

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 569**

51 Int. Cl.:

B01D 53/78 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

C01F 7/02 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

C01F 5/24 (2006.01)

F23J 15/04 (2006.01)

F23J 15/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2009 E 09772624 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2291232**

54 Título: **Método para disolver dióxido carbono procedente de gas de combustión u otro gas y para neutralizar la disolución obtenida**

30 Prioridad:

30.06.2008 FI 20080422

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.10.2016

73 Titular/es:

CUYCHA INNOVATION OY (100.0%)

**Kalevintie 6 A
05200 Rajamäki**

72 Inventor/es:

NURMIA, MATTI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 585 569 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para disolver dióxido carbono procedente de gas de combustión u otro gas y para neutralizar la disolución obtenida

5 El objeto de la invención es un método para disolver dióxido de carbono procedente de gas de combustión u otro gas y para neutralizar la disolución obtenida.

10 Durante mucho tiempo, nos vemos obligados a producir la mayor parte de la energía que consumimos a partir de combustibles carbonosos. Como, por otra parte, aumentan las presiones para reducir las emisiones de dióxido de carbono, la atención se ha centrado en métodos para capturar el CO₂ procedente de los gases de combustión y su retención [1]. En la tecnología conocida, el CO₂ se separa generalmente de los gases de combustión mediante disoluciones de MEA (por sus siglas en inglés) u otras disoluciones básicas y se elimina de estas soluciones por calentamiento. Estos procedimientos requieren tanta energía que se reduce sustancialmente la eficiencia energética de las plantas de producción de energía. Los estudios realizados en Tampere Technical University [3] y en otras partes [4] han puesto de manifiesto que es más ventajoso cambiar hacia la combustión con oxígeno, donde el gas de combustión producido es casi enteramente CO₂, que separar y presurizar el CO₂ procedente del gas de combustión de la combustión con aire.

15 Los métodos para secuestrar el CO₂ presentados en la literatura evocan preguntas acerca de su fiabilidad durante largos periodos de tiempo. Un ejemplo de estos procedimientos es el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número US 5.304.356, donde CO₂ licuado se condice al fondo del océano profundo, donde el agua está fría y el CO₂ forma clatratos e hidratos que son estables a baja temperatura bajo una alta presión. Tales estructuras existen en la naturaleza en los océanos profundos, pero no hay garantías sobre su estabilidad ya que los océanos se calientan bajo el cambio climático.

Incluso cuando se usa la combustión con oxígeno, la presurización del CO₂ separado y su transporte a los lugares de almacenamiento propuestos requiere de extensas instalaciones y usa grandes cantidades de energía, así la producción aumenta la cantidad del CO₂ a ser almacenado y perjudica la economía del procedimiento.

25 Debido a estos inconvenientes, se ha propuesto en la literatura que el CO₂ se convierta a carbonatos, cuyo almacenamiento no está plagado de riesgos apreciables. Esto ocurriría, por ejemplo, en la reacción con la serpentina, donde el silicato de magnesio del olivino se convierte bajo la influencia del agua y del CO₂ en carbonato de Mg y serpentina, Mg₃[Si₂O₅(OH)₄] [5]. Este procedimiento requiere el calentamiento de los componentes y de olivino pobre en Fe, que se encuentra en grandes cantidades en sólo unos pocos lugares.

30 Entre otros, en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número US 7.282.189 se discute la inyección de CO₂ separado y presurizado, a menudo en un estado licuado, en depósitos naturales de piedra caliza o dolomita, donde se forma bicarbonato de calcio o de magnesio soluble en una reacción con agua, CO₂, y la piedra caliza o dolomita. Depósitos adecuados de piedra caliza o dolomita sólo existen en una extensión limitada, y la inyección de flujos de millones de toneladas de CO₂ en ellos no se puede considerar una disolución fiable.

35 En la Publicación del Documento de Patente de Número WO200818928 se menciona "la posibilidad de que el CO₂ reaccione con una disolución básica formando un producto tal como NaHCO₃". En el procedimiento, el agua se trata formando una disolución ácida y una disolución básica. La disolución ácida luego se neutraliza y la básica se usa para capturar el CO₂. Al igual que en la técnica conocida en general, en este procedimiento, también, uno se ve obligado a usar compuestos químicos en la misma escala que el flujo de CO₂ a tratar.

40 En la Publicación del Documento de Patente de Número CN1473762(A) se presenta un procedimiento para la producción de hidróxido de aluminio a partir de, entre otros, minerales que contienen aluminio con la ayuda de CO₂ del gas residual procedente de un procedimiento de fermentación.

45 En la Publicación del Documento de Patente de Número JP2002035549(A) se presenta un procedimiento en el que el CO₂ procedente del gas de combustión de un procedimiento de combustión se disuelve en agua y la disolución obtenida se neutraliza con la ayuda de un "compuesto de neutralización".

50 En la Publicación de Gunter et al., (Energy Convers, Mgmt Volumen 34, N° 9-11, paginas 941-948, 1993) se presenta un estudio de modelización de disolución de CO₂ en acuíferos naturales, que comprenden minerales básicos de feldespato, bajo alta presión (del orden de 15 MPa). El procedimiento de disolución ideado por Gunter et al., se corresponde en una primera etapa con el procedimiento de la meteorización del feldespato, que normalmente ocurre en la naturaleza en dos etapas y que involucra la formación de minerales de arcilla (por ejemplo caolín) en un principio, que gradualmente se sustituyen por bauxita. No se discute la formación directa de la bauxita a partir de minerales de feldespato con la omisión de la etapa de formación de la arcilla.

55 En la Publicación del Documento de Patente de Número NO 302 863 B1 se presenta un método para disolver CO₂ en agua y neutralizar la disolución así obtenida por medio de minerales de feldespato en polvo, bajo dicho procedimiento dichos feldespatos se transforman en caolín y piedra caliza, usados adicionalmente para la producción de óxido de aluminio a través de la sinterización. Dicha publicación además muestra la conversión de los

feldespatos directamente en hidróxido de aluminio; sin embargo, el último procedimiento requiere de la presencia de ácido mineral e involucra una etapa de ataque químico con ácido.

El objeto de esta solicitud es una invención donde el CO₂ se captura de una corriente de gas en un procedimiento físico de disolución en el que el disolvente es un flujo de agua obtenida de la naturaleza. Los rasgos característicos del método según la invención se presentan en la Reivindicación 1. La acidez de la disolución de CO₂ obtenida se neutraliza con la ayuda de minerales de feldespato en forma de grava, arena, o de material de roca triturada obtenida de la naturaleza. Este procedimiento es el mismo que la meteorización de minerales de feldespato causada por el CO₂ del agua de lluvia, por ejemplo:



10 El procedimiento de meteorización natural requiere años, para el contenido de CO₂ en el agua de lluvia correspondiente a la presión parcial del CO₂ en la atmósfera, aproximadamente 0,0004 bar. En el procedimiento de esta invención, el contenido de CO₂ de la disolución es al menos 1.000 veces mayor, y en consecuencia el procedimiento es más rápido.

15 Los minerales de feldespato, ortoclasa y albita, en los que existe sodio en lugar de potasio, son los principales minerales de, entre otros, los granitos de Laponia. Las rocas rapakivi del sur de Finlandia, por otra parte consisten principalmente en feldespato de potasio y plagioclasas. La arena o roca triturada compuesta de estos minerales es capaz de neutralizar aproximadamente 150 kg de CO₂ por tonelada. La disolución neutralizada, en la que los iones de hidrógeno se reemplazan por iones de metales alcalinos o alcalinotérreos, se puede verter al mar o a los ríos, sin incrementar la acidez de las aguas.

20 En la neutralización, el aluminio de los minerales de feldespato se convierte en bauxita, que es una mezcla de gibbsita, Al(OH)₃, y caolinita, Al₂Si₂O₅(OH)₄, y se puede usar como se explica más adelante.

25 Con el fin de mantener la cantidad de agua requerida por el procedimiento de disolución a un nivel razonable es necesario mantener la presión parcial del CO₂ en los gases de combustión o en otros gases tratados lo suficientemente alta, en la práctica al menos a 0,4 bar. El gas de combustión a presión normal se puede presurizar con un compresor, equipado ventajosamente con inyección de agua, a, por ejemplo, 5 bar. Si una planta de producción de energía eléctrica por combustión de carbón usa en lugar de aire, un enriquecimiento de oxígeno del 40 %, en sus gases de combustión habrá aproximadamente un 30 % de CO₂, y la presión parcial del CO₂ en el gas a presión será de 1,5 bar. Al lavar dicho gas con agua a +5°, la solubilidad del CO₂ en la misma es 4,5 kg por tonelada de agua.

30 La energía requerida por el compresor se puede producir por la transferencia de calor desde el gas que entra al procedimiento de lavado al gas que sale del procedimiento y por la expansión de este último a la presión normal en una turbina acoplada al compresor, como se explica en la Realización 1. Tales combinaciones de compresor y turbina alcanzan una eficiencia total de aproximadamente el 70 % [7].

35 El consumo de agua del procedimiento se puede reducir por el reciclaje de una parte de la disolución de bicarbonato formada en la neutralización al procedimiento de lavado como se explica en la Realización 1. Los procedimientos de lavado y de neutralización también se pueden combinar para que tengan lugar en un recipiente que contiene la roca triturada, como se explica en la Realización 2.

40 El consumo de agua del procedimiento es menor, y el correspondientemente más rápido procedimiento de neutralización, cuanto mayor es la presión parcial de CO₂ que se corresponde al CO₂ contenido de la disolución empleada. Si el gas a procesar es CO₂ casi puro, el dióxido de carbono se puede disolver en agua ya sea como gas o como líquido bajo una considerablemente alta presión, como se explica en la Realización 3.

45 Como consecuencia de la meteorización que tiene lugar en la naturaleza, las aguas de los ríos de Europa contienen en promedio 0,95 mmol de iones de bicarbonato por kilogramo de agua. La concentración correspondiente en el agua de los océanos es aún mayor, 2,39 mmol por kg [6]. Incluso este valor es bajo en comparación con la concentración del CO₂ en la atmósfera, que aumenta de forma continua y ahora es aproximadamente 385 ppm o 13 mmol por kg de aire. El CO₂ de la atmósfera se disuelve en el agua de lluvia y se convierte por la meteorización en bicarbonatos, que acaban en las aguas de los ríos y en los mares, y que se incorporan desde el agua de mar, entre otros, a los corales. Este procedimiento funciona como un eficiente sumidero de carbono [8]. Esta invención ofrece un método natural y seguro para transferir nuestras emisiones de dióxido de carbono de cambio climático hacia este sumidero.

50 Una planta de energía de vapor de 1.000 MW que opera al 50 % del tiempo producirá aproximadamente 4 millones de toneladas de CO₂ al año. Para la neutralización de esta cantidad se requieren anualmente aproximadamente 10 millones de m³ de material de roca de silicato. El yacimiento de fosfato de Siilinjärvi, del cual se extraen aproximadamente 5 millones de m³ al año, es adecuado para la comparación [2].

En el procedimiento de neutralización de una tonelada de CO₂ se forman aproximadamente de 2 toneladas de bauxita, que se pueden separar del material de roca por lavado. Se puede procesar de manera ventajosa en óxido de aluminio, el precio del mercado mundial del mismo es aproximadamente 400 USD por tonelada [9].

5 La neutralización se puede realizar en un pozo abierto en el que el material de piedra triturada se cubre con una capa de agua que mantiene la presión requerida en la neutralización y previene la evaporación del CO₂ a la atmósfera. La bauxita formada se puede lavar del procedimiento de neutralización y recuperar, por ejemplo, en piscinas de decantación.

Los inconvenientes ambientales de un pozo abierto se pueden evitar por la realización de la disolución, neutralización, y recuperación de la bauxita en espacios subterráneos, como se explica en la Realización 2.

10 El método se describirá en las siguientes Realizaciones con referencia a las Figuras adjuntas.

La Figura 1 muestra una Realización del método, donde una parte del flujo de agua que sale del procedimiento se hace circular de nuevo al procedimiento.

La Figura 2 muestra una segunda Realización del método donde sólo una parte del flujo del gas de combustión se procesa y donde se combinan los procedimientos de lavado y de neutralización.

15 La Figura 3 muestra una tercera Realización del método donde el gas del procedimiento es dióxido de carbono casi puro, gaseoso o licuado.

Realización 1

20 El método se muestra esquemáticamente en la Figura 1. El gas de combustión u otro gas a presión normal se hace pasar a través de la conexión 11 al intercambiador de calor 21, del que sale hacia el compresor 22 equipado con inyección de agua. Desde el compresor, el flujo prosigue a una presión de, por ejemplo, 5 bar a la columna de lavado 23, en la que se pulveriza agua fría a través de la conexión 12. La mayoría del CO₂ se disuelve en el flujo de agua y la disolución de CO₂ formada se hace pasar al espacio de neutralización 24 que contiene grava, arena o roca triturada, del que sale la disolución neutralizada a través de la conexión 13 hacia la piscina de decantación de la bauxita 25. El precipitado de bauxita se recoge de esta piscina a intervalos regulares. Una parte de la disolución se recicla de nuevo al procedimiento de lavado a través de la conexión 14 para reducir el consumo de agua y el resto se elimina a través de la conexión 31. La roca triturada u otro tipo de material del espacio de neutralización se cambia a intervalos regulares.

30 El gas de combustión que sale por la parte superior de la columna 23 se calienta en el intercambiador de calor 21 y hace pasar a la turbina del gas de combustión 26 que está acoplada al compresor 22. Los gases de combustión salen del procedimiento desde la turbina 26 a través de la conexión 30. En el flujo de entrada de la turbina se coloca un inyector de vapor 27, con el que se inicia la unidad y que se puede usar para elevar el nivel de la presión de la disolución si es necesario. Dependiendo del contenido de CO₂ en el gas de combustión y de las condiciones de temperatura y de presión del procedimiento, la combinación de la turbina y el compresor puede producir energía mecánica en exceso, que se puede usar con un generador acoplado a los mismos (no mostrado).

35 Realización 2

El procedimiento se muestra esquemáticamente en la Figura 2. El gas de combustión a presión normal se divide en dos corrientes A y B, de las que A se presuriza a, por ejemplo, 20 bar. El CO₂ de la corriente B no se procesa, pero el requisito de energía del procedimiento se cubre con el calor en exceso de esta corriente.

40 La corriente A se pasa al intercambiador de calor 21A, del que sale hacia el compresor 22A. Desde el compresor, la corriente pasa a, por ejemplo, la presión de 5 bar a través de refrigerador intermedio 32 hacia el compresor 22B y desde el compresor a una presión de 20 bar hacia el procedimiento de lavado y de neutralización. La corriente B proporciona el calor a la corriente A procesada en el intercambiador de calor 21B y luego sale del procedimiento a través de la conexión 30'.

45 El lavado del gas de combustión y la neutralización de la disolución obtenida se lleva a cabo de manera subterránea tan profunda que el agua que llega al procedimiento está presurizada a la presión requerida. Los espacios de lavado y de neutralización se combinan en la cámara 28, en la parte superior de la misma suben las corrientes del gas de combustión mientras que el agua de disolución fluye en contra de los gases a través de la roca triturada. La disolución de CO₂ formada se neutraliza parcialmente en esta sección y luego fluye hacia la parte inferior de la cámara, donde continúa la neutralización y desde donde la disolución pasa a la piscina de decantación de la bauxita 29, de la que sale del procedimiento a través de la conexión 31. La corriente del gas de combustión que sale de la cámara 28 se calienta en el intercambiador de calor 21B, se expande en la turbina 26B, se recalienta en el intercambiador de calor 21A y se expande a la presión normal en la turbina 26A, después de lo cual la corriente sale del procedimiento a través de la conexión 30".

Realización 3

5 En esta Realización, se procesa dióxido de carbono gaseoso o licuado que está bajo una presión sustancial, por ejemplo, 20-40 bar. La disolución de CO₂ formada en el procedimiento contiene una gran cantidad de CO₂ y correspondientemente se acelera su procedimiento de neutralización. El procedimiento se presenta esquemáticamente en la Figura 3. La disolución y la neutralización tienen lugar en la cámara subterránea 28. En su parte inferior 28', el dióxido de carbono se disuelve en el agua, que luego fluye hacia arriba a través de un lecho fluidizado 28" lleno con roca triturada y de allí pasa a la piscina de decantación 29, donde se separa la bauxita. El flujo de agua sale a través de la conexión 31. Cuando se necesita, se ventea una pequeña cantidad de gas desde la cámara 28 a través de la conexión 30, ya que no todo el dióxido de carbono se puede disolver en el flujo de agua, de la que también se pueden separar otros gases de la parte superior de la cámara.

10 Las realizaciones de esta invención son muy variadas y no se limitan a los ejemplos descritos aquí.

Este método ofrece las siguientes ventajas en comparación con la técnica conocida:

- Se disuelve el CO₂ procedente del gas del procedimiento en agua sin el uso de productos químicos,
- 15 - Se neutraliza la disolución de CO₂ con minerales de silicato naturales sin el uso de productos químicos o de calor,
- en la neutralización no se usan carbonatos de modo que no se moviliza el carbono combinado de forma permanente en ellos,
- en el procedimiento de neutralización se forman compuestos de aluminio que proporcionan un subproducto valioso [9].

20 **Referencias**

1. Wikipedia: Carbon Capture and Storage and references therein.
2. Tilastotietoja vuoriteollisuudesta 2003. Ministry of Commerce and Industry, Finland
3. Aarikka, Capture of Carbon Dioxide from Power Plants, Tampere U. of Tech. 2001.
4. Singh et al., Energy Conv. and Management 44, 3073-91 (2003).
- 25 5. Wikipedia: Carbon dioxide sink and O'Connor et al, Carbon Dioxide Sequestration, Albany Research Center, U.S.DOE, 1450 Queen Ave. SW, Albany, OR 97321.
6. A. Lerman, L. Wu, J. Geochem. Explor. 88, 427-430 (2006).
7. ABB Turbo Systems Ltd., Bruggerstrasse 71 a, CH-5401 Baden/Switzerland.
8. What Controls the Composition of River Water (Chapter 7, Univ. of Washington)
- 30 www.ocean.washington.edu/courses/oc400/Lecture_Notes/CHPT7.pdf
9. www.crugroup.com

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método para disolver dióxido de carbono procedente de gas de combustión u otro gas que contiene dióxido de carbono en una disolución acuosa y para obtener un compuesto de aluminio, tal como bauxita a través de la neutralización de la disolución acuosa que contiene dióxido de carbono por medio de minerales de feldespato, caracterizado por que dicho gas, en el que la presión parcial del dióxido de carbono se mantiene al menos a 40 kPa (0,4 bar) por presurización de dicho gas con un compresor (22, 22A, 22B), se conduce a un procedimiento de disolución (23), procedimiento en el que la mayor parte del dióxido de carbono se disuelve en un flujo de agua, y en el que la disolución acuosa de dióxido de carbono así obtenida se somete adicionalmente a neutralización haciéndola pasar a través de un espacio de neutralización (24, 28), relleno con un material que contiene mineral de feldespato, momento en el que los iones hidrógeno de dicha disolución son reemplazados por iones de metales alcalinos o alcalinotérreos, y el aluminio de los minerales de feldespato se convierte en bauxita, que se puede separar (25, 29) y usar, a condición de que el procedimiento de disolución (23) y de neutralización (24, 29) procedan en ausencia de productos químicos.
- 10
- 15 2.- Un método según la Reivindicación 1, caracterizado por que al menos una parte de la energía requerida por dicho compresor (22) se produce con una turbina (26), siendo la fuerza motriz de la misma el flujo de gas caliente que sale del procedimiento de disolución (23) y que está a una presión mayor que la presión normal.
- 20 3.- Un método según la Reivindicación 2, caracterizado por que al menos una parte del calentamiento mencionado en la Reivindicación 2 se lleva a cabo por la transferencia de calor en un intercambiador de calor (21) a dicho flujo de gas procedente del flujo de gas que entra a dicho procedimiento de lavado.
- 25 4.- Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1-3, caracterizado por que una parte del flujo de agua que sale del espacio de neutralización (24) se devuelve a dicho procedimiento de disolución (23), mientras que el resto de dicho flujo sale del procedimiento.
- 5.- Un método según la Reivindicación 1, caracterizado por que el procedimiento de disolución tiene lugar en el espacio de neutralización (28), colocado bajo el terreno a una profundidad tal que el agua llevada a dicho procedimiento de lavado está presurizada a la presión requerida por el procedimiento.
- 30 6.- Un método según la Reivindicación 5, caracterizado por que el procedimiento de neutralización (28) tiene lugar en un lecho fluidizado que contiene material de roca triturada, en el que una disolución acuosa de dióxido de carbono fluye hacia arriba.
- 7.- Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1-3, caracterizado por que el flujo de agua usado en el procedimiento de disolución (23) consiste en flujos parciales obtenidos de la naturaleza y de dicha neutralización (24).
- 8.- Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1-7, caracterizado por que el material que contiene minerales de feldespato es al menos en parte arena, grava o roca triturada.

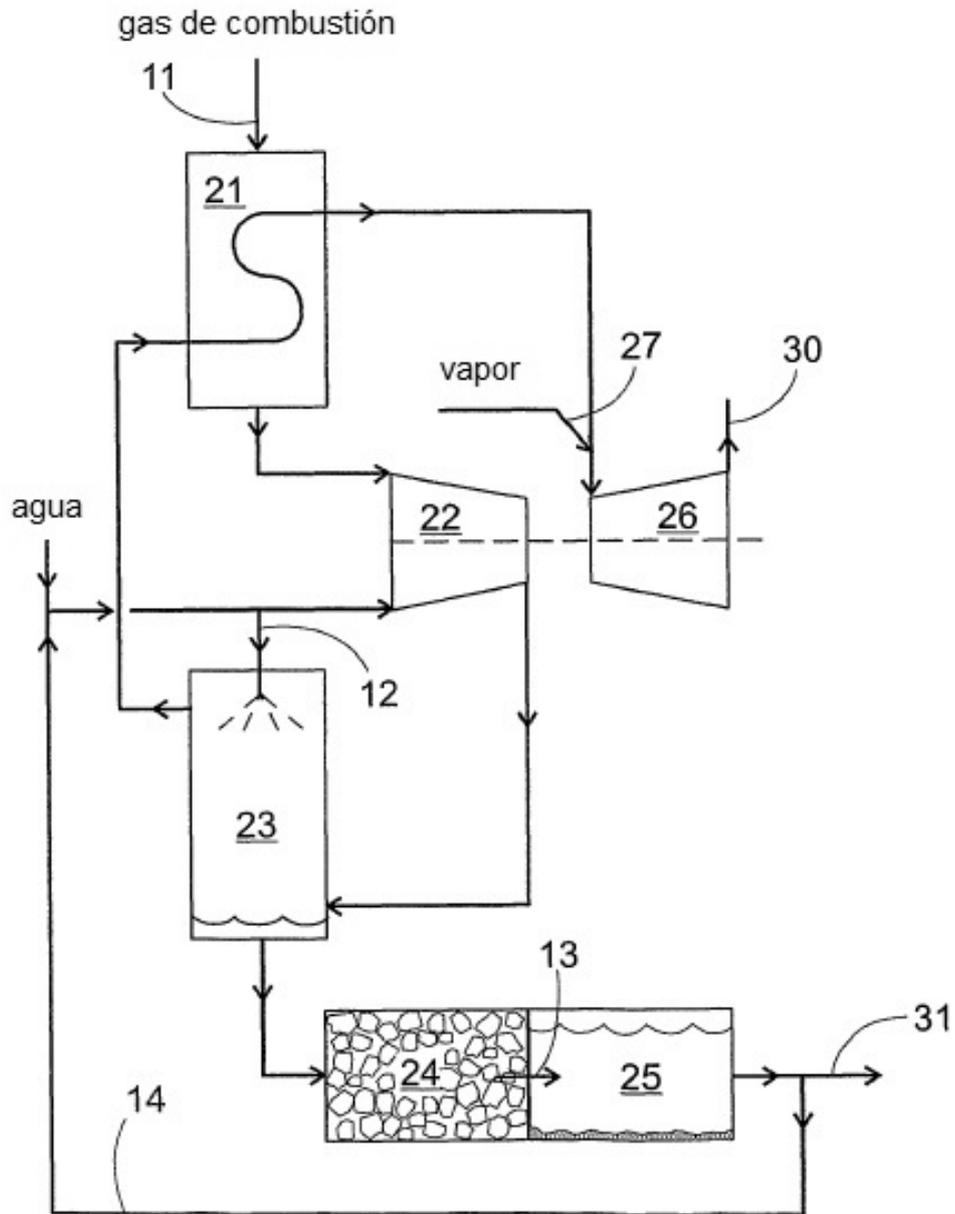


Figura 1

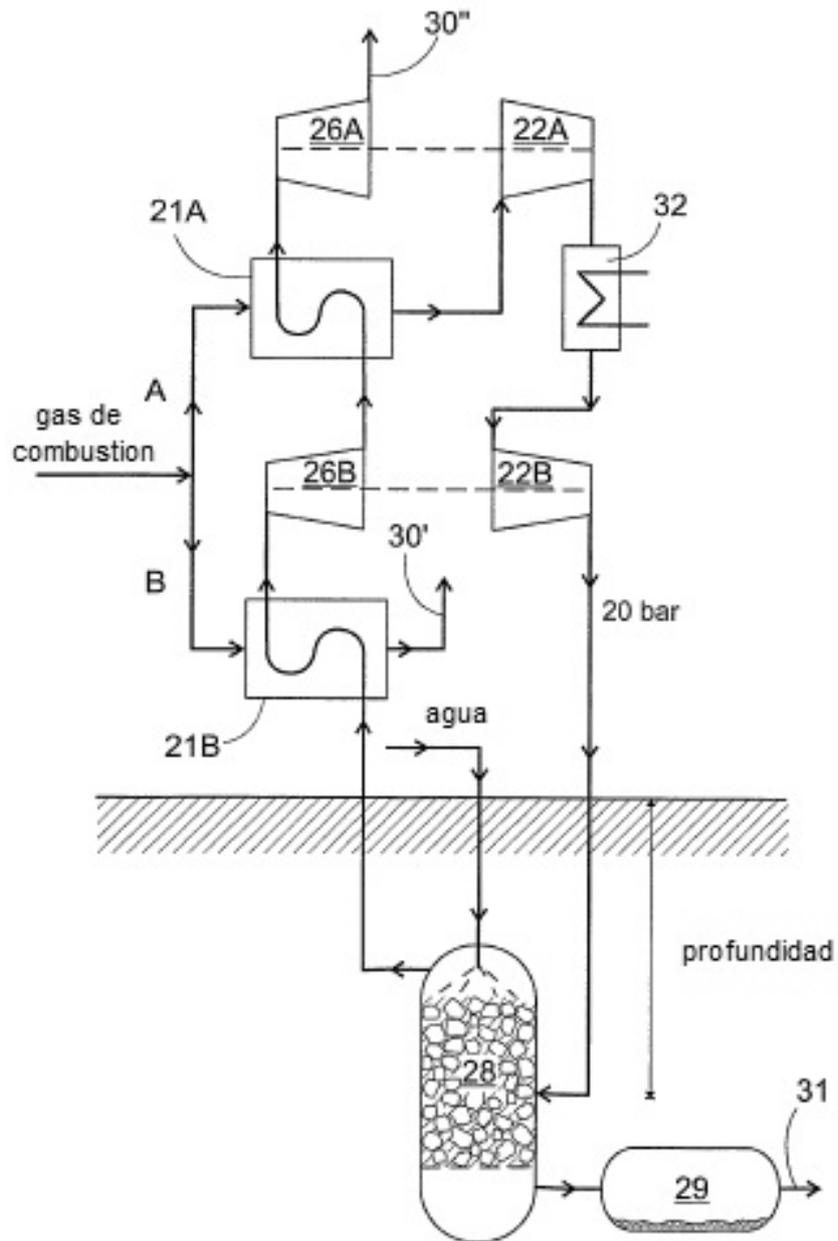


Figura 2

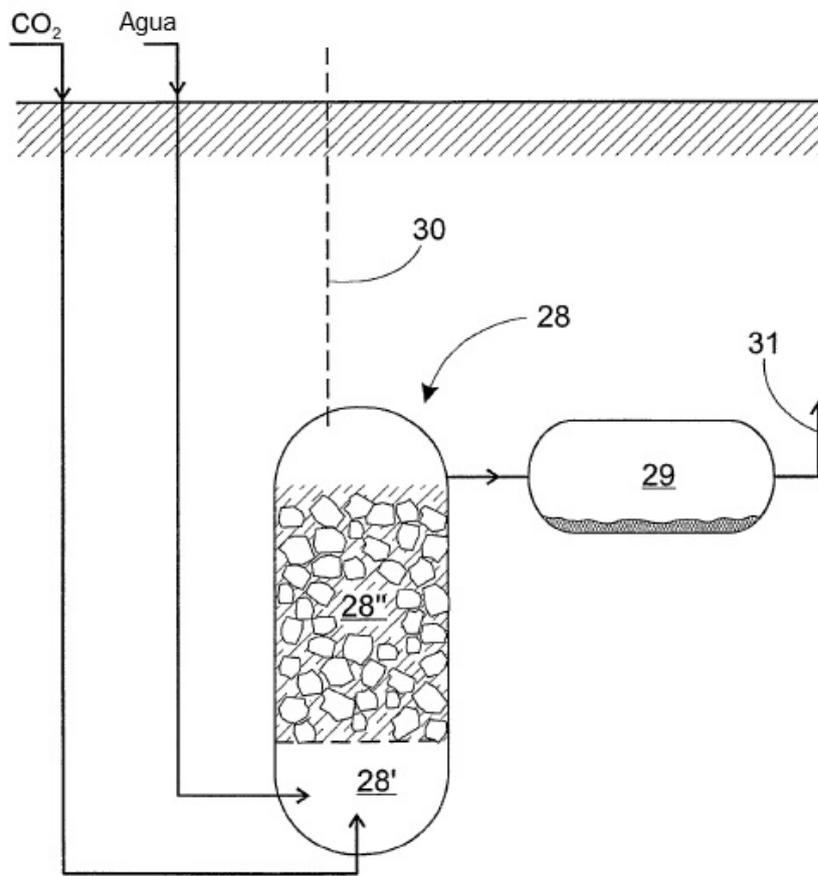


Figura 3