primer lugar se disuelve la cantidad de molécula orgánica que contiene grupos amino y que se quiere incorporar en el carbón mesoestructurado de partida en un disolvente compatible, como por ejemplo metanol. Posteriormente se adiciona el carbón mesoestructurado de partida sobre la disolución anterior. El sólido impregnado obtenido se mantiene con agitación durante el tiempo necesario para una correcta difusión interna del compuesto aminado en los poros del carbón, eliminándose posteriormente el disolvente mediante secado.

Por su parte, la incorporación de moléculas conteniendo grupos amino mediante anclaje de compuestos organosilanos que contienen uno o varios grupos amino en su molécula sobre los carbones mesoestructurados de partida se puede realizar de acuerdo a procedimientos descritos en bibliografía para otro tipo de soportes sólidos. Un ejemplo no limitante se puede encontrar en el método descrito por Knowles y colaboradores en el que se incorpora la molécula de dietilentriaminopropil-trimetoxisilano (DT) sobre un soporte silíceo mesoestructurado (Knowles, G. P.; Delaney, S. W.; Chaffee, A. L. Diethylenetriamine[propyl(silyl)]-functionalized (DT) mesoporous silicas as CO₂ adsorbents. J. Am. Chem. Soc., 2006, 45, 2626-2633). El procedimiento experimental empleado se basa en la dispersión del carbón mesoestructurado de partida en un disolvente compatible, como por ejemplo tolueno, y posterior adición de la cantidad correspondiente de compuesto organosilano que se pretenda incorporar. Así, en una realización preferida, la mezcla se calienta a reflujo durante el número de horas necesario (que dependiendo del tipo de organosilano puede variar normalmente entre 2 y 24 horas) para que se produzca la reacción entre los grupos alcoxi del organosilano y los grupos superficiales del carbón mesoestructurado de partida, se filtra la disolución resultante y se lava varias veces con tolueno hasta que no quede compuesto organosilano libre sin reaccionar. El sólido obtenido es secado a temperatura ambiente durante 24 h.

Preferentemente, el procedimiento de obtención del material adsorbente carbonoso aquí descrito comprende además una etapa previa de obtención del carbón mesoestructurado de partida que se va a funcionalizar. Más preferentemente todavía, dicha obtención se realiza mediante exo-nanomoldeo. Más preferentemente todavía, la etapa de exo-nanomoldeo comprende las siguientes subetapas:

- a) sintetizar un molde inorgánico mesoporoso ordenado;
- b) incorporar en la porosidad del molde inorgánico un compuesto precursor de carbón;
- c) carbonizar el precursor de carbón; y
- d) eliminar el molde inorgánico mediante al menos un lavado con un disolvente selectivo (es decir, específico para el molde inorgánico pero no para el carbón obtenido a partir del él).

La preparación de estos materiales carbonosos mesoestructurados de partida mediante exo-nanomoldeo comienza con la síntesis de un molde inorgánico mesoporoso ordenado. Dicho molde inorgánico será determinante en la porosidad del material carbonoso final. Estos moldes inorgánicos mesoporosos ordenados suelen ser preferentemente de silíce. Un ejemplo no limitante de la preparación de un molde inorgánico mesoporoso altamente ordenado se encuentra en la preparación del material SBA-15 puramente silíceo y que presenta dos sistemas de poros interconectados, detallado por D. Zhao y colaboradores (Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka, Galen D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", Science, 1998, 279 (5350), 548). Dicho proceso de preparación del molde inorgánico queda recogido en el Ejemplo 1 de la presente memoria.

La técnica de exo-nanomoldeo es conocida en el campo, como queda recogido en la bibliografía. Un ejemplo no limitante de la preparación de un material carbonoso mesoporoso de elevada superficie específica con dos sistemas de poros altamente ordenados se puede encontrar en el método descrito por A.-H. Lu y colaboradores (An-Hui Lu; Wen-Cui Li; Wolfgang Schmidt; Wolfgang Kiefer; Ferdi Schüth, "Easy synthesis of an ordered mesoporous carbon with a hexagonally packed tubular structure", Carbon, 2004, 42(14), 2939).

El precursor de carbón puede ser un prepolímero orgánico. En este caso particular, antes de proceder con la carbonización una vez preparado el molde inorgánico mesoestructurado se cubre la totalidad de su superficie porosa con dicho prepolímero orgánico mediante impregnación o cualquiera de los métodos existentes para recubrir la superficie porosa de un material con otro. Posteriormente, el prepolímero orgánico polimeriza, con el uso o no de temperatura y el uso o no de un catalizador de polimerización, y el polímero, ya formado, se carboniza bajo una atmósfera inerte, tal como pueden ser helio o argón, preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 200 y 1000°C, incluidos ambos límites. La polimerización del prepolímero orgánico se puede acelerar preferiblemente mediante un incremento de la temperatura a un valor comprendido entre 50°C y 200°C

incluidos ambos límites. También de manera preferida pero no limitante, la polimerización se puede acelerar mediante un catalizador de polimerización, como por ejemplo ácido oxálico o sulfúrico.

Otro procedimiento alternativo consiste en llevar a cabo la etapa de carbonización mediante descomposición pirolítica directa del compuesto precursor de carbón, sin ser necesaria la etapa de polimerización (J. Parmentiera, S. Saadhallah, M. Reda, P. Gibot, M. Rouxa, L. Vidal, C. Vix-Guterl, J. Patarin., New carbons with controlled nanoporosity obtained by nanocasting using a SBA-15 mesoporous silica host matrix and different preparation routes J. Phys.Chem.Sol. 65 (2004) 139–146). Las condiciones de dicha descomposición pirolítica son similares a las comentadas para la carbonización del polímero.

La última etapa de la preparación de los materiales carbonosos mesoporosos ordenados de partida consiste en la eliminación del molde inorgánico, que se puede realizar preferentemente mediante al menos un lavado, más preferentemente mediante al menos 1-3 lavados con al menos un disolvente que disuelve de manera selectiva el molde inorgánico. Dicho disolvente es preferentemente una disolución de hidróxido sódico o una disolución de ácido fluorhídrico. Además, en una realización particular, cada lavado puede realizarse con un disolvente diferente, tal como una disolución de hidróxido sódico o una disolución de ácido fluorhídrico.

En cuanto al método de captura de CO₂ en corrientes gaseosas, o lo que es lo mismo, el uso del material adsorbente para capturar CO₂, el material adsorbente objeto de la invención se utiliza para retener/capturar CO₂ mediante un proceso de adsorción-desorción, es decir, etapas consecutivas de adsorción y desorción que se llevan a cabo a diferentes temperaturas y presiones, etapas en las que el material adsorbente se pone en contacto con la corriente de gases a tratar, de tal forma que se adsorbe el CO₂ en el material y después se somete a regeneración/desorción para recuperar el CO₂. Para ello, puede emplearse cualquiera de las tecnologías desarrolladas de procesos cíclicos de adsorción, ya sea en continuo o discontinuo, en los que en primer lugar se lleva a cabo el proceso de adsorción que puede ocurrir a diferentes presiones y/o temperaturas, y posteriormente se lleva a cabo la regeneración del material adsorbente mediante desorción, modificando las condiciones de presión (PSA, pressure swing adsorption), temperatura (TSA, temperature swing adsorption) o vacío (VSA, vacuum swing adsorption).

Debe entenderse de la presente memoria que la acción de adsorción se refiere a la captura o retención del CO₂ en el material adsorbente con el que se pone en contacto la corriente gaseosa, mientras que la desorción se refiere a la recuperación del CO₂ que es previamente adsorbido en dicho material.

Como se ha especificado, la adsorción se puede realizar tanto en corrientes gaseosas de CO₂ puras como en corrientes en las que el CO₂ se encuentra diluido con otros gases, es decir, donde la corriente a tratar es una mezcla de gases de diferente composición que contiene CO₂, en distintas condiciones de presión y temperatura. En este último caso, la corriente gaseosa es más preferiblemente la corriente gaseosa proveniente de un proceso de combustión.

En una realización preferida, cuando se realiza la adsorción de CO₂ puro, ésta se lleva a cabo poniendo en contacto el material adsorbente con la corriente gaseosa y modificando la presión de CO₂ de 0 a 6 bares, a una temperatura comprendida entre 15°C y 90°C, más preferiblemente a 45°C, mientras que la desorción (o lo que es lo mismo, la recuperación del CO₂ previamente adsorbido en el material) se lleva a cabo combinando un aumento de temperatura, preferiblemente a un intervalo comprendido entre 90°C y 120°C y más preferiblemente hasta 110°C, con la disminución de presión, preferiblemente por aplicación de vacío, y más preferiblemente hasta valores inferiores de 20 mbar.

En otra realización particular y preferida, cuando se realiza la adsorción de CO₂ diluido en corrientes gaseosas de diferente composición (mezcla de gases), la adsorción se lleva a cabo manteniendo el adsorbente en forma de lecho y poniéndolo en contacto con la corriente de gases a presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 15°C y 90°C, más preferiblemente a 45°C, y la subsiguiente desorción se realiza por aumento de temperatura hasta una temperatura comprendida entre 90°C y 120°C, más preferiblemente a 110°C, en corriente de gas inerte. En estos casos, la corriente es preferiblemente la corriente gaseosa proveniente de un proceso de combustión; que más preferiblemente se encuentra a presión atmosférica y a 45°C, y cuya composición presenta los siguientes componentes mayoritarios: N₂ (70-75% vol.), CO₂ (10-15% vol.), O₂ (4-6 % vol.) y H₂O (6-10 % vol.).

Descripción de las figuras

La Figura 1 representa las isothermas de adsorción-desorción de CO₂ puro del carbón mesoestructurado tipo CMK-3 puro y funcionalizado por anclaje con diferentes cantidades de dietiltri Aminopropil-trimetoxisilano. Las isothermas se han realizado a 45°C en un intervalo de presiones entre 0,15 y 6 bar.

La Figura 2 representa las isothermas de adsorción-desorción de CO₂ puro del carbón mesoestructurado tipo CMK-5 puro y funcionalizado por anclaje con diferentes cantidades de dietiltri Aminopropil-trimetoxisilano. Las isothermas se han realizado a 45°C en un intervalo de presiones entre 0,15 y 6 bar.

La Figura 3 es un esquema representativo de las estructuras de polietilenimina (a) y tetraetilpentamina (b).

La Figura 4 representa las isothermas de adsorción-desorción de CO₂ puro del carbón mesoestructurado tipo CMK-3 puro y funcionalizado por impregnación con diferentes cantidades de polietilenimina. Las isothermas se han realizado a 45°C en un intervalo de presiones entre 0,15 y 6 bar.

La Figura 5 representa las isothermas de adsorción-desorción de CO₂ puro del carbón mesoestructurado tipo CMK-3 puro y funcionalizado por impregnación con diferentes cantidades de tetraetilpentamina. Las isothermas se han realizado a 45°C en un intervalo de presiones entre 0,15 y 6 bar.

La Figura 6 representa las isothermas de adsorción-desorción de CO₂ puro del carbón mesoestructurado tipo CMK-5 puro y funcionalizado por impregnación con tetraetilpentamina. Las isothermas se han realizado a 45°C en un intervalo de presiones entre 0,15 y 6 bar.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de materiales sólidos adsorbentes para la captura de CO₂ basados en la funcionalización mediante anclaje de compuestos organosilanos que contengan grupos amino sobre carbones mesoestructurados con un único sistema de poros (CMK-3) y con doble sistema de poros (CMK-5), sintetizados mediante exo-nanomoldeo.

1.a) Preparación del carbón mesoestructurado con un único sistema de poros tipo CMK-3.

- Preparación de un molde inorgánico del tipo SBA-15

La preparación de un molde inorgánico mesoestructurado del tipo SBA-15 se basó en el procedimiento descrito por D. Zhao y colaboradores (Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka, Galen D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", Science, 1998, 279 (5350), 548). Se ha utilizado una mezcladora de 15 litros de volumen empleando el siguiente procedimiento experimental:

- disolución del agente director de estructura, Pluronic P-123 (72 g) en una disolución de HCl de concentración 1,9 mol/L (2,72 kg) a temperatura ambiente mediante agitación lenta durante 2 h aproximadamente;
- calefacción de la disolución anterior a 40°C y adición de la fuente de silicio, tetraetilortosilicato (156 g TEOS). La adición del TEOS se realiza sobre el sistema fuertemente agitado;
- hidrólisis del TEOS a 40°C durante 20 h y fuerte agitación;
- envejecimiento en estufa a 110°C durante 24 h;
- filtración a vacío con embudo Büchner; y
- calcinación en horno a 550°C durante 5 h en aire estático. La rampa de calefacción empleada para obtener dicha temperatura es de 1,8°C/min. La cantidad de SBA-15 obtenida fue de 30g.

El material silíceo obtenido mediante este procedimiento fue un sólido mesoporoso altamente ordenado con una superficie específica de 840 m²·g⁻¹, un volumen de poros de 1,1 cm³·g⁻¹ y una distribución estrecha de tamaños de poro centrada en torno a 9 nm.

- Preparación del carbón mesoestructurado con un único sistema de poros tipo CMK-3:

La preparación del material carbonoso mesoestructurado con un único sistema de poros (CMK-3) se ha realizado de acuerdo al procedimiento descrito por A.-H. Lu y colaboradores (Piotr A. Bazula, An-Hui Lu, Jörg-Joachim Nitz, Ferdi Schüth, "Surface and pore structure modification of ordered mesoporous carbons via a chemical oxidation approach"; Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 108(1-3), 266). Se disuelven 0,12 gramos de ácido oxálico (catalizador de polimerización) en 30 mL de alcohol furfúrico (precursor de carbono) a temperatura ambiente. La disolución resultante se introduce, mediante impregnación, en los poros de 3 gramos del molde inorgánico SBA-15. El exceso de disolución se elimina mediante filtración y lavado con mesitileno. La diferencia fundamental entre el procedimiento experimental seguido y el descrito en bibliografía radica en la cantidad de disolución empleada respecto del volumen de poro del soporte silíceo tipo SBA-15. Mientras que en bibliografía se utiliza un volumen de disolución equivalente al volumen de poros del soporte silíceo (impregnación a humedad incipiente) en el procedimiento seguido en esta patente se ha empleado un gran exceso de disolución respecto a dicho volumen.

El sólido impregnado se sometió a tres tratamientos térmicos consecutivos en aire estático: 50°C durante 12 horas, 70°C durante 12 horas y 90°C durante 48 horas más.

El sólido obtenido se trató, en atmósfera de argón, calentándolo hasta una temperatura de 90°C a razón de

5°C·min⁻¹, aumentando seguidamente la temperatura hasta 150°C a razón de 1°C·min⁻¹, y se mantuvo esta temperatura durante 180 minutos. A continuación se aumentó la temperatura hasta 300°C a razón de 1°C·min⁻¹, manteniéndose esta temperatura durante 5 minutos, pasados los cuales se volvió a aumentar la temperatura hasta 850°C a razón de 5°C·min⁻¹, manteniéndose esta temperatura durante 180 minutos, siempre bajo atmósfera de argón.

El molde inorgánico SBA-15 se extrajo con una disolución 1 M de hidróxido sódico compuesta por 3 gramos de hidróxido sódico, 50 mL de agua destilada y 20 mL de etanol absoluto, por cada gramo de SBA-15 a eliminar, manteniendo la mezcla a 50°C durante 24 horas. El material carbonoso mesoestructurado resultante se lavó diez veces con cada uno de los siguientes disolventes: agua destilada, etanol absoluto, ácido nítrico 0,15 M, agua destilada y acetona. El sólido se secó a 90°C durante 12 horas.

El material carbonoso obtenido mediante este procedimiento fue un sólido mesoporoso altamente ordenado con una superficie específica de 1506 m²·g⁻¹, un volumen de poros de 1,3 cm³·g⁻¹ y una distribución estrecha de tamaños de poro centrada en torno a 3,3 nm.

1.b) Preparación de un carbón mesoestructurado con doble sistema de poros tipo CMK-5.

La síntesis del carbón CMK-5 fue análoga a la descrita para el carbón CMK-3, exceptuando la composición de la disolución de impregnación. En este caso, la disolución está formada por alcohol furfúrico (precursor de carbono), ácido oxálico (catalizador de polimerización) y trimetilbenceno (disolvente) en las siguientes proporciones: 60 % en volumen de alcohol furfúrico en trimetilbenceno y una relación molar de ácido oxálico / alcohol furfúrico de 0,004. Esta disolución se introduce, mediante impregnación a humedad incipiente, en los poros de 1 gramo del molde inorgánico SBA-15.

El material carbonoso resultante fue un sólido mesoporoso altamente ordenado con una superficie específica de 1980 m²·g⁻¹, un volumen de poros de 2,1 cm³·g⁻¹ y una distribución bimodal de tamaños de poro, con tamaños medios de 3,3 y 4,8 nm, respectivamente.

1.c) Funcionalización de los materiales mesoestructurados preparados en las etapas 1.a y 1.b mediante anclaje de compuestos organosilanos que contienen grupos amino

La funcionalización de los carbones mesoestructurados tipo CMK-3 y CMK-5 se llevó a cabo mediante el anclaje de un compuesto organosilano que contiene 3 grupos amino en su molécula, el dietilentriaminopropil-trimetoxisilano (DT). El procedimiento experimental empleado es análogo al utilizado para el anclaje de esta misma molécula en soportes silíceos mesoestructurados (Knowles, G. P.; Delaney, S. W.; Chaffee, A. L. Diethylenetriamine[propyl(silyl)]-functionalized (DT) mesoporous silicas as CO₂ adsorbents. Am. Chem. Soc., 2006, 45, 2626-2633).

El procedimiento experimental empleado se basa en la dispersión del carbón CMK-3 o CMK-5 (0,5 g) en tolueno (250 mL) y posterior adición de la cantidad correspondiente de compuesto organosilano DT. La mezcla obtenida se calienta a reflujo durante 24 horas, se filtra la disolución resultante y se lava tres veces con tolueno. Se ha funcionalizado con diferentes cantidades de DT, equivalentes a suponer que la superficie del carbón presenta 2, 6 y 10 OH/nm² (muestras CMK-3-DT (2OH), (6OH) y (10OH)). El contenido en nitrógeno de las muestras así preparadas es de 6,8, 7,5 y 6,6 % en peso, respectivamente.

Ejemplo 2: Ensayos de adsorción de CO₂ en una corriente de gases de combustión mediante los materiales preparados en el Ejemplo 1.

Para realizar los ensayos de adsorción de CO₂ se ha teniendo en cuenta la composición química aproximada de los gases de combustión de una central térmica de producción de energía eléctrica que usa carbón como combustible después de la unidad de desulfuración, que sería el lugar más adecuado donde colocar el sistema de captura de CO₂. En este punto, se tiene una corriente gaseosa a presión atmosférica, unos 45°C y cuya composición presenta los siguientes componentes mayoritarios: N₂ (70-75% vol.), CO₂ (10-15% vol.), O₂ (4-6 % vol.) y H₂O (6-10 % vol.).

En primer lugar, se han realizado ensayos de adsorción de CO₂ puro a 45°C mediante un equipo de adsorción volumétrica basado en el método Sievert. Los adsorbentes que mejores capacidades de adsorción de CO₂ han presentado en este equipo se han probado en un equipo de adsorción en lecho fijo utilizando una mezcla de gases con la composición anteriormente comentada.

El equipo de adsorción volumétrica empleada para la adsorción de CO₂ puro es un VTI Scientific Instruments HPVA-100. Se ha empleado un doble criterio de equilibrado para cada punto de la isoterma: disminución de la presión menor de 0.0002 bar en 3 minutos o un tiempo máximo de equilibrado de 60 minutos. El procedimiento experimental para la obtención de las isotermas ha sido el siguiente:

- pesada de la muestra a analizar (aproximadamente 200 mg);
- desgasificación a 110 °C con un vacío entre 4 y $8 \cdot 10^{-3}$ mbar durante 2 h en la unidad de desgasificación;
- colocación del portamuestras en la unidad de análisis. Mediante un baño externo se fija la temperatura deseada de análisis ($T = 45^{\circ}\text{C}$) y se somete la muestra a vacío de $4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}$ mbar durante 15 minutos;
- determinación del volumen muerto de la cámara de adsorción a distintas presiones (1, 2, 3, 4, 5, y 6 bar) utilizando He;
- se somete de nuevo la muestra a un vacío de $4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}$ mbar durante 15 min;
- medida de los puntos de equilibrio de adsorción y desorción de CO_2 puro en el intervalo de presiones entre 0 y 6 bar hasta completar la isoterma;
- finalmente, se introducen 5 bar de helio en el reactor una vez realizada la isoterma y se evacúa el gas hasta alcanzar presión atmosférica. Este proceso se repite seis veces;
- se vuelve a colocar la muestra en la unidad de desgasificación y se la somete a una temperatura de 110°C con un vacío aproximado de $4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}$ mbar durante 2h; y
- por último se lleva a cabo la pesada de la muestra. Este valor será el que se tenga en cuenta para expresar la cantidad de CO_2 adsorbida por gramo de muestra.

En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de CO_2 del carbón mesoestructurado tipo CMK-3 así como las muestras obtenidas a partir de su funcionalización con DT (muestras CMK-3-DT (2OH), (6OH) y (10OH)). La cantidad de nitrógeno incorporado y de CO_2 adsorbido para cada material a 0,15 bar, a presión atmosférica y a 5 bar, se reflejan en la Tabla 1. Para el carbón tipo CMK-3 el proceso de adsorción es puramente físico, pues se observa como existe una fuerte influencia de la capacidad de adsorción con la presión y cómo el proceso de desorción es totalmente reversible, esto es, la rama correspondiente a la desorción coincide con la de adsorción. En el caso de los materiales funcionalizados con DT, las isotermas de adsorción/desorción son típicas de procesos de quimisorción, en los que existe una mayor capacidad de adsorción a bajas presiones, una menor influencia de la presión en el proceso de adsorción, y un proceso de desorción no reversible, esto es, la rama de desorción no coincide con la de adsorción.

La capacidad de adsorción de CO_2 estimada a 0,15 bar es para el CMK-3 de 12 mg/g mientras que para las muestras funcionalizadas aumenta hasta unos 25-30mg/g. Las tres muestras funcionalizadas presentan similares grados de incorporación de nitrógeno siendo la muestra con 6 OH/nm² (CMK-3-DT (6OH)) la que presenta una mayor capacidad de adsorción.

Tabla 1. Porcentaje de nitrógeno y capacidad de adsorción de CO_2 en carbones CMK-3 funcionalizados mediante anclaje de DT y sin funcionalizar.

Adsorbente	% N	Cantidad adsorbida (mg CO_2 /g muestra)		
		P = 0,15 bar (valor estimado)	P = 1 bar	P = 5 bar
CMK-3-DT (10 OH)	6,6	25,4	38	60
CMK-3-DT (6 OH)	7,5	30,2	46	69
CMK-3-DT (2 OH)	6,8	25,9	40	68
CMK-3	-	12	38	100

En la Figura 2 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de CO_2 del carbón mesoestructurado tipo CMK-5 así como las muestras obtenidas a partir de su funcionalización con DT (muestras CMK-5-DT (2OH), (6OH) y (10OH)). La cantidad de nitrógeno incorporado y de CO_2 adsorbido para cada material a 0,15 bar, a presión atmosférica y a 5 bar, se reflejan en la Tabla 2. Nuevamente, para el carbón sin funcionalizar (muestra CMK-5) el proceso de adsorción es puramente físico, mientras que para las muestras funcionalizadas con DT, las isotermas de adsorción/desorción son típicas de procesos de quimisorción. La capacidad de adsorción de CO_2 estimada a 0,15 bar es para el CMK-3 de 9 mg/g mientras que para las muestras funcionalizadas aumenta hasta unos 52-65 mg/g. En este caso se observa que aunque el mayor grado de incorporación de N se obtiene con la muestra CMK-5-DT (6OH), la capacidad de adsorción de CO_2 de las muestras CMK-5-DT (6OH) y CMK-5-DT (10OH) son prácticamente idénticas y muy superiores a las obtenidas en las muestras de CMK-3 funcionalizadas.

Tabla 2. Porcentaje de nitrógeno y cantidad adsorbida en CMK-5 funcionalizado con DT y sin funcionalizar.

Adsorbente	% N	Cantidad adsorbida (mg CO_2 /g muestra)		
		P = 0,15 bar (valor estimado)	P = 1 bar	P = 5 bar
CMK-5-DT (10 OH)	8,8	63,3	76,3	93,8
CMK-5-DT (6 OH)	9,6	64,5	77,0	90,0

CMK-5-DT (2 OH)	7,2	51,9	65,5	90,6
CMK-5	-	9	38	125

Se han realizado ensayos de adsorción en un reactor de lecho fijo empleando como sólido adsorbente el material tipo CMK-5-DT (10 OH) y un gas con la siguiente composición: Argón: 81%, CO₂: 13%, O₂: 6%, agua hasta saturación. El caudal total de gas (en base seca) alimentado ha sido 121,3 Nml/min. El equipo empleado ha sido un reactor Microactivity de PID Eng&Tech equipado de un lecho fijo y dotado de una conexión a un espectrómetro de masas compacto PrismaPlus™ de Pfeiffer Vacuum. El sólido adsorbente se ha desgasificado durante dos horas en atmósfera inerte de argón a 110 °C y posteriormente se ha realizado el ensayo de adsorción pasando la mezcla de gases a 45°C. Aunque la presión a la que se alimentan los gases es la atmosférica, se generó una ligera sobrepresión en el lecho debido a la pérdida de carga que éste genera. Así, la presión real en el lecho fijo fue de 1,5 bar, haciendo que la presión parcial de CO₂ (en base seca) fuera de 0,19 en lugar de la teórica 0,128. El uso de Ar en lugar de N₂ se debe a la imposibilidad de hacer un correcto seguimiento de éste por espectrometría de masas. Sin embargo, este hecho no afecta a la capacidad de adsorción del sólido adsorbente ya que ninguno de estos dos compuestos tiene afinidad por adsorberse en el mismo.

La capacidad de adsorción de CO₂ conseguida ha sido de 105 mg/g. Este dato es significativamente mayor que el obtenido en los ensayos de adsorción de CO₂ puro, en los que se obtenía una capacidad de adsorción a 0,15 bar en torno a 63-67 mg/g.

Ejemplo 3: Preparación de sólidos adsorbentes para la captura de CO₂ basados en la funcionalización mediante impregnación de moléculas orgánicas que contienen grupos amino sobre carbones mesoestructurados con un único sistema de poros (CMK-3) y con doble sistema de poros (CMK-5), sintetizados mediante exo-nanomoldeo.

2.a) Síntesis de carbones mesoestructurados tipo CMK-3 y CMK-5 impregnados con moléculas orgánicas que contienen grupos amino.

La síntesis de los materiales carbonosos mesoestructurados tipo CMK-3 y CMK-5 se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Los soportes carbonosos sintetizados (CMK-3 y CMK-5) se impregnaron con una molécula lineal compuesta por cinco grupos amino, tetraetilenpentamina (TEPA) o con un polímero orgánico con alto contenido en grupos amino, polietilenimina (PEI). Sus estructuras se muestran en la Figura 3. En el caso de la polietilenimina, se ha empleado el polímero orgánico PEI de bajo peso molecular (Mn= 600).

El procedimiento seguido es el desarrollado por Song y col. para la impregnación de PEI sobre un soporte silíceo tipo MCM-41 (X. Xu, C. Song, J.M. Andrésen, B.G. Miller, A.W. Scaroni, Preparation and characterization of novel CO₂ “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. Micropor. Mesopor. Mater. 62 (2003) 29–45). En primer lugar se disuelve la cantidad necesaria de molécula orgánica que contiene grupos amino en metanol. Posteriormente se adiciona el soporte tipo CMK-3 o CMK-5 sobre la disolución anterior. El sólido impregnado obtenido se mantiene con agitación durante media hora eliminándose posteriormente el disolvente mediante secado a temperatura ambiente. Se añadieron diferentes cantidades de agente de funcionalización de manera que el sólido final contenga diferentes proporciones de TEPA o PEI en el rango del 15 y 100 % de volumen de poro. La relación metanol/soporte es de 1,6 en todos los casos, para lograr una homogeneidad en el grado de humedad de las disoluciones. En la Tabla 3 se indican las cantidades añadidas de carbón mesoestructurado, PEI o TEPA y metanol para cada una de las concentraciones de agente de funcionalización estudiada.

Tabla 3. Impregnación con TEPA y PEI de los carbones mesoestructurados tipo CMK-3 y CMK-5.

Muestra	Soporte (g)	PEI o TEPA (g)	MeOH (g)
CMK-3-PEI (75)	1	0,88	1,6
CMK-3-PEI (100)	1	1,26	1,6
CMK-3-TEPA (15)	1	0,169	1,6
CMK-3-TEPA (25)	1	0,285	1,6
CMK-3-TEPA (50)	1	0,565	1,6
CMK-5-TEPA (15)	1	0,299	1,6

Ejemplo 4: Ensayos de adsorción de CO₂ puro y de CO₂ contenido en mezcla de gases mediante los materiales descritos en el Ejemplo 3.

Se realizaron ensayos de adsorción de CO₂ puro y en mezcla de gases de acuerdo al procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

En la Figura 4 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de CO₂ puro a 45°C, obtenidas en el equipo de

adsorción volumétrica, del carbón mesoestructurado tipo CMK-3 así como las muestras obtenidas a partir de su impregnación con PEI (muestras CMK-3-PEI (75) y (100)). La cantidad de N incorporado y de CO₂ adsorbido para cada material a 0,15 bar, a presión atmosférica y a 5 bar, se reflejan en la Tabla 4.

5 Como ocurría en el caso de las muestras funcionalizadas mediante anclaje (Ejemplo 1) existe una gran diferencia entre la forma de la isoterma de adsorción/desorción del CMK-3 puro, que sería típica de un proceso de fisisorción, y las isotermas de los materiales funcionalizados por impregnación, que serían típicas de procesos de quimisorción.

10 Como puede comprobarse, mediante la impregnación se consigue incorporar una elevada cantidad de nitrógeno (>10%) y además, en el caso de la muestra CMK-3-PEI (100) se consigue incrementar notablemente la capacidad de adsorción a bajas presiones, 36,7 mg/g a una presión de 0,15 bar.

15 *Tabla 4. Porcentaje de nitrógeno y capacidad de adsorción de CO₂ en carbones CMK-3 impregnados con PEI y sin funcionalizar.*

Adsorbente	% N	Cantidad adsorbida (mg CO ₂ /g muestra)		
		P = 0,15 bar (valor estimado)	P = 1 bar	P = 5 bar
CMK-3-IMP-PEI (100)	11,5	36,7	46,4	65,0
CMK-3-IMP-PEI (75)	11,1	12,3	18,5	33,0
CMK-3	-	12	38	100

Con la muestra CMK-3-IMP-PEI (100) se realizó un ensayo de adsorción de CO₂ en mezcla de gases análogo al descrito en el Ejemplo 1. En este caso la capacidad de adsorción de CO₂ conseguida ha sido de 50,3 mg/g, dato que es considerablemente superior al obtenido en el ensayo de adsorción de CO₂ puro, 36,7 mg/g.

20 En la Figura 5 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de CO₂ puro a 45 °C, obtenidas en el equipo de adsorción volumétrica, del carbón mesoestructurado tipo CMK-3 así como las muestras obtenidas a partir de su impregnación con TEPA (muestras CMK-3-TEPA (15), (25) y (50)). La cantidad de N incorporado y de CO₂ adsorbido para cada material a 0,15 bar, a presión atmosférica y a 5 bar, se reflejan en la Tabla 5.

25 *Tabla 5. Porcentaje de nitrógeno y capacidad de adsorción de CO₂ en carbones CMK-3 impregnados con TEPA y sin funcionalizar.*

Adsorbente	% N	Cantidad adsorbida (mg CO ₂ /g muestra)		
		P = 0,15 bar (valor estimado)	P = 1 bar	P = 5 bar
CMK-3	-	12	38	100
CMK-3-IMP-TEPA (15)	3,6	48,2	63,8	100,2
CMK-3-IMP-TEPA (25)	9,8	43,4	52,5	68,7
CMK-3-IMP-TEPA (50)	13,7	15,9	21,2	30,8

30 En primer lugar se puede comprobar que mediante la impregnación con TEPA se consigue incorporar una proporción de grupos amino mayor que en el caso de utilizar PEI, 13,7% frente a 11,5%. Sin embargo, la capacidad de adsorción de CO₂ disminuye al aumentar el contenido en nitrógeno. Así, las muestras de CMK-3 impregnadas con una cantidad de TEPA del 15, 25 y 50%, con contenidos en N del 3,6; 9,8 y 13,7% tienen capacidades de adsorción de CO₂ a 0,15 bar de 48,2, 43,4 y 15,9 mg/g. Este resultado indica que la capacidad de adsorción de los grupos amino del TEPA es superior cuanto menor sea su contenido dentro del soporte tipo CMK-3.

35 Por otro lado, se realizó la impregnación del carbón mesoestructurado tipo CMK-5 con una cantidad de TEPA correspondiente al 15% (muestra CMK-5 TEPA (15)). En la Figura 6 y Tabla 6 se muestra el comportamiento en el ensayo de adsorción de CO₂ puro de este material. Como puede comprobarse, aunque el contenido en nitrógeno incorporado es de tan sólo un 5,6 %, la capacidad de adsorción de CO₂ a 0,15 bares se sitúa cercana a 100 mgCO₂/g, esto es en torno a un 10%. Esta capacidad de adsorción es mucho mayor que las obtenidas mediante el uso del carbón CMK-3 indicando que las propiedades texturales del carbón CMK-5 (S_{BET}, V_{PORO} y distribución de tamaño de poros) afectan significativamente a la capacidad de adsorción de CO₂.

45 *Tabla 6. Porcentaje de nitrógeno y capacidad de adsorción de CO₂ para la muestra CMK-5 TEPA (15) y para la muestra sin funcionalizar.*

Adsorbente	% N	Cantidad adsorbida (mg CO ₂ /g muestra)		
		P = 0,15 bar (valor estimado)	P = 1 bar	P = 5 bar

CMK-5	-	9	38	125
CMK-5-IMP-TEPA (15)	5,6	98,8	110	130,4

Con la muestra CMK-5-IMP-TEPA (15) se realizó un ensayo de adsorción de CO₂ en mezcla de gases análogo al descrito en el Ejemplo 1. La capacidad de adsorción de CO₂ conseguida en la mezcla de gases con agua fue de 134,9 mg/g, dato que es en torno a un 36% superior al obtenido en el ensayo de adsorción de CO₂ puro, 98,8 mg/g.

5

REIVINDICACIONES

- 5 **1. Un material adsorbente de CO₂** obtenible a partir de un proceso de síntesis que comprende funcionalizar un carbón mesoporoso ordenado de partida que tiene al menos un sistema de poros, que presenta una distribución del tamaño medio de poro comprendida entre 2 y 50 nm, incluidos ambos límites; una superficie específica igual o mayor de 200 m²/g y un volumen de poro igual o mayor de 0,5 cm³/g; con grupos amino mediante incorporación en la estructura del carbón de partida de moléculas orgánicas aminadas.
- 10 **2. Material adsorbente según la reivindicación 1**, donde el carbón mesoporoso ordenado de partida presenta una distribución del tamaño de poro comprendida entre 2-50 nm incluidos ambos límites, una superficie específica comprendida entre 200 y 3000 m²·g⁻¹ incluidos ambos límites, y un volumen de poros comprendido entre 0,5 – 3 cm³·g⁻¹, incluidos ambos límites.
- 15 **3. Material adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2**, donde el carbón mesoporoso ordenado de partida presenta un sistema único de poros con una distribución del tamaño medio de poro uniforme comprendida entre 3 y 10 nm.
- 20 **4. Material adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2**, donde el carbón mesoporoso ordenado de partida presenta dos sistemas de poros de tamaño medio diferente entre sí, estando en ambos sistemas el tamaño medio de poro comprendido entre 3 y 10 nm, incluidos ambos límites.
- 25 **5. Material adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4**, donde los grupos amino son seleccionados dentro del grupo compuesto por: grupos primarios, grupos secundarios, grupos terciarios, grupos amino aromáticos y cualquier combinación de los mismos.
- 30 **6. Material adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5**, donde las moléculas orgánicas aminadas son seleccionadas dentro del grupo compuesto por moléculas simples, moléculas poliméricas, compuestos organosilanos que contienen al menos un grupo amino y cualquier combinación de ellos.
- 35 **7. Material adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6**, donde la funcionalización se realiza mediante impregnación física directa de la superficie del carbón de partida utilizando una disolución alcohólica que contiene moléculas orgánicas aminadas seleccionadas entre molécula simple, molécula polimérica y cualquier combinación de ambas.
- 40 **8. Material adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6**, donde la funcionalización se realiza mediante anclaje covalente de compuestos organosilanos que contienen al menos un grupo amino.
- 45 **9. Material adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8**, donde la molécula aminada es tetraetilenpentamina cuando dicha molécula es simple, la molécula aminada es polietilenimina cuando dicha molécula es polimérica, y la molécula aminada es dietilentriaminopropil-trimetoxisilano cuando dicha molécula es un compuesto organosilano.
- 50 **10. Método de síntesis de un material adsorbente de CO₂ definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5**, caracterizado por que dicho método comprende al menos funcionalizar el carbón mesoporoso ordenado de partida con grupos amino mediante incorporación en su estructura de moléculas orgánicas aminadas.
- 55 **11. Método según la reivindicación 10**, donde la funcionalización se realiza mediante impregnación física directa de la superficie del carbón de partida utilizando una disolución alcohólica que contiene moléculas orgánicas aminadas seleccionadas entre molécula simple, molécula polimérica y cualquier combinación de ambas.
- 60 **12. Método según la reivindicación 10**, donde la funcionalización se realiza mediante anclaje covalente de moléculas orgánicas aminadas que son compuestos organosilanos que contienen al menos un grupo amino.
- 65 **13. Método según la reivindicación 11**, donde la molécula aminada es tetraetilenpentamina cuando dicha molécula es simple y la molécula aminada es polietilenimina cuando dicha molécula es polimérica.
- 14. Método según la reivindicación 12**, donde el compuesto organosilano es dietilentriaminopropil-trimetoxisilano.
- 15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14**, que comprende además una etapa previa de obtención del carbón mesoestructurado de partida a funcionalizar, mediante exo-nanomoldeo.
- 16. Método según la reivindicación anterior**, donde la etapa de obtención del carbón de partida mediante exo-nanomoldeo comprende al menos las siguientes subetapas:

- a) sintetizar un molde inorgánico mesoporoso ordenado;
- b) incorporar en la porosidad del molde inorgánico un precursor de carbón;
- c) carbonizar el precursor de carbón; y
- d) eliminar el molde inorgánico mediante al menos un lavado con un disolvente selectivo.

5

17. Método según la reivindicación anterior, donde el precursor de carbón es un prepolímero orgánico.

10

18. Método según la reivindicación anterior, donde la superficie del molde inorgánico se cubre con un exceso del prepolímero orgánico respecto al volumen de poro del soporte, eliminando posteriormente dicho exceso mediante filtración y lavado; posteriormente se polimeriza el prepolímero orgánico, y se carboniza bajo una atmósfera inerte.

15

19. Método según la reivindicación anterior, donde la polimerización se acelera mediante un incremento de la temperatura a un valor comprendido entre 50°C y 200°C incluidos ambos límites, o mediante un catalizador de polimerización.

20

20. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 18 ó 19, donde la carbonización se realiza a una temperatura comprendida entre 200°C y 1000°C incluidos ambos límites, y la atmósfera inerte es seleccionada entre helio y argón.

25

21. Método según la reivindicación 16, donde la carbonización se realiza por descomposición pirolítica de dicho precursor.

30

22. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 21, donde la eliminación del molde inorgánico se realiza mediante 1-3 lavados con al menos un disolvente que disuelve de manera selectiva el molde inorgánico.

35

23. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 22 donde el disolvente del molde inorgánico es seleccionado dentro del grupo compuesto por: una disolución de hidróxido sódico y una disolución de ácido fluorhídrico.

40

24. Procedimiento de captura selectiva de CO₂ contenido en una corriente gaseosa mediante el material adsorbente descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, dicho procedimiento comprendiendo una primera etapa de adsorción que consiste en poner en contacto el material adsorbente dispuesto en forma de lecho con la corriente gaseosa para adsorber el CO₂ en dicho material, y una segunda etapa de desorción en la que se recupera el CO₂ previamente adsorbido en el material mediante variación de presión y/o temperatura del lecho adsorbente.

45

25. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la corriente gaseosa es de CO₂ puro o una corriente gaseosa en la que el CO₂ se encuentra diluido con otros gases.

50

26. Procedimiento según la reivindicación 25, donde la corriente gaseosa en la que el CO₂ se encuentra diluido con otros gases proviene de un proceso de combustión.

55

27. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 ó 26, donde la corriente gaseosa en la que el CO₂ se encuentra diluido con otros gases presenta la siguiente composición: N₂ en un porcentaje comprendido entre 70 y 75% del volumen total, CO₂ en un porcentaje comprendido entre 10 y 15% del volumen total, O₂ en un porcentaje comprendido entre 4 y 6 % del volumen total y H₂O en un porcentaje comprendido entre 6 y 10 % del volumen total.

60

28. Procedimiento según la reivindicación 25, donde la adsorción se lleva a cabo poniendo en contacto el material adsorbente con la corriente gaseosa y modificando la presión a una temperatura comprendida entre 15°C y 90°C incluidos ambos límites, y la desorción se realiza aumentando la temperatura hasta alcanzar una temperatura comprendida entre 90°C y 120°C y disminuyendo la presión, cuando la corriente gaseosa es de CO₂ puro.

29. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27, donde la adsorción se lleva a cabo manteniendo el material adsorbente en forma de lecho y poniéndolo en contacto con la corriente gaseosa a presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 15°C y 90°C, y la desorción se realiza por aumento de temperatura hasta una temperatura comprendida entre 90°C y 120°C en corriente de gas inerte, cuando el CO₂ se encuentra diluido con otros gases.

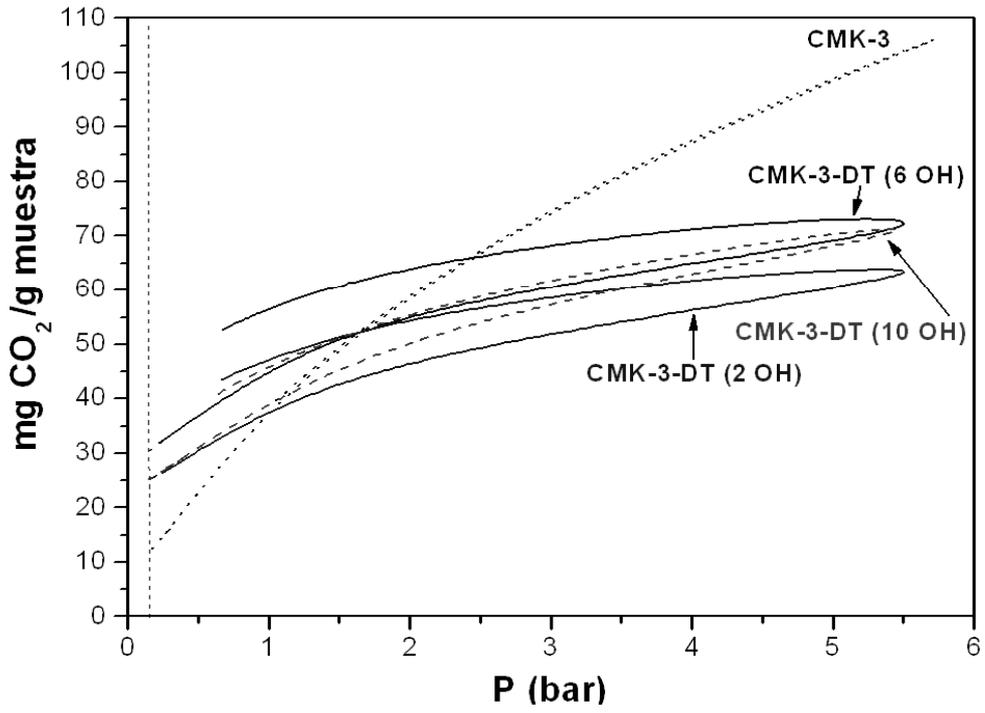


FIG. 1

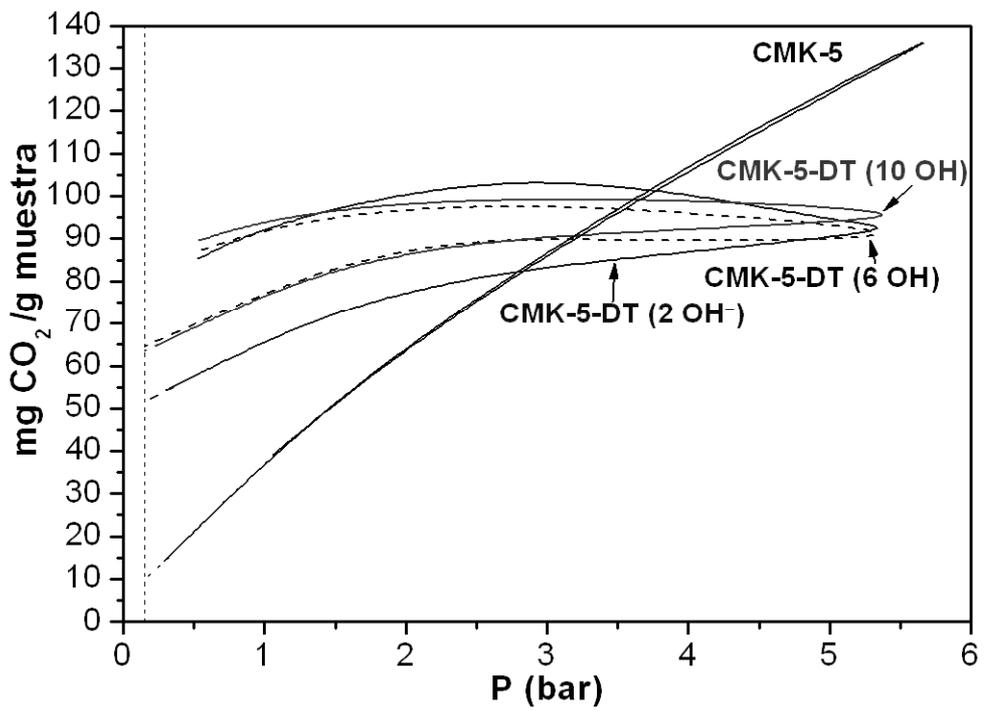


FIG. 2

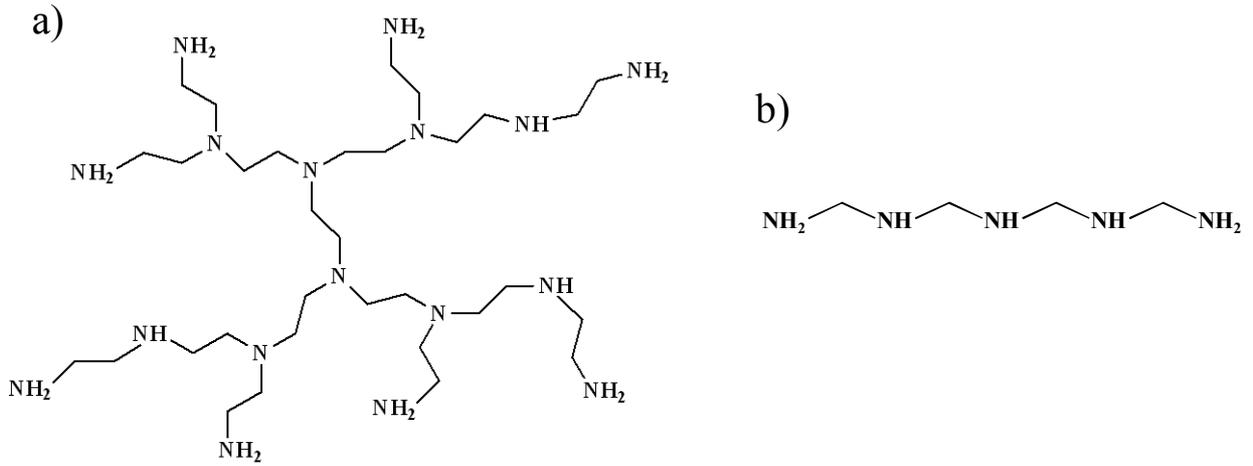


FIG. 3

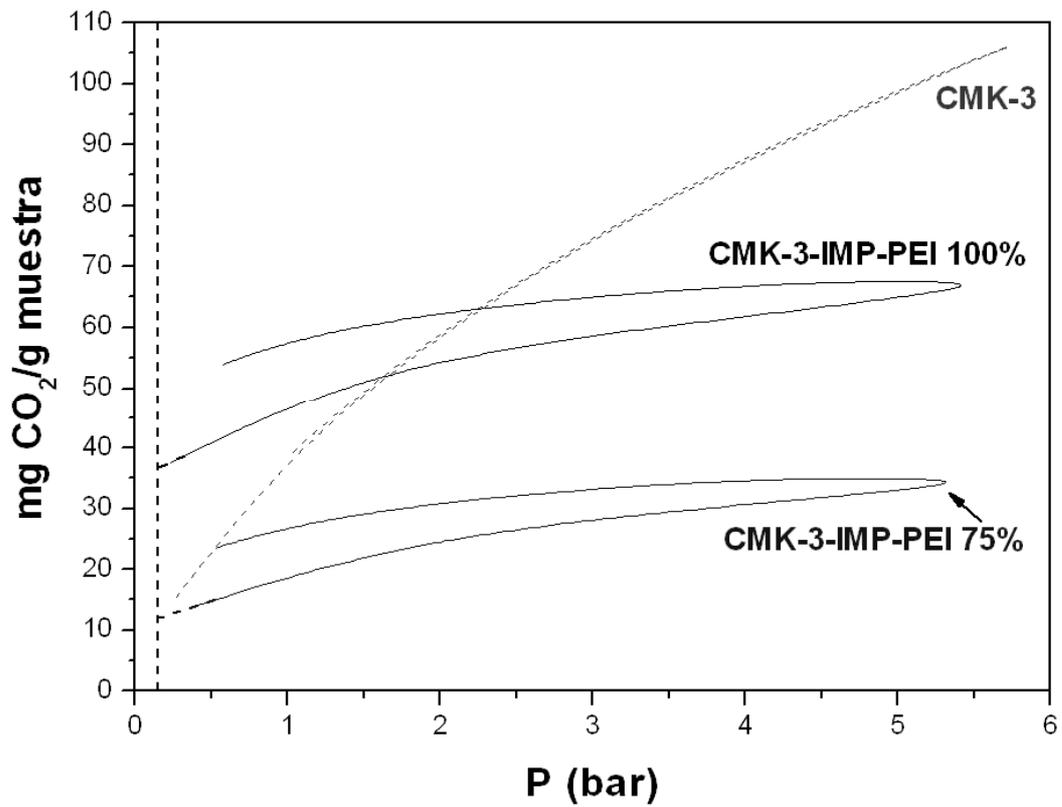


FIG. 4

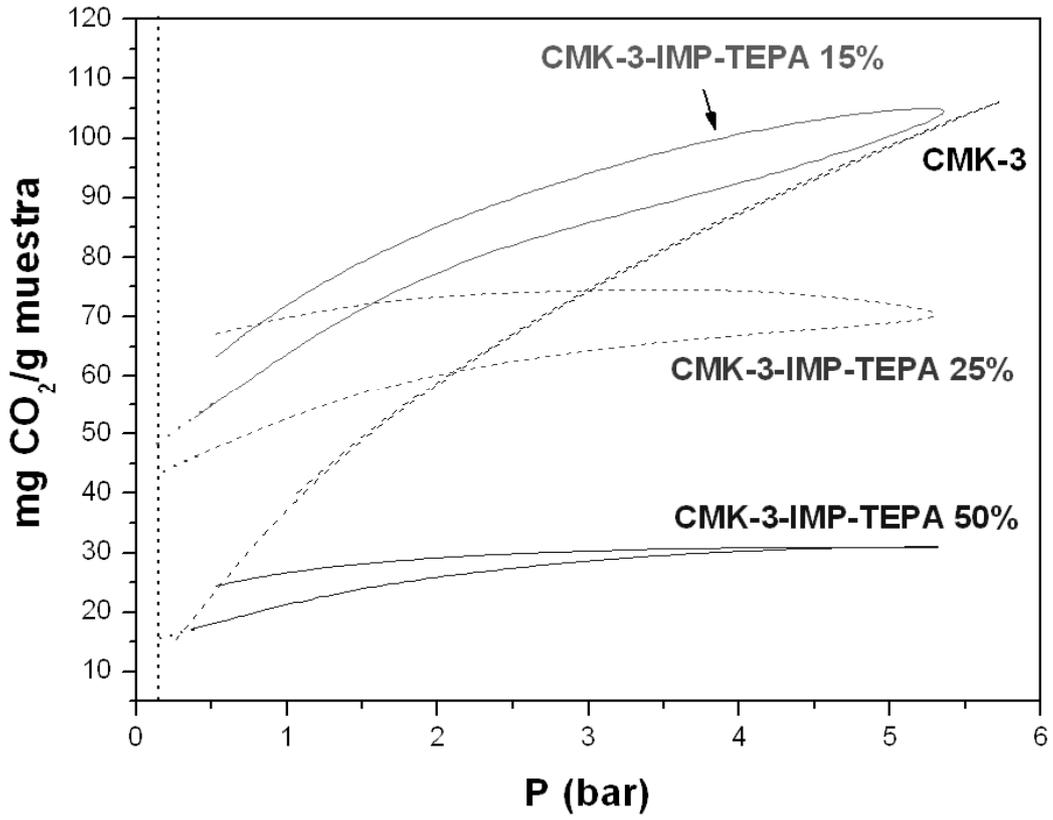


FIG. 5

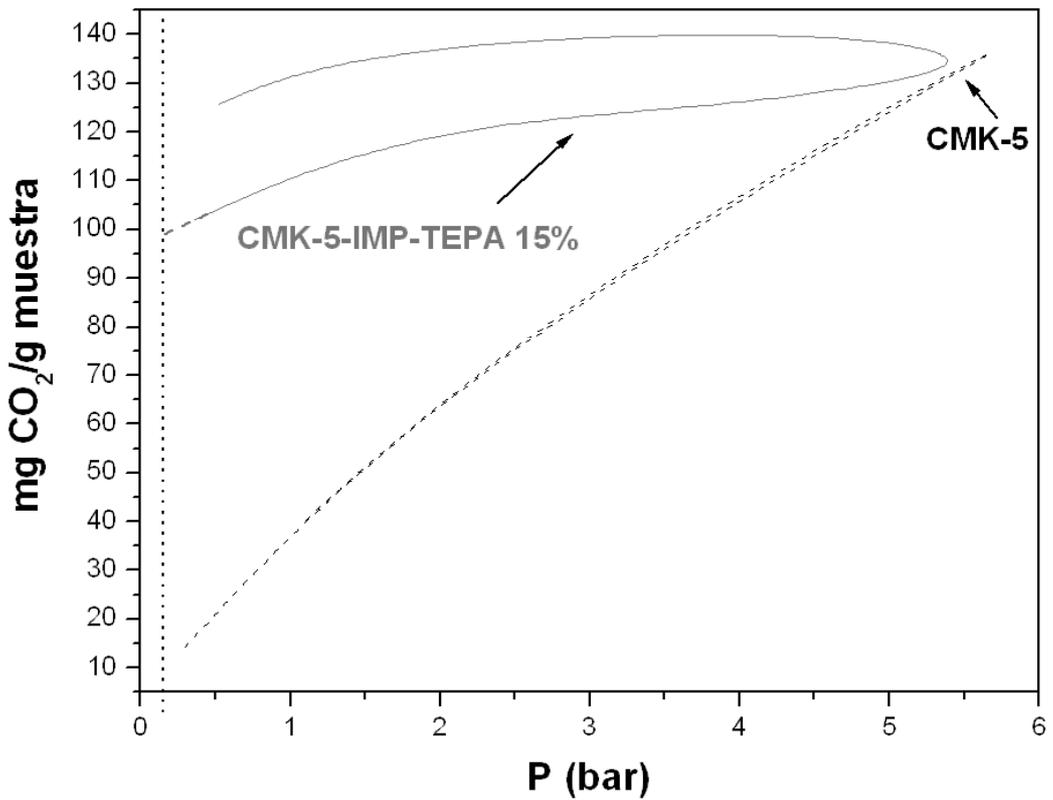


FIG. 6



- ②¹ N.º solicitud: 201230837
②² Fecha de presentación de la solicitud: 31.05.2012
③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ZHANGXIONG WU et al. "Post-enrichment of nitrogen in soft-templated ordered mesoporous carbon materials for highly efficient phenol removal and CO ₂ capture" Journal of Materials Chemistry 04.05.2012 Vol. 22 páginas 11379-11389; apartado 2, Tabla 1.	1-7,10,11
X	HONGWEI YANG et al. "Nitrogen-enriched carbonaceous materials with hierarchical micro-mesopore structures for efficient CO ₂ capture" Chemical Engineering Journal Marzo 2012 Vol. 185-186 páginas 374-379; apartados 2-3.	1-7,10
X	DONGXIANG WANG et al. "Development of Carbon-Based "molecular Basket" Sorbent for CO ₂ Capture" Industrial & Engineering Chemistry Research 17.01.2012 Vol. 51 páginas 3048-3057; apartado 2, Tabla 1.	1
A	HODNA KASSAB et al. "Polyethylenimine covalently grafted on mesostructured porous silica for CO ₂ capture" The Royal Society of Chemistry 06.02.2012 Vol. 2 páginas 2508-2516; apartado "Experimental".	1-29

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
22.05.2013

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01D53/62 (2006.01)

B01J20/22 (2006.01)

C01B31/16 (2006.01)

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

B01D, B01J, C01B

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.05.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 8,9,12-29	SI
	Reivindicaciones 1-8, 10,11	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 8,9,12-29	SI
	Reivindicaciones 1-7, 10,11	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ZHANGXIONG WU et al. Journal of Materials Chemistry 04.05.2012 Vol. 22 páginas 11379-11389.	
D02	HONGWEI YANG et al. Chemical Engineering Journal Marzo 2012 Vol. 185-186 páginas 374-379.	
D03	DONGXIANG WANG et al. Industrial & Engineering Chemistry Research 17.01.2012 Vol. 51 páginas 3048-3057.	

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

El objeto de la presente invención es un material adsorbente de CO₂ a partir de un carbón mesoporoso funcionalizado con moléculas orgánicas aminadas, su método de síntesis y un procedimiento de captura selectiva de CO₂ basado en el uso de dicho material.

En el documento D01 se estudia el post-enriquecimiento en nitrógeno de carbón mesoporoso para la eliminación efectiva de fenol y CO₂. Dicho carbón mesoporoso presenta un tamaño de poro comprendido entre 2.5nm - 4.7nm, una superficie específica comprendida entre 510 m²/g-1690m²/g, un volumen de poro comprendido entre 0.44 cm³g⁻¹- 1.55cm³g⁻¹. El enriquecimiento en nitrógeno del carbón mesoporoso se realiza a partir de la dispersión en metanol del carbono mesoporoso y melamina tras su molienda (apartado 2, Tabla 1).

El documento D02, relativo a la captura eficiente de CO₂, describe un material carbonoso enriquecido con nitrógeno y estructura micro-mesoporosa que presenta una distribución del tamaño medio de poro comprendida entre 2nm-10nm, una superficie de 823m²g⁻¹ y un volumen de poro de 0.57cm³g⁻¹. La funcionalización del material carbonoso se realiza a partir de tetraetilenpentamina (apartados 2-3).

El documento D03 divulga un material sorbente de CO₂ a partir de materiales carbonosos con un superficie específica comprendida entre 950m²/g-2320 m²/g, un volumen total de poros comprendido entre 0.64nm-2.69nm y un tamaño de poro comprendido entre 2.22nm-7.26nm. Dichos materiales se enriquecen con polietilenimina (apartado 2, Tabla 1).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-7,10 y 11 son conocidas de los documentos D01-D03.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P).

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 8,9 y 12-29 radica en que ninguno de los documentos D01-D04 divulga un material adsorbente de CO₂ en los que la funcionalización del carbón mesoporoso se realice mediante anclaje covalente de compuestos organosilanos que contienen al menos un grupo amino, consiguiéndose una adsorción más eficiente del CO₂. Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho material a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.