

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 219**

51 Int. Cl.:

B01J 20/20 (2006.01)

F25D 3/12 (2006.01)

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2010 PCT/EP2010/006949**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11060912**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2010 E 10798257 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2501469**

54 Título: **Material para la adsorción y captura de CO₂ y uso del mismo en el almacenamiento de dióxido de carbono**

30 Prioridad:

17.11.2009 IT MI20092022

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

05.06.2018

73 Titular/es:

**GRAFCO2 SRL (100.0%)
Via Santa Croce, 4
20122 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**MASTRODONATO, MARCO;
PRATI, MASSIMO;
MICU, IOANA VERONICA y
COMOTTI, ANGIOLINA**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 671 219 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

Material para la adsorción y captura de CO₂ y uso del mismo en el almacenamiento de dióxido de carbono

5 Esta invención se refiere a un material capaz de adsorber dióxido de carbono que se puede obtener por compresión isostática de una mezcla de un material carbonoso seleccionado de carbono fósil y/o grafito y un aglutinante.

Antecedentes de la invención

10 El problema de mantener condiciones frías para aplicaciones sanitarias, alimentarias y similares es particularmente sensible, y se han propuesto una variedad de soluciones.

15 Los recipientes que contienen materiales que se acumulan en frío, tales como soluciones acuosas de sales inorgánicas (cloruro de calcio, cloruro de sodio) o de glicoles son conocidos particularmente, y se han usado durante mucho tiempo. Dichos recipientes se enfrían, típicamente colocándolos en un congelador o refrigerador y después se ponen en contacto con los artículos que se van a refrigerar o almacenar, o se insertan en bolsas más frías en las que se aseguran bajas temperaturas durante varias horas. Los ejemplos de dichos contenedores se describen en los documentos US 2,061,427 y US 5,557,943. El documento US 5,736,076 describe un material obtenido por moldeo por compresión de una mezcla de grafito y sacarosa como aglutinante, seguido de tratamiento térmico del producto moldeado a una temperatura de entre 20 300°C y 600°C. Se describe que el material puede usarse como material de transferencia de calor o intercambiador de calor.

25 El documento WO 02/25190 describe una composición para transferir calor hacia o desde fluidos que consisten en carbón activado, grafito y un polímero sintético (poli teraftluoroetileno) como aglutinante. El dióxido de carbono en forma de gas se absorbe en la superficie del material. Se obtiene un efecto de enfriamiento a corto plazo mediante la liberación del dióxido de carbono del material al abrir el recipiente en el que se almacena. El efecto puede ser útil para necesidades de enfriamiento a corto plazo, por ejemplo, para enfriar bebidas enlatadas o embotelladas. El enfriamiento a largo plazo no es posible ya que solamente se absorbe una cantidad limitada de dióxido de carbono gaseoso en la superficie del material.

30 Actualmente, no existe material reproducible que sea capaz de adsorber dióxido de carbono en cualquier estado, particularmente en estado líquido.

Descripción de la invención

35 Ahora se ha encontrado un material que, cuando se trata en condiciones adecuadas con dióxido de carbono líquido en condiciones supercríticas, es capaz de acumular frío durante períodos muy largos, mucho más eficientemente que los materiales convencionales usados hasta la fecha.

40 Dicho material también es capaz de adsorber grandes volúmenes de dióxido de carbono y, por lo tanto, también puede usarse para el almacenamiento de dicho gas, un problema medioambiental que es particularmente sensible en vista del problema del "gas de efecto invernadero".

45 Otra posible aplicación es la fabricación de herramientas de corte, ya que cuando el material en cuestión se somete a varios ciclos de adsorción consecutivos, éste alcanza valores de dureza considerables.

Descripción detallada de la invención

50 El material al que se refiere la invención se define en la reivindicación 1. La antracita como material carbonoso tiene preferentemente un tamaño de partícula con partículas de dimensiones en el intervalo entre micras y 7 mm, con formas de partículas variables e irregulares.

Dicho tamaño de partícula puede obtenerse mediante molienda con equipos y técnicas convencionales.

55 El tamaño de partícula del polvo carbonoso puede medirse con instrumentos convencionales, basado en un ensayo de tamizado.

El disacárido es preferentemente sacarosa o fructosa, opcionalmente en forma micronizada.

60 El material carbonoso y el aglutinante se mezclan en mezcladoras de rodillo, paleta o tornillo convencionales a baja velocidad, evitando la formación de aglomerados.

La relación en peso entre el material carbonoso y el aglutinante de disacárido está entre 1:100 y 100:1, preferentemente entre 15:1 y 18:1 si se van a obtener ciertas características.

65 El material carbonoso y el aglutinante de disacárido se ensayan con sistemas de análisis volumétrico convencionales, tales como los equipados con tiras y placas, tiras de equilibrado, válvulas de corredera y balanzas o similares.

ES 2 671 219 T3

La mezcla se somete después a compresión isostática en frío, mediante la aplicación de presión de manera uniforme en todas las direcciones para obtener un producto con densidad uniforme.

5 La mezcla homogénea, cuya gravedad específica es típicamente de aproximadamente $1,20 \text{ kg/dm}^3$, puede distribuirse entre moldes de acero o látex, PVC o bolsas de caucho que tienen la forma geométrica del producto semimanufacturado deseado, teniendo cuidado de distribuirlo de manera uniforme en el molde.

10 El material así obtenido es capaz de adsorber grandes volúmenes de dióxido de carbono de una manera sustancialmente irreversible, y puede usarse ventajosamente para el almacenamiento de dicho gas.

El material de enfriamiento y de acumulación en frío se obtiene mediante inmersión de los materiales obtenidos en CO_2 líquido como se describió anteriormente, en un tanque hiperbárico seco y escrupulosamente limpio.

15 El tanque o criostato puede fabricarse de acero inoxidable AISI 304 o similares, adecuado para su uso con recipientes a presión a bajas temperaturas, equipado con válvula(s) de llenado de CO_2 líquido, válvula(s) de alivio de gas, manómetros, válvula(s) de seguridad dimensionada(s) sobre la base de la unidad, válvula(s) de recuperación y descarga de dióxido de carbono líquido, serpentín de enfriamiento, unidad de refrigerador y dispositivos de control.

20 El tiempo que se mantiene el material comprimido en el criostato es de al menos 15 minutos por kg de material a una presión operativa de no menos de 20 bares después de la etapa de llenado. Cuando se completa la absorción, el criostato se despresuriza mediante la apertura de la válvula de alivio de gas o por la descarga del dióxido de carbono líquido en los cilindros y abriendo las válvulas.

25 En el criostato, el anhídrido pasa del estado líquido al estado sólido, y la temperatura cae a aproximadamente $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ y el estado sólido quedará atrapado en la porosidad.

30 La dosificación de la cantidad de material y de dióxido de carbono depende de las características de temperatura y volumen a obtener. Por ejemplo, se requiere aproximadamente 50 g de material obtenido mezclando aproximadamente 45 g de antracita y aproximadamente 5 g de azúcar micronizado para mantener una temperatura de entre $2 \text{ }^\circ\text{C}$ y $8 \text{ }^\circ\text{C}$ en un volumen de 20 ml. Dicho material se mantiene a una presión de 20 bares en el criostato durante 20 minutos hasta que se alcanza una temperatura final de aproximadamente $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ en el criostato.

35 El material de acuerdo con la invención así obtenido puede introducirse en la cavidad formada por paredes dobles de recipientes, fabricadas de materiales adecuados; las dimensiones de las paredes dobles aumentan en proporción a las dimensiones del receptáculo. El material así insertado en el receptáculo se someterá después a una presión que, en el caso específico descrito en el ejemplo anterior, estará entre 2 y 5 bares.

40 Los recipientes usan el principio de un recipiente Dewar y pueden ser de acero, acero níquel, plástico o metal no ferroso resistente a bajas temperaturas, clasificados de acuerdo con la norma UNI EN 129, preferentemente acero níquel de buena tenacidad usado para aplicaciones criogénicas.

La tapa del recipiente está equipada con dispositivos internos de control de presión, por ejemplo, una válvula tal como una válvula de bola que se puede regular en las posiciones cerrada y abierta.

45 La invención se ilustra en detalles por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

50 Una mezcla de 0,93 kg de antracita y 0,13 kg de sacarosa se sometió a prensado isostático en frío a una presión de 2000 bar. Se obtuvieron moldes que tienen un diámetro de 110 mm, 230 mm de espesor. El peso específico fue de $1,20 \text{ Kg/dm}^3$.

Ejemplo 2

55 Una mezcla de 1,58 Kg de antracita y 0,22 Kg de sacarosa se sometió a prensado isostático en frío a una presión de 1850 bar. Se obtuvieron moldes que tienen un diámetro de 110 mm, 230 mm de espesor.

Ejemplo 3

60 Los moldes de los ejemplos 1 y 2 se colocaron en un criostato en el que se alimentó dióxido de carbono líquido. La absorción se continuó durante 15 minutos a una presión en el intervalo de 10 a 30 bares. El criostato se abrió después, el hielo seco en exceso se separó mecánicamente y se obtuvo una matriz con una superficie similar a una rejilla y se probó para el peso del dióxido de carbono absorbido y el tiempo de sublimación.

65 Los resultados se reportan en la siguiente Tabla

Tabla

Ejemplo	Peso inicial de la matriz (kg)	Peso final de la matriz (kg)	CO ₂ absorbido en la matriz final (kg)	Tiempo de sublimación de CO ₂ fase sólida (h)	Sublimación matriz de Co ₂ (experimental a 0,120 kg/7h) (h)	Comparación entre libre y matriz para 4kg de CO ₂ (h)	Tiempo de sublimación de CO ₂ fase sólida para 4 kg (h)	Tiempo de sublimación de CO ₂ prolongado (h)
1	1,04	1,16	0,12	0,72	7,00	233,33	24,00	209,33
2	1,17	1,27	0,10	0,60	5,83	233,33	24,00	209,33

Reivindicaciones

- 5 1. Un material capaz de adsorber dióxido de carbono obtenido por compresión isostática en frío de una mezcla de antracita y un aglutinante sólido que consiste en disacárido en forma de polvo en una relación en peso de antracita/aglutinante comprendido entre 1:100 y 100:1.
2. Material de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el disacárido es sacarosa en estado sólido.
- 10 3. Material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la antracita tiene un tamaño de partícula con partículas variables, formas irregulares de dimensiones en el intervalo de 1 mm y 7 mm, medido por el ensayo de tamizado.
- 15 4. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, tratado por inmersión en dióxido de carbono en estado líquido.
5. Uso del material reivindicado en una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 3 para el almacenamiento de dióxido de carbono.

20

25

30

35