

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 197**

51 Int. Cl.:

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2010 PCT/NO2010/000195**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2010 WO10137995**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2010 E 10780851 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2464445**

54 Título: **Captura de CO₂ en sales fundidas**

30 Prioridad:

28.05.2009 NO 20092083

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

02.08.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSITETET FOR MILJØ-OG BIOVITENSKAP
(100.0%)
Institutt for Matematiske Realfag og Teknologi
P.O. Box 5003
N-1432 Ås, NO**

72 Inventor/es:

OLSEN, ESPEN

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 628 197 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

Captura de CO₂ en sales fundidas

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere a la captura de dióxido de carbono, CO₂, de gases de escape usando un medio de absorción.

10 Estado de la técnica

En una central térmica convencional, el carbón se oxida con el aire en una proporción >>1. El gas de escape de una caldera convencional contiene CO₂ al 10-15 % y la temperatura es de 800 °C a la salida de la caldera. El gas de escape caliente se intercambia térmicamente con el agua y genera vapor sobrecalentado a alta presión que se usa para accionar una turbina que vuelve a accionar un generador de energía eléctrica. La eficiencia eléctrica es relativamente baja, del 40 al 60 %. El vapor calentado se condensa antes de intercambiarse de nuevo térmicamente con los gases de escape calientes del proceso de combustión. El proceso de condensación libera un calor considerable que se puede usar para el calentamiento a distancia en las denominadas centrales combinadas de calor y electricidad (CHP). Esto aumenta la eficiencia total de una planta hasta aproximadamente el 70 %.

La tecnología más moderna para la limpieza del CO₂ de una central térmica se basa en la absorción de CO₂ en aminas. Tras la descompresión y el enfriamiento en la turbina, los gases de escape pasan a través de un gran reactor, en el que el CO₂ es absorbido en un líquido a base de aminas a 30-40 °C. El resto de gases de escape se libera a la atmósfera, pero el líquido de aminas rico en CO₂ se carga en otra cámara en la que se aumenta la temperatura hasta de 120 a 130 °C, y el CO₂ se libera selectivamente. A continuación, se puede comprimir el gas liberado a un líquido y eliminarse en un lugar adecuado. El absorbente de aminas se enfría hasta 30-40 °C y se pasa a la cámara de absorción, en la que el proceso vuelve a comenzar. El intercambio de temperatura de grandes cantidades de absorbente requiere una cantidad considerable de energía y reduce la producción eléctrica de la planta en aproximadamente un 10%.

Se puede representar un proceso general de conversión de energía térmica mediante el diagrama de la Figura 2. El calor (Q_H) fluye desde un depósito a una temperatura elevada a través de una máquina hasta un depósito a baja temperatura. El trabajo W se realiza a lo largo del camino mientras se añade calor Q_L al depósito de baja temperatura. La eficiencia del proceso viene dada por la ecuación (1).

$$\eta = \frac{W}{Q_H} \tag{1}$$

La eficiencia teórica (eficiencia de Carnot) para un proceso de conversión de energía térmica se da, en general, en la ecuación (2), en la que T_H y T_L son temperaturas alta y baja, respectivamente, en el proceso de conversión de la energía.

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} \tag{2}$$

Esto representa un límite fundamental para la eficiencia de los procesos térmicos. En general, es preferible tener las mayores diferencias de temperatura posibles con el fin de aumentar la eficiencia.

Cuando se recupera la energía del intercambio de temperatura de 130 °C a 40 °C en un proceso con aminas, la producción teórica de acuerdo con la ecuación (2) es del 22 %. En la práctica, es mucho menor, y la energía procedente del proceso de recuperación está presente como una energía térmica de baja calidad relativa que solo se puede usar principalmente para el calentamiento. En la Figura 3, se presenta una planta eléctrica de gas con limpieza con aminas.

El documento RU2229335 C1 se refiere a un medio de absorción de CO₂ que es una mezcla de óxido de calcio y una mezcla eutéctica de carbonatos de metales alcalinos fabricados en forma de granos.

El documento JP11028331 A desvela la separación electroquímica de CO₂, en la que el CO₂ se convierte en CO₃ en el cátodo mediante una reacción electroquímica.

El documento JP 10085553 desvela la separación de CO₂ haciendo pasar el gas de escape a través de una membrana en la que las fibras consisten en un óxido compuesto que crea CO₂ mediante una reacción química con

CO₂ y un óxido.

El documento US2005036932 desvela un método de absorción y extracción de CO₂ de un gas de escape. El gas de escape se sopla a través de un aglomerado de partículas sólidas que contienen CaO y/o Ca(OH)₂ de forma que el CO₂ del gas de escape se convierte en CaCO₃.

Terasaka *et al.* (*Chem. Eng. Technol.* 2006, 29, n.º 9, páginas 1118-1121) ha desvelado un proceso en el que el CO₂ se absorbe usando silicato de litio en partículas sólidas (LiSiO₄) en una suspensión de sales fundidas como medio de trabajo. Li₂CO₃ y Li₂SiO₃ se forman y están presentes como partículas sólidas en la suspensión.

Fauth, D. J. *et al.*: "CO₂ Scrubbing with Novel Lithium Zirconate Sorbents", *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, vol. 49, n.º 1, 2004, páginas 310-311, describe la depuración del CO₂ con nuevos sorbentes de circonato de litio.

El documento US 3 661 753 A describe un electrolito fusionado de carbonato de litio, óxido de litio y cloruro de litio usado para absorber dióxidos de carbono a bajas concentraciones directamente de la mezcla gaseosa. Este dióxido de carbono se descompone luego por electrolisis para producir carbono sólido en un cátodo y oxígeno en un ánodo. El dispositivo tiene una utilidad particular en los vehículos espaciales, en los que la extracción del dióxido de carbono de la atmósfera es necesaria y el reciclaje del oxígeno es deseable.

La tecnología actual de vela varios métodos diferentes para la captura de CO₂. Las desventajas de estos incluyen principalmente el tamaño de las plantas de tratamiento y la baja eficiencia energética en el proceso de conversión de la energía.

Es un objeto de la presente invención obtener un método de limpieza del CO₂ de gases de escape de plantas de combustión, método que proporcionará una eficiencia y una calidad energética mejoradas para la recuperación de energía del proceso de limpieza. Además, es deseable mejorar la eficiencia de la limpieza del CO₂ mediante el uso de reacciones químicas más rápidas, de manera que se pueda reducir el tamaño físico de la planta de limpieza.

La presente invención proporciona un método de extracción del dióxido de carbono de una corriente de gas, una primera etapa de puesta en contacto de la corriente de gas con un medio de absorción, en la que el medio de absorción se mantiene en estado líquido y comprende sales fundidas que contienen al menos un haluro de un metal alcalino o metal alcalinotérreo que tienen un contenido de óxido metálico (MO) disuelto que reacciona con el dióxido de carbono para formar un carbonato metálico soluble, y una segunda etapa de calentamiento de las sales fundidas que contienen carbonato metálico y de liberación de óxido metálico y dióxido de carbono, método que se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 600 a 1.600 °C.

Descripción de las figuras

La Figura 1 es una ilustración esquemática de una planta de calefacción convencional (B. Sørensen).

La Figura 2 es una ilustración esquemática de un proceso general de conversión de energía.

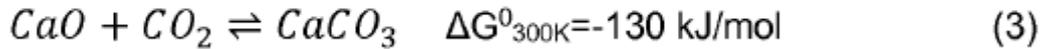
La Figura 3 es una ilustración esquemática de una central gasoelectrónica con una planta de limpieza con aminas de SINTEF.

La Figura 4 es un gráfico que ilustra la energía libre de Gibbs para la reacción (3). Los valores positivos indican que la reacción progresa hacia la izquierda. Los valores negativos indican que la reacción progresa hacia la derecha.

La Figura 5 es un diagrama esquemático de la absorción de CO₂ a alta temperatura con sales fundidas de una central gasoelectrónica.

Las sales fundidas se usan en la industria de los procesos químicos en diferentes aplicaciones. Cabe destacar los electrolitos en los procesos electrolíticos, como medios catalíticos en procesos pirolíticos y como electrolitos en baterías y paneles solares fotoelectroquímicos. En general, las sales fundidas consisten en compuestos de aniones metálicos con composiciones variables. Estos, por sí mismos, son termodinámicamente muy estables, mientras que también son disolventes eficientes para otros compuestos y elementos. Algunas sales fundidas tienen un grado de solvencia para el carbono en forma de CO₂. Esto es particularmente aplicable para cloruros tales como M-Cl_x, fluoruros tales como M-F_x y nitratos tales como M-(NO₃)_y, en los que M es un metal con una valencia de x o y/2.

En general, los óxidos serán solubles en las sales fundidas con características de ácido de Lewis-base opuestas, de manera que las masas fundidas ácidas disuelvan los óxidos básicos y viceversa. Un buen ejemplo de esto es el CaCl₂ que, por sí mismo, tiene un carácter débilmente ácido. Esto da lugar a que los óxidos básicos (CaO, MgO) y, en cierta medida, anfóteros se disuelvan fácilmente, mientras que los óxidos ácidos (SiO₂, TiO₂) solo se disuelvan mínimamente. Los óxidos básicos tienen una afinidad por el CO₂ durante la formación de los carbonatos de acuerdo con la ecuación (3):



De forma similar al óxido de calcio, el carbonato de calcio tiene propiedades básicas y, en general, se disuelve en masas fundidas ácidas. Sin embargo, esto no es universalmente válido, ya que el CaO y el CaCO₃ también se disuelven en fluoruros tales como el CaF₂, que presentan propiedades básicas. El carbonato cálcico es muy estable a temperatura ambiente, pero se descompone en el CaO y CO₂ de acuerdo con la ecuación (4) a temperaturas superiores a 850-900 °C. La Tabla 1 muestra la ΔG para la reacción (3) en función de la temperatura. Esta es la reacción opuesta de (4), de modo que los mismos números se aplican para (4), pero con signo opuesto.



Tabla 1: Energía libre de Gibbs para la reacción (3) en función de la temperatura

Temp (°C)	ΔG (kJ/mol)
500.000	-56,640
600.000	-41,695
700.000	-26,945
800.000	-12,385
900.000	1,986
1.000.000	16,169
1.100.000	30,164
1.200.000	43,973
1.300.000	57,595
1.400.000	69,429
1.500.000	80,317

Aprovechando la afinidad que el CaO tiene hacia el CO₂, se pueden usar las reacciones (3) y (4) para la captura de dicho gas a partir de una mezcla de gases diluidos, por ejemplo, de una central eléctrica de carbón, haciendo pasar la mezcla gaseosa a través de sales fundidas con CaO disuelto, que luego extraerá dióxido de carbono de la mezcla gaseosa y formará CaCO₃. La temperatura de las sales fundidas está normalmente en el intervalo de 600 a 1.500 °C, y la alta temperatura, combinada con las propiedades catalíticas de las sales fundidas, proporciona una captura muy eficiente.

La energía libre de Gibbs de la reacción (3) y de la reacción (4) para los otros óxidos de metales alcalinotérreos se calcula usando la herramienta informática HSC Thermodynamic, Outotech 2008.

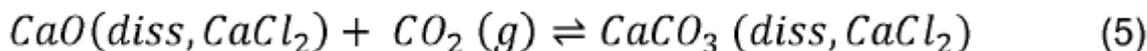
La Figura 4 muestra que la energía libre de acuerdo con la reacción (3) para los diferentes óxidos de metales alcalinotérreos cambia su signo a temperaturas más altas a medida que se avanza hacia abajo en el sistema periódico. Esto se puede aprovechar usando los óxidos más pesados para la absorción en los procesos de combustión, en los que la temperatura de los gases de escape es alta. Es ventajoso tener una gran fuerza motriz (grande, ΔG negativa) para garantizar un proceso rápido. Entre tanto, la velocidad de los procesos aumenta normalmente con el aumento de la temperatura. Esto conduce a efectos opuestos para la absorción del CO₂ en sales fundidas, por lo que las condiciones de trabajo óptimas deben encontrarse experimentalmente en cada caso. Cuando el óxido y el carbonato correspondiente están presentes y disueltos en las sales fundidas, constituirán un medio y un entorno diferentes que cuando están presentes en forma libre en actividad unitaria como se predijo en la reacción (4), pero, cualitativamente, el comportamiento será similar para los diferentes cationes. Cálculos similares para los óxidos de metales alcalinos muestran que estos son más estables, de modo que el signo en la reacción (4) no cambiará a la temperatura de funcionamiento dada. Esto se aplica a las condiciones en las que se realizan los cálculos a (STP, actividad unitaria, fase sólida) y no es necesariamente representativo de cuando los reactivos se disuelven en las sales fundidas. En estas condiciones, la estabilidad de los compuestos será inferior, de modo que los óxidos/carbonatos de metales alcalinos también funcionan como compuestos activos en la invención.

La solubilidad del CO₂ en estado gaseoso en las sales fundidas es una función de la temperatura, en tanto en cuanto la solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura T. Esto se desvela en cierta medida en E. Saïdo, *et al.*, *J Chem Eng, Data*, 25, (1), 1980, páginas 45-47. La solubilidad del CO₂ gaseoso está en la zona del 0,1 al 1 % y puede conducir a una reducción en la eficiencia del proceso durante la formación y descomposición del CaCO₃.

Las reacciones en fase sólida no se incluyen en la presente invención, ya que los reactantes están presentes como iones complejos disueltos en las sales fundidas indicadas. Esto produce una cinética significativamente más rápida que en la técnica anterior y, por lo tanto, no hay necesidad de una suspensión, ya que la solución puede mantenerse en estado líquido. En lugar de absorber el CO₂ de los gases de combustión en la zona de baja temperatura después del intercambio de calor con el vapor, esto puede realizarse antes del enfriamiento de los gases de combustión. Inmediatamente después de la combustión, los gases tienen una temperatura en la zona de 800 a 1400 °C. En una

central eléctrica de carbón, los gases están presentes a aproximadamente la presión atmosférica y la retirada de energía ocurre en una caldera de vapor convencional, en la que el agua se calienta aproximadamente a la misma temperatura que los gases de escape para hacer funcionar la turbina de vapor que, a su vez, hace funcionar el generador eléctrico (Figura 1). No hay razón para que el CO₂ no sea absorbido por los gases de escape en un estado caliente y/o presurizado. Las sales fundidas, tales como las presentadas anteriormente, tienen un punto de fusión, en general, en la zona de 600 a 1.412 °C, que cae dentro del intervalo de temperaturas del proceso de combustión. Dicho proceso de absorción, en principio, puede llevarse a cabo como un proceso con aminas, pero a temperaturas de proceso superiores. La temperatura de absorción estará en el intervalo de 600 a 1.600 °C. Se supone que el aumento de la temperatura producirá una cinética de proceso más rápida, de modo que una planta de este tipo puede hacerse físicamente más pequeña que una planta de absorción de aminas que es físicamente mayor. En la Figura 5, se presenta una planta de este tipo. En una planta eléctrica de gas, los gases de combustión serán altamente presurizados antes de la turbina, lo que proporciona un aumento adicional de la eficiencia de este proceso si se coloca aquí, ya que la presión parcial del CO₂ en la mezcla de gases será significativamente mayor que a presión atmosférica (de 1.013 a 2.026 kPa).

Por ejemplo, se hacen pasar los gases de escape calientes a través de las sales fundidas que consisten en CaCl₂ a aproximadamente de 700 a 800 °C, donde el CO₂ es absorbido por el CaO disuelto en las sales fundidas en una cámara durante la formación de CaCO₃. La masa fundida, que tiene un alto contenido de CaCO₃, se pasa entonces a una cámara de desorción y se calienta a aproximadamente 950 °C para liberar el gas. Esto puede explicarse teóricamente por la ecuación (5), que se desplaza hacia la izquierda a T > 850 °C cuando ΔG > 0 (véase la Tabla 1).



Los gases de escape tratados y el CO₂ se someten entonces a intercambio térmico con agua en circuitos separados para generar vapor de alta temperatura con el fin de accionar una turbina de vapor que, a su vez, accione un generador eléctrico. Las sales fundidas que contienen CaO disuelto y regenerado se enfrían hasta 800 °C antes de la reintroducción a la cámara de absorción. En este proceso, la masa fundida se somete a intercambio térmico con vapor de agua que, de nuevo, accionará una turbina para la generación de energía eléctrica, preferentemente la misma que es abastecida por el vapor generado a partir de los gases de escape calientes. La ventaja de limpiar el gas mientras está a alta temperatura es que proporcionará una mayor eficiencia eléctrica en el proceso de conversión de energía total. La eficiencia teórica de Carnot (véase la ecuación 2) en dicho proceso para la recuperación del calor del proceso del enfriamiento de las sales fundidas de 950 °C a 800 °C en la planta de absorción es del 95 %, si se supone que T_L es de aproximadamente 40 °C tras la extracción de energía del medio refrigerante (y la condensación en el caso del vapor) en energía eléctrica, junto con una T_H de aproximadamente 800 °C. Además, esto generará energía eléctrica de alta calidad en lugar del calor transmitido por el agua de baja calidad.

Como alternativa, el cambio de presión entre las cámaras de absorción y desorción puede, en principio, funcionar de la misma manera que un cambio de temperatura. En una central eléctrica de gas, una mayor proporción de la potencia en el combustible está relacionada con el contenido de hidrógeno del gas y, por lo tanto, existe un tercer método de extracción del CO₂ liberado a la atmósfera, es decir, la extracción electroquímica del carbono del carbonato disuelto en las sales fundidas en la cámara de desorción. En este caso, se genera carbono elemental que se puede retirar de la trayectoria del proceso y desecharlo. Se trata de una alternativa a la reforma de la precombustión del gas natural al carbono (negro de humo) e hidrógeno antes de la combustión del hidrógeno.

Un desafío inmediato con el concepto presentado anteriormente es que cualquier agua que está presente en el gas de combustión que se vaya a limpiar puede conducir a la hidrólisis de algunas sales fundidas, principalmente cloruros, a oxiclhidratos. Esto se puede evitar usando masas fundidas que no sufran este problema, preferentemente fluoruros básicos, o se puede ejecutar un proceso de regeneración continuo en el que parte de la masa fundida se retire de manera continua para tratamiento.

En principio, se pueden usar todos los tipos de sales fundidas como disolventes para óxidos y carbonatos tales como CaO o CaCO₃. Las sales fundidas aplicables pueden ser cloruros y fluoruros.

La presente invención se refiere a sales fundidas en las que el óxido metálico se disuelve en la masa fundida. Las sales fundidas incluyen preferentemente haluros, preferentemente cloruros y lo más preferentemente fluoruros. Las sales fundidas que se usan en la presente invención se basan en metales alcalinos y alcalinotérreos.

El óxido metálico que se disuelve en la sal fundida y reacciona con el CO₂ se basa esencialmente en metales alcalinos y alcalinotérreos, pero también pueden ser aplicables otros óxidos metálicos. Los óxidos metálicos preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en MgO, CaO, SrO, BaO, Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O y Cs₂O.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de extracción de dióxido de carbono de una corriente de gas, que comprende una primera etapa de puesta en contacto de la corriente de gas con un medio de absorción, en el que el medio de absorción se mantiene en estado líquido y comprende sales fundidas que contienen al menos un haluro de un metal alcalino o alcalinotérreo que tienen un contenido de óxido metálico disuelto que reacciona con el dióxido de carbono y crea un carbonato metálico, y en el que el método se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 600 a 1600 °C, **caracterizado por** una segunda etapa de calentamiento de las sales fundidas que contienen carbonato metálico y de liberación de óxido metálico y dióxido de carbono.
- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las sales fundidas comprenden cloruros.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las sales fundidas comprenden fluoruros.
- 15 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en MgO, CaO, SrO, BaO, Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O y Cs₂O.

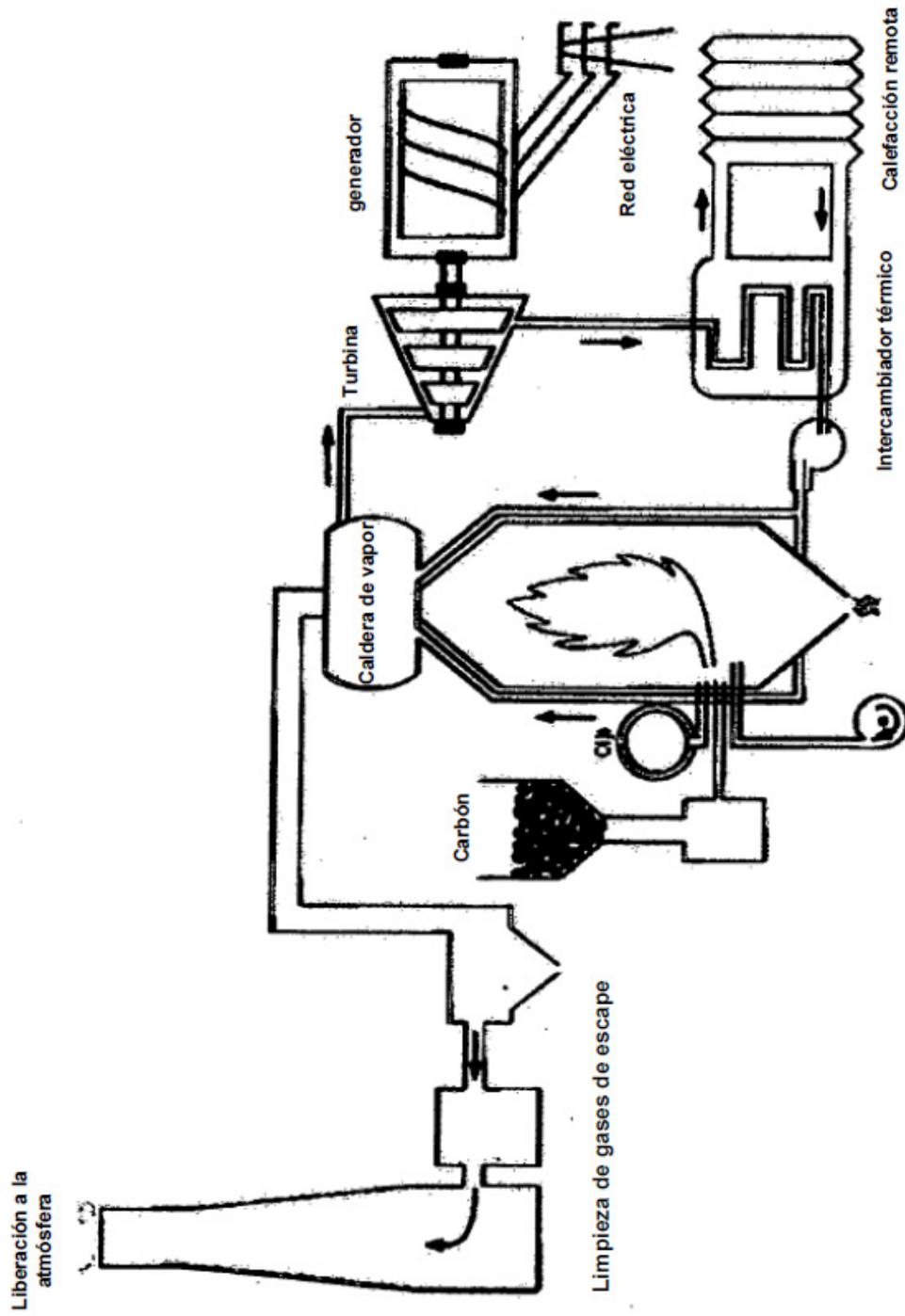


Figura 1

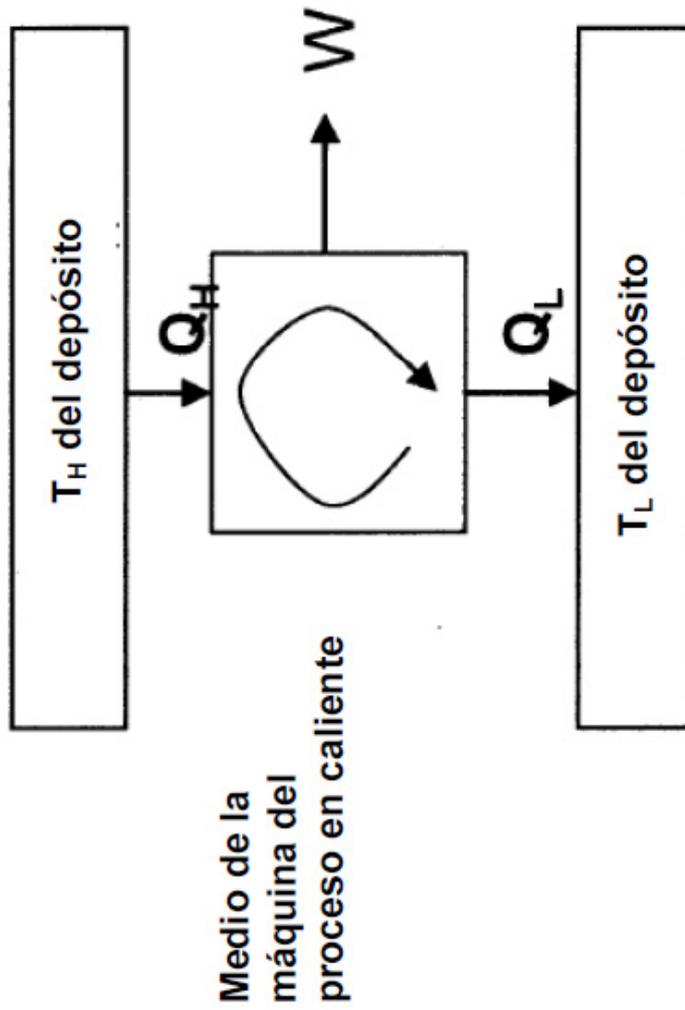


Figura 2

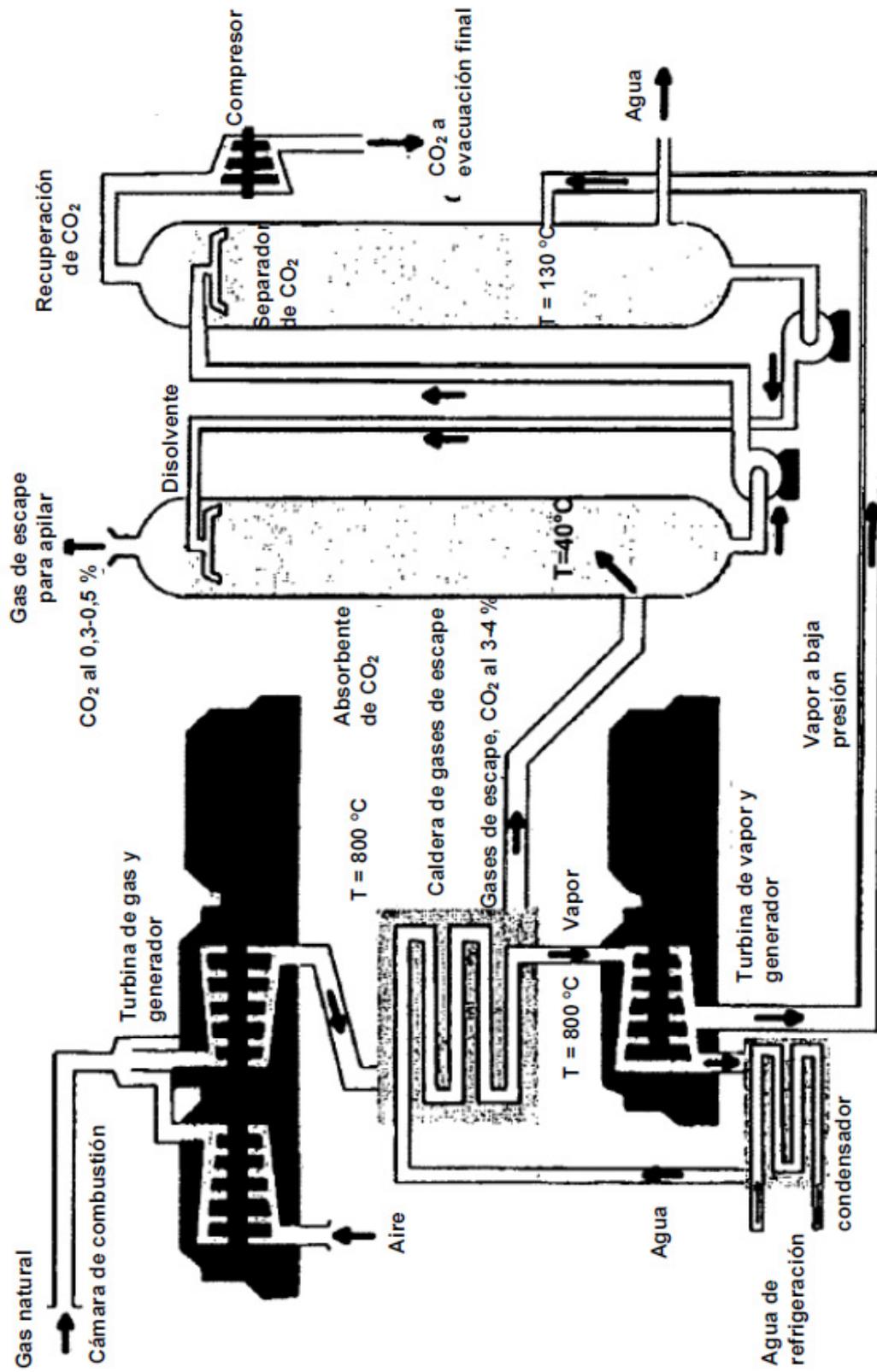


Figura 3

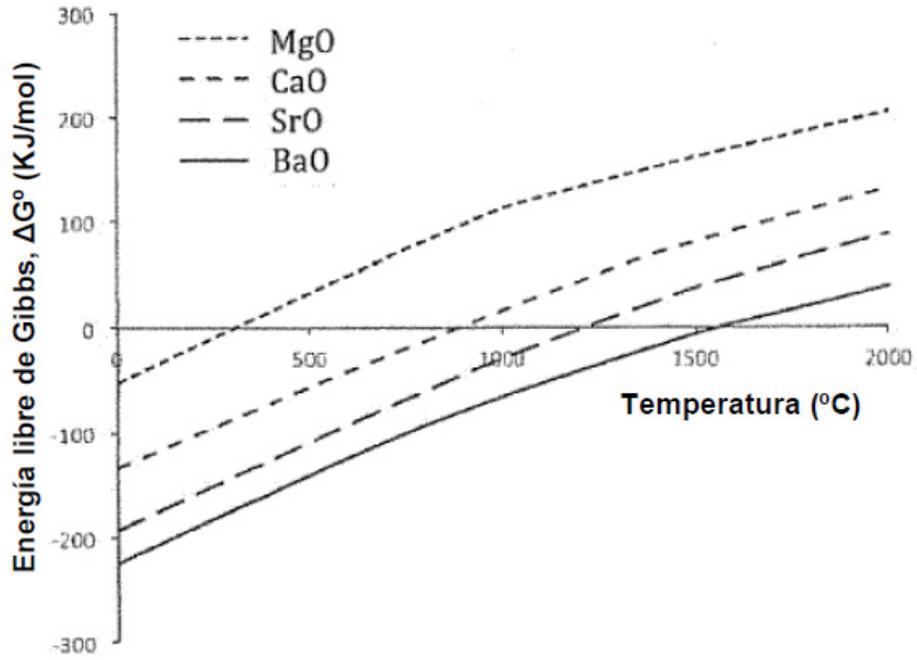


Figura 4

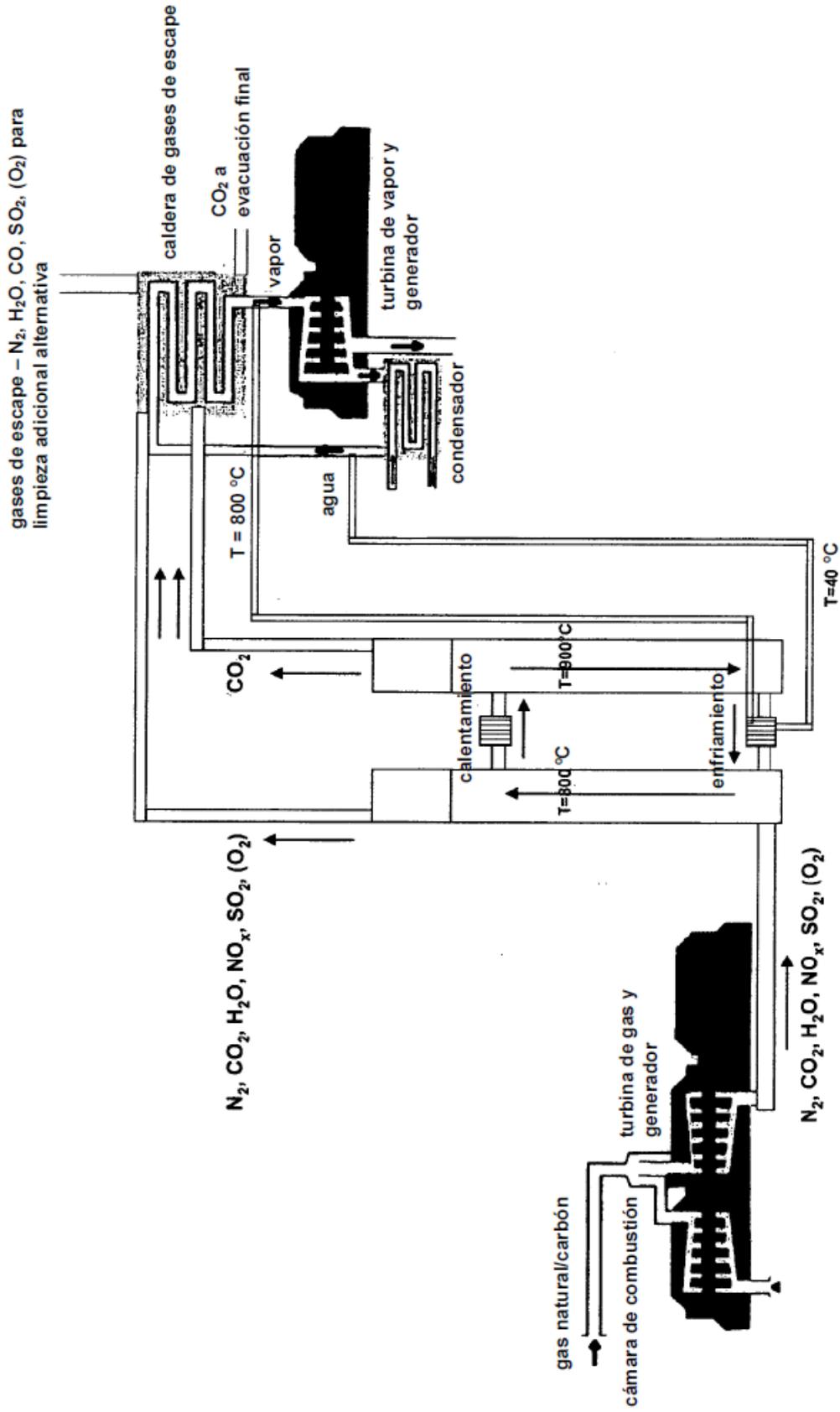


FIGURA 5