

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 796**

51 Int. Cl.:

**C25C 3/02** (2006.01)

**C25B 1/26** (2006.01)

**C25B 15/08** (2006.01)

**B01D 53/62** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2014 PCT/EP2014/076389**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15086394**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2014 E 14808945 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 3079795**

54 Título: **Secuestración de dióxido de carbono mediante unión como carbonato alcalino**

30 Prioridad:

**10.12.2013 DE 102013225419**

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

**05.12.2018**

73 Titular/es:

**SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)  
Werner-von-Siemens-Strasse 1  
80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMID, GÜNTER y  
TAROATA, DAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 692 796 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

Secuestración de dióxido de carbono mediante unión como carbonato alcalino

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cloro y retención de dióxido de carbono, en el que  $M^+Cl^-$  reacciona electrolíticamente hasta M y  $Cl_2$ , en el que  $M^+$  es Na, K o una mezcla de ellos, M reacciona con dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$  hasta  $M_2CO_3$  y/o dado el caso hasta  $MHCO_3$ , y se almacenan  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$ , así como un dispositivo para la ejecución de tal procedimiento.

Estado de la técnica

Aproximadamente 80% del requerimiento mundial de energía es cubierto actualmente por la combustión de combustibles fósiles. Mediante estos procesos de combustión se emitieron a la atmósfera en el año 2011 a nivel mundial aproximadamente 34.032,7 millones de toneladas dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Esta liberación es la ruta más simple para disponer también grandes cantidades de  $CO_2$  (estaciones energéticas de lignito por encima de 50000 t por año).

El  $CO_2$  puede aparte de ello ser eliminado mediante diferentes procedimientos o usado como materia prima.

Por ejemplo, con ayuda de monoetanolamina (MEA) puede lavarse dióxido de carbono de gas de combustión. A continuación se escinde el complejo MEA- $CO_2$  a elevada temperatura. El  $CO_2$  puro puede así por ejemplo ser almacenado o dispuesto permanentemente en cavernas para gas o tanques superficiales. También la industria química usa  $CO_2$ , para reemplazar por ejemplo parte de las unidades de monómeros en polímeros, por policarbonato. En la espuma plástica así presentada se observan propiedades parcialmente mejores que sin adición de carbonato. También a partir de los documentos DE102008031437-A1, WO2010000681-A2, WO2010000681-A3, EP2294643-A2, US20110113844-A1, CN102077395-A se conocen procedimientos, en los cuales por reacción con  $CO_2$  los metales alcalinos suministran energía térmica adecuada para plantas de generación y de modo similar productos intermedios valiosos para la industria química. Sin embargo, inevitablemente tales procedimientos no pueden capturar todo el dióxido de carbono producido, y es parcialmente costosa también una actualización de las instalaciones existentes.

A partir de los documentos WO2012/038330 y WO2013/156476 se conocen otras refinaciones del procedimiento.

La discusión sobre los efectos negativos del gas de invernadero  $CO_2$  sobre el clima ha conducido a que se piense en un reciclaje de  $CO_2$ . Visto termodinámicamente, el  $CO_2$  está muy abajo y por ello puede ser reducido sólo muy difícilmente de nuevo hasta productos útiles. Por ello se piensa en una retención final del  $CO_2$  mediante incorporación en cavernas subterráneas para gas (captura y retención de carbono). La población no ha aceptado esta forma de retención final de  $CO_2$ , porque existe el peligro de que escape el gas con efecto asfixiante y pueda conducir a un considerable riesgo para la salud.

Con ello, existe una necesidad por un procedimiento para la retención segura y eficiente de dióxido de carbono.

Resumen de la invención

De acuerdo con la invención se ha encontrado que es posible un secuestración tal de dióxido de carbono, también mediante el uso de sales de metales alcalinos de Na y/o K con generación simultánea de cloro, en el que aquí pueden obtenerse, aparte de una retención segura de  $CO_2$ , además también productos valiosos. Es ventajoso también que son obtenibles como materias primas NaCl y o KCl, también de modo simple y barato.

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cloro y retención de dióxido de carbono, en el que

a) un compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$  reacciona electrolíticamente hasta M y  $Cl_2$ , en el que  $M^+$  es Na, K o una mezcla de ellos;

b) M reacciona con dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$  hasta  $M_2CO_3$  y/o dado el caso hasta  $MHCO_3$ ;

y

c) se almacenan  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$ , en el que la reacción de M con dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$  en la etapa b) ocurre por combustión de M en una atmósfera que comprende dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$ .

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a

un dispositivo para la fabricación de cloro y retención de dióxido de carbono, que comprende un dispositivo E de electrólisis, que está formado para que un compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$  reaccione electrolíticamente hasta M y  $Cl_2$ , en el que  $M^+$  es Na, K o una mezcla de ellos;

5 un primer dispositivo 1 de alimentación para  $M^+Cl^-$ , que está formado para conducir  $M^+Cl^-$  al dispositivo E de electrólisis;

un primer dispositivo 1' de descarga para  $Cl_2$ , que está formado para retirar  $Cl_2$  del dispositivo E de electrólisis;

un segundo dispositivo 2' de descarga para M, que está formado para retirar M del dispositivo E de electrólisis;

un primer reactor R para la reacción de dióxido de carbono con M, que está formado para que M reaccione con dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$  hasta  $M_2CO_3$  y/o dado el caso hasta  $MHCO_3$ ;

10 un segundo dispositivo de alimentación 2 para M, que está unido al segundo dispositivo 2' de descarga para M y está formado para alimentar M al primer reactor R;

un tercer dispositivo de alimentación 3 para dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$ , que está formado para alimentar al primer reactor R, dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$ ;

15 un tercer dispositivo 3' de descarga para  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$ , que está formado para retirar  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$  del primer reactor R; y

un dispositivo S de retención para la retención de  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$ , que está formado para retener  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$ , el cual proviene del tercer dispositivo 3' de descarga, en el que el primer reactor (R) exhibe un quemador para la combustión de M con dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$ . En las reivindicaciones dependientes y la descripción detallada se encuentran otros aspectos de la presente invención.

20 Descripción de las figuras

Los dibujos acompañantes deberían ilustrar formas de realización de la presente invención y facilitar una comprensión adicional de la misma. En relación con la descripción, sirven para la aclaración de conceptos y principios de la invención. Otras formas de realización y muchas de las ventajas mencionadas aparecen respecto a los dibujos.

25 Los elementos de los dibujos no son representados necesariamente a escala mutua. Igualmente, los elementos, rasgos y componentes que tienen la misma función y el mismo efecto, están provistos en las figuras de los dibujos, en tanto no se cite de otro modo, en cada caso con los mismos signos de referencia.

La figura 1 muestra de manera esquemática una primera forma de realización como ejemplo, de la presente invención.

30 La figura 2 muestra de manera esquemática una segunda forma de realización como ejemplo, de la presente invención.

La figura 3 muestra de manera esquemática una tercera forma de realización como ejemplo, de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

35 La presente invención está orientada, de acuerdo con formas determinadas de realización, a un procedimiento para la fabricación de cloro y retención de dióxido de carbono, en el que

a) un compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$  reacciona electrolíticamente hasta M y  $Cl_2$ , en el que  $M^+$  es Na, K o una mezcla de ellos;

b) M reacciona con dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$  hasta  $M_2CO_3$  y/o dado el caso hasta  $MHCO_3$ ;

40 y

c) se retiene  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$ .

En principio, la transformación total de esta forma de realización puede ser representada en la siguiente ecuación:



en la que  $M = Na$  y  $K$  o sus mezclas.

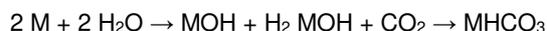
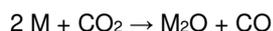
Con ello, en la reacción en la etapa b) puede generarse también monóxido de carbono, el cual reacciona entonces hasta dar otros productos químicos.

La densidad de retención de CO<sub>2</sub> por el cloruro metálico se dobla, cuando no se secuestra carbonato sino el hidrogenocarbonato.

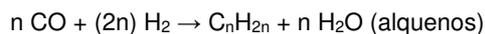


en la que M = Na y K o sus mezclas.

Para la reacción en la etapa c) son posibles por ejemplo las siguientes reacciones, por ejemplo cuando se usa aire con fracción de oxígeno, agua y dióxido de carbono:



15 El CO obtenido de acuerdo con estas ecuaciones puede ser retirado del procedimiento después de la etapa b), por consiguiente del reactor para la reacción de dióxido de carbono con M, y sirve como sustancia valiosa. Por ejemplo puede reaccionar con hidrógeno en un procedimiento de Fischer-Tropsch, hasta dar alcoholes u otros hidrocarburos de cadena larga.



20 Las reacciones transcurren de modo exotérmico, de modo que no tiene que gastarse energía adicional para el proceso. Con ello, en la reacción en la etapa b) puede generarse también monóxido de carbono, el cual puede ser transformado en otros productos químicos. Estos productos representan por su lado sustancias valiosas, que pueden ser vendidos como tales o ser usados como reactivos para la industria química.

25 Aparte de ello, podría ocurrir dado el caso también una reacción de M con nitrógeno en la etapa b), dado que el nitrógeno está disponible en la atmósfera de la reacción. Con ello, podrían surgir diferentes productos de nitrógeno, los cuales entonces pueden reaccionar adicionalmente hasta amoniaco, aminas (con CO o alcanos, alquenos, etc.), compuestos nitro, etc. Con ello puede obtenerse por ejemplo también amoniaco como sustancia valiosa.

30 Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención surge cloro gaseoso, el cual puede ser obtenido de la etapa a) y dado el caso retenido y/o evacuado. De acuerdo con determinadas formas de realización, puede ser usado también en sitio para otras reacciones químicas, por ejemplo para la cloración de alcanos, alquenos, alcoholes, etc. generados anteriormente, o por reacción con hidrógeno hasta HCl. El Cl<sub>2</sub> sirve a la industria química para la fabricación de solventes, sustancias intermedias o ácido clorhídrico.

35 La producción anual de cloro es de aproximadamente 71 millones de t (toneladas) en 2013. Esto corresponde en el procedimiento de acuerdo con la invención a una cantidad secuestrable de CO<sub>2</sub> de 88 millones de t. Adicionalmente se agregan aún 44 millones de t de CO<sub>2</sub>, que abandonan el proceso total como CO (28 millones de t). Respecto al mercado de cloro, el ciclo de operaciones de acuerdo con la invención tiene con ello un volumen total de CO<sub>2</sub> de 132 millones de t/año, que no son liberadas a la atmósfera. Para un precio certificado de CO<sub>2</sub> de € 30/t(CO<sub>2</sub>), esto corresponde a un ahorro certificado de € 3.960 millones. Para un menor precio esperado del certificado de emisión de CO<sub>2</sub> de aproximadamente € 7 a € 10 /t de CO<sub>2</sub> se encuentra sólo el ahorro de certificado a pesar de ello en  
40 aproximadamente € 1.000 millones. De 28 millones de t de CO se producen aproximadamente 14 millones de t de nafta, que para un valor de mercado de € 650/t, corresponde a un volumen total de otros € 9.100 millones. Las 23 más grandes estaciones alemanas de energía de carbón duro y lignito emiten aproximadamente 200 millones de t de CO<sub>2</sub>. Esto significa que 2/3 del desecho de CO<sub>2</sub> de estaciones alemanas de energía, pueden ser dispuestos de  
45 manera permanente como sólido en la tierra, cuando se establezca el ciclo de operaciones y se produzca la materia prima cloro de acuerdo con el curso de proceso según la invención.

De acuerdo con formas preferidas de realización, el compuesto de la fórmula M<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> proviene de productos de desecho de la industria química y/o es obtenido partir de ellos. Por ejemplo, tales productos (de desecho) pueden provenir de desechos de la sal.

La electrólisis en la etapa a) no está limitada particularmente de acuerdo con la invención y puede comprender por ejemplo una electrólisis de sal fundida, de un compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$  o una electrólisis de una solución acuosa del compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$ .

5 Por uso de una electrólisis de sal fundida de una mezcla que comprende un compuesto de la fórmula  $M+Cl^-$ , surge como ventaja que se alcanza una mayor eficiencia.

Por otro lado, cuando de manera alterna ocurre una electrólisis de una solución acuosa del compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$  con formación de hidrógeno, puede usarse este hidrógeno por ejemplo como producto valioso o reaccionar de acuerdo con formas determinadas de realización con monóxido de carbono generado en la reacción en la etapa b), hasta otros productos químicos, como se ilustra a modo de ejemplo en las fórmulas anteriores.  
10 Naturalmente, no se excluye que el hidrógeno provenga de otras fuentes, para una reacción del monóxido de carbono generado en la etapa b). Por ejemplo, la reacción de monóxido de carbono con hidrógeno puede ocurrir también en un primer reactor, pero también en otro reactor.

De acuerdo con la invención, la reacción de M con dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$  en la etapa b), ocurre por combustión de M en una atmósfera que comprende dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$ . Sin embargo, la atmósfera en la etapa b) no está limitada de modo particular, en tanto esté presente dióxido de carbono, y puede también ser por ejemplo aire o aire de escape de una combustión, por ejemplo en procesos de combustión térmica convencional como en estaciones energéticas a carbón o en la combustión de petróleo y/o gas natural. Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una atmósfera, que en comparación con el aire normal circundante, está enriquecida en dióxido de carbono, por ejemplo aire de escape de una combustión de materiales que tienen carbono, para la generación de energía eléctrica. Para una combustión en la etapa b) es ventajoso un curso de reacción eficiente y rápido. Con este propósito, dado el caso puede iniciarse la combustión, por ejemplo mediante adición de agua o mediante fuentes de ignición eléctricas u otras, como arco eléctrico, láser, etc.

En determinadas formas de realización, puede obtenerse energía térmica adicional a partir de la reacción en la etapa b), que dado el caso puede usarse en energía eléctrica y/o para el calentamiento previo de M. También puede usarse la energía eléctrica para la electrólisis en la etapa a). Según formas preferidas de realización, la energía para la reacción electrolítica de  $M^+Cl^-$  hasta M y  $Cl_2$  es suministrada esencialmente a partir del exceso de energía de energías renovables, por consiguiente por ejemplo hasta más de 50%, preferiblemente más de 70%, aún preferiblemente más de 80% y de modo particular preferiblemente más de 90%, referido al requerimiento de energía de la electrólisis. El exceso de energía de energías renovables está a disposición aquí por ejemplo entonces cuando se pone a disposición más corriente mediante fuentes de energía renovables y/o convencionales, de la que se retira por los usuarios. En particular se indica aquí la energía, que se produce en exceso mediante fuentes de energías renovables como instalaciones solares, instalaciones de viento, instalaciones hidráulicas, instalaciones geotérmicas, instalaciones de biocombustibles (biomasa) o similares y que no puede ser retirada local, regional y/o suprarregionalmente al tiempo del generador por los usuarios. Con ello, no se excluye que la energía se refiera también a otras fuentes, por ejemplo de fuentes convencionales de corriente y/o de la energía generada arriba por la reacción en la etapa b). De acuerdo con formas de realización preferidas de modo particular, la energía que se usa para la electrólisis del compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$ , se refiere a 100% de las fuentes de energías renovables, en la que para la operación de la unidad de electrólisis también la energía que no está en unión directa con la electrólisis del compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$ , como por ejemplo para propósitos de iluminación o para la operación de bombas, etc. puede provenir de otras fuentes de energía, pero también de fuentes de energía renovable.

Además, en la presente invención está comprendido un dispositivo, con el cual puede ejecutarse el procedimiento de acuerdo con la invención.

De este modo, de acuerdo con formas de realización preferidas, la invención se refiere a

45 un dispositivo para la fabricación de cloro y retención de dióxido de carbono, que comprende

un dispositivo E de electrólisis, que está formado para que un compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$  reaccione electrolíticamente hasta M y  $Cl_2$ , en el que  $M^+$  es Na, K o una mezcla de ellos;

un primer dispositivo 1 de alimentación para  $M^+Cl^-$ , que está formado para alimentar  $M^+Cl^-$  al dispositivo E de electrólisis;

50 un primer dispositivo 1' de descarga para  $Cl_2$ , que está formado para retirar  $Cl_2$  del dispositivo E de electrólisis;

un segundo dispositivo 2' de descarga para M, que está formado para retirar M del dispositivo E de electrólisis;

un primer reactor R para la reacción de dióxido de carbono con M, que está formado para que M reaccione con dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$  hasta  $M_2CO_3$  y/o dado el caso hasta  $MHCO_3$ ;

un segundo dispositivo de alimentación 2 para M, que está unido con el segundo dispositivo 2' de descarga para M y que está formado para añadir M al primer reactor R;

un tercer dispositivo 3 de alimentación para dióxido de carbono y dado el caso H<sub>2</sub>O, que está formado para añadir al primer reactor R dióxido de carbono y dado el caso H<sub>2</sub>O;

- 5 un tercer dispositivo 3' de descarga para M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y/o dado el caso MHCO<sub>3</sub>, que está formado para retirar M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y/o dado el caso MHCO<sub>3</sub> del primer reactor R; y

un dispositivo S de retención para la retención de M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y/o dado el caso MHCO<sub>3</sub>, que está formado para retener M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y/o dado el caso MHCO<sub>3</sub>, el cual proviene del tercer dispositivo 3' de descarga.

- 10 De acuerdo con formas preferidas de realización, el dispositivo de acuerdo con la invención puede comprender además un dispositivo para la generación de energía renovable, que está formado para suministrar energía eléctrica al dispositivo (E) de electrólisis. El dispositivo/instalación para la generación de energía renovable no está limitado aquí de modo particular y puede comprender por ejemplo instalaciones eólicas, instalaciones de potencia hidráulica, instalaciones geotérmicas, instalaciones solares, plantas de energía mareomotriz, instalaciones biotérmicas o instalaciones de biomasa, etc.

- 15 En determinadas formas de realización, el primer reactor R puede exhibir un quemador para la combustión de M con dióxido de carbono y dado el caso H<sub>2</sub>O. Para el inicio de la combustión pueden estar presentes también fuentes que ignición como arcos eléctricos, para la generación de una chispa de ignición o plasma. Otras instalaciones de ignición conocidas para la generación de una chispa de ignición o plasma son por ejemplo encendedores magnéticos, encendedores electrónicos y encendedores láser.

- 20 También, de acuerdo con formas determinadas de realización, el primer reactor R puede comprender otros dispositivos de descarga para productos gaseosos que se forman, como CO, NH<sub>3</sub>, etc.

- De acuerdo con determinadas formas de realización, el dispositivo E de electrólisis puede ser un dispositivo de electrólisis de sal fundida, o de acuerdo con otras formas determinadas de realización el dispositivo E de electrólisis puede estar formado de modo que se realiza electrólisis a una solución acuosa de M<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, en la que el dispositivo entonces puede comprender también otro cuarto dispositivo 4' de descarga para hidrógeno, que está formado para retirar hidrógeno del dispositivo E de electrólisis.
- 25

- Además, el dispositivo de acuerdo con la invención puede comprender un cuarto dispositivo 4 de alimentación para hidrógeno, que de acuerdo con determinadas formas de realización está unido con el cuarto dispositivo 4' de descarga para hidrógeno y está formado de modo que alimenta hidrógeno al primer reactor R. Naturalmente puede estar presente también un cuarto dispositivo 4 de alimentación para hidrógeno, que no está unido con el cuarto dispositivo 4' de descarga para hidrógeno, o un tal cuarto dispositivo 4 de alimentación para hidrógeno puede estar presente también en formas de realización en las cuales el cuarto dispositivo 4' de descarga para hidrógeno no está presente necesariamente, por ejemplo cuando el dispositivo E de electrólisis está modificado para la ejecución de una electrólisis en fundido.
- 30

- Aparte de ello, el dispositivo de acuerdo con la invención puede comprender también uno o varios sistemas de retención para la retención de cloro y/u otros productos como monóxido de carbono o hidrógeno y/o también productos secundarios como COCl<sub>2</sub> (CO + Cl<sub>2</sub>), HCl (Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>), etc., y/o también otros reactores para la reacción de monóxido de carbono con hidrógeno y dado el caso sistemas de retención para la retención de productos de una reacción tal de monóxido de carbono e hidrógeno, por ejemplo alcanos, alquenos y/o alcoholes. Aquí, es ventajoso que estos productos pueden ser generados para secuestro simultáneo de dióxido de carbono. Eventualmente en tales otras reacciones, el dióxido de carbono generado puede ser retornado al procedimiento de acuerdo con la invención o también ser liberado a la atmósfera, cuando para la reacción en la etapa b) esté disponible aire de escape con una elevada concentración de dióxido de carbono, por ejemplo de una combustión de compuestos que tienen carbono, o cuando la unidad E de electrólisis y el primer reactor R están ubicados de modo separado.
- 35
- 40

- De acuerdo con la invención, no se excluye que la unidad E de electrólisis y el primer reactor R se encuentren en lugares espacialmente lejanos, tal vez cuando la unidad E de electrólisis se encuentra en la cercanía de instalaciones para la generación de energías renovables y el primer reactor R se encuentra en otro sitio, donde ya previamente se ejecutó una combustión de dióxido de carbono con el metal M o reacciones similares, y es más conveniente un transporte del metal M desde el dispositivo E de electrólisis hasta el primer reactor R, por ejemplo por barco, tren o camión, que establecer un nuevo primer reactor R cerca a la unidad E de electrólisis, lo cual puede estar asociado con costes notables. Tampoco se excluye que el primer reactor R y el dispositivo S de retención se encuentren espacialmente en sitios separados, tal vez cuando en la cercanía del primer reactor R no hay suficiente espacio para una retención de los productos generados, como por ejemplo M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y/o dado el caso MHCO<sub>3</sub>, o cuando estos productos encuentran también consumidor como reactivo en otro sitio y se prefiere un
- 45
- 50

almacenamiento local por los usuarios.

Sin embargo, de acuerdo con determinadas formas de realización, la unidad E de electrólisis, el primer reactor y/o el dispositivo S de retención no se encuentran muy separados uno de otro, para evitar tanto como sea posible la generación de dióxido de carbono por un transporte de tal vez  $M$ ,  $M_2CO_3$  y/o  $MHCO_3$  hasta otros sistemas de retención. También, la unidad E de electrólisis se encuentra preferiblemente en la cercanía de instalaciones para la generación de energías renovables, que producen frecuentemente excesos de energía que no puede ser retirados de modo local o regional. Puesto que esto puede fluctuar también de modo estacional, también es posible que diferentes dispositivos E de electrólisis suministren  $M$  en diferentes tiempos al primer reactor R.

Los diferentes dispositivos de alimentación, el primer dispositivo 1 de alimentación, el segundo dispositivo 2 de alimentación, el tercer dispositivo 3 de alimentación y dado el caso el cuarto dispositivo 4 de alimentación, así como los diferentes dispositivos de descarga, el primer dispositivo 1' de descarga, el segundo dispositivo 2' de descarga, el tercer dispositivo 3' de descarga y dado el caso el cuarto 4' dispositivo de descarga no están limitados de modo particular de acuerdo con la invención y pueden comprender embudos (de colocación), tuberías, cintas transportadoras, etc., pero también medios de transporte como camiones, barcos, contenedores de carga de tren, etc., por ejemplo para un transporte de  $M$ , que pueden preverse como adecuados.

Además, se anota que los productos intermedios metal alcalino  $M$ , lejías alcalinas  $MOH$ , las cuales pueden surgir en la combustión de  $M$  con agua, hidrogenocarbonato alcalino o carbonato alcalino poseen por sí mismos un valor y dado el caso hasta ahora fueron obtenidos por otra ruta. El carbonato de sodio es obtenido por ejemplo actualmente a partir de fuentes naturales, y otros productos como soda cáustica mediante otros procesos químicos. Puesto que el procedimiento de acuerdo con la invención suministra una cantidad esencialmente grande de carbonato de sodio o hidrogenocarbonato de sodio y/o soda cáustica, puede con ello dado el caso reemplazarse o por lo menos reducirse por ejemplo la entrega de tales materiales, a partir de fuentes naturales o fabricación mediante otro procedimiento.

Estas ventajas condicionadas por el proceso ocurren en particular, cuando una electrólisis de cloruro acuoso de metal alcalino, en la que el metal alcalino es  $K$  o  $Na$ , es reemplazada por una electrólisis de sal fundida y las sustancias correspondientes al ciclo de operaciones reaccionan en forma pura o modificada. Desde el punto de vista energético, el proceso total es conducido en particular en determinadas formas de realización, mediante una sobreproducción de energía eléctrica, que no puede ser almacenada en la red.

En principio, el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser usado en sitios, que usan actualmente la electrólisis de  $NaCl$  y o  $KCl$ , por ejemplo en una solución acuosa de cloruro de sodio, para obtener la materia prima cloro. Para el hidrógeno que surge al respecto no existe hasta ahora frecuentemente un uso, en el que él, como se mostró anteriormente, pueda ser usado para la fabricación de productos altamente valiosos como alcanos, alquenos o alcoholes. Si debiera estar presente mucho hidrógeno, el uso de una electrólisis de sal fundida es ventajoso, de modo que dependiendo de la presencia y demanda hacia el hidrógeno, por ejemplo también pueden ejecutarse de modo alternativo una electrólisis de una solución acuosa de  $M^+Cl^-$  o una electrólisis de sal fundida, para tener a disposición hidrógeno de modo correspondiente a la demanda y/o la necesidad para la fabricación de productos altamente valiosos, por ejemplo con Fischer-Tropsch.

Con ello, el procedimiento total puede transcurrir como sigue, por ejemplo con etapas preparativas dado el caso presentes:

0) El cloruro de sodio y cloruro de potasio se encuentran frecuentemente en la naturaleza asociados y son separados de manera relativamente sofisticada mediante procedimientos electrostáticos. Sin embargo, la separación es sólo condicionalmente efectiva, de modo que surgen grandes acumulaciones de cloruro de potasio/sodio, que por razones económicas no son procesados adicionalmente.

#### Procedimiento electrostático

Si se frota por ejemplo una sustancia como las sales  $NaCl$  o  $KCl$  sobre otro material, entonces ambos pueden cargarse mutuamente "de manera eléctrica". Este principio es usado para la separación de mezclas sólidas. Aquí, por ejemplo la sal cruda es molida a un tamaño de grano de un mm. En el siguiente paso, las sales pueden ser tratadas con sustancias que tienen actividad superficial, de modo que ellas se cargan mutuamente de manera selectiva en forma positiva y negativa. Después de ello los cristales de sales oscuras mediante un "separador de caída libre". Este consiste en dos electrodos, entre los cuales existe un campo eléctrico de alto voltaje. Las sales cargadas de modo diferente son desviadas al ánodo o al cátodo. Por debajo del separador de caída libre, se capturan separadamente los minerales seleccionados.

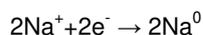
Estas acumulaciones pueden ser usadas ahora como fuente de cloruro, en las que sin embargo también la mezcla de  $KCl$  y  $NaCl$  puede servir como tal, como fuente de cloruro en la etapa a). Menos preferida es la degradación

directa con este propósito. Si aumenta el valor de los certificados de CO<sub>2</sub>, puede tornarse también en una pérdida económica. Preferiblemente son aquí mezclas más bien sin valor con diferentes proporciones de cloruro de potasio y cloruro de sodio. De acuerdo con el diagrama de fases de NaCl-KCl, claramente se reducen los puntos de fusión de las sales en mezclas, lo cual desde el punto de vista energético se torna más conveniente, en particular en el caso de una electrólisis de sal fundida. Las eficiencias típicas son aquí por ejemplo mayores a 50%. Para el procedimiento es irrelevante si los metales alcalinos son separados puros o como aleación de los componentes individuales. Así mismo, son posibles adiciones de otras sales (por ejemplo CaCl<sub>2</sub>) para reducir el punto de fusión.

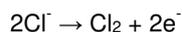
1) En la segunda etapa, a partir de los halogenuros mediante electrólisis de sal fundida por ejemplo, se fabrican los metales alcalinos, como ya es conocido.

Una electrólisis de sodio de acuerdo con el estado de la técnica puede ocurrir por ejemplo en la fabricación de sodio, mediante electrólisis de sal fundida de cloruro de sodio seco, en una denominadas celda de Downs. Para alcanzar una electrólisis más eficiente a bajas temperaturas, para la disminución del punto de fusión puede usarse aquí por ejemplo una mezcla eutéctica de sal de 60 % de cloruro de calcio y 40 % de cloruro de sodio, que funde a 580 °C. También es posible cloruro de bario como adición. Después de la aplicación de un voltaje adecuado, por ejemplo aproximadamente 7 voltios, proceden por ejemplo los siguientes procesos:

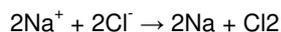
Cátodo:



Anodo:



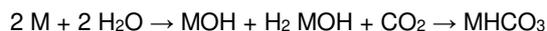
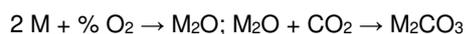
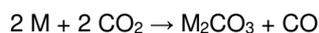
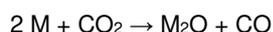
Reacción total:



Por ejemplo, para la fabricación de 1 kg de sodio durante la electrólisis de acuerdo con un procedimiento del estado de la técnica, se consumen aproximadamente kWh de corriente.

Para KCl y/o mezclas de NaCl y KCl surgen reacciones análogas.

2) la reacción en la etapa b) ocurre entonces por ejemplo de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



En la combustión de los metales alcalinos en atmósferas que comprenden por ejemplo CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O pueden obtenerse con ello en el dispositivo o en la planta generadora que comprende el primer reactor R, calor que puede ser utilizado, por ejemplo también para el calentamiento previo de M, y elementos valiosos para la síntesis como CO, H<sub>2</sub>.

Para aumentar la densidad de retención, el carbonato metálico puede reaccionar con agua y CO<sub>2</sub> adicional hasta dar hidrogenocarbonato metálico:



Los carbonatos metálicos o hidrogenocarbonatos metálicos pueden ser usados a continuación o ser secuestrados en la sobreproducción esperada.

Las formas de realización, modificaciones y mejoras adicionales anteriores pueden combinarse mutuamente de cualquier forma, en tanto tenga sentido. Otras modificaciones, mejoras adicionales e implementaciones posibles de la invención no comprenden tampoco combinaciones mencionadas de manera explícita de rasgos de la invención descritas antes o a continuación, respecto a los ejemplos de realización. En particular se añaden también aspectos individuales para los expertos, como mejoramientos o complementos, a las respectivas formas básicas de la presente invención.

45

## Ejemplos

En las figuras 1 a 3 se representan modificaciones de una instalación, a modo de ejemplo.

### Ejemplo 1

5 En la figura 1 se representa una primera forma de realización de un dispositivo de acuerdo con la presente invención.

Se añade un compuesto  $M^+Cl^-$  a un primer dispositivo 1 de alimentación para  $M^+Cl^-$  del dispositivo E de electrólisis. Esta es conducida por ejemplo como electrólisis de sal fundida. En este se realiza la electrólisis del compuesto, entonces hasta  $Cl_2$  y M, en la que se retira el  $Cl_2$  del dispositivo E de electrólisis mediante un primer dispositivo 1' de descarga para  $Cl_2$  y entonces se retiene, transporta o se usa adicionalmente. Además, se retira M de dispositivo 10 E de electrólisis mediante un segundo dispositivo 2' de descarga para M. éste está unido con un segundo dispositivo 2 de alimentación para M, mediante el cual se incorpora M en el primer reactor R para la reacción de dióxido de carbono. Además, se suministran al primer reactor R dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$  mediante el tercer dispositivo 3 de alimentación para dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$ . Allí reacciona M con  $CO_2$  y dado el caso  $H_2O$  así como dado el caso otros gases como  $N_2$  o  $O_2$ , los cuales no están representados, hasta  $M_2CO_3$  y/o 15 dado el caso  $MHCO_3$  así como dado el caso otros productos no representados como MOH,  $NH_3$ , etc.. Los  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$  generados son retirados del primer reactor R mediante un tercer dispositivo 3' de descarga para  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$  y se incorporan en un dispositivo S de retención para la retención de  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$ . Dado el caso pueden retirarse  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$  para la correspondiente demanda del dispositivo S de retención. También, mediante un dispositivo de descarga no representado, pueden 20 retirarse del primer reactor los productos gaseosos generados en el primer reactor R.

### Ejemplo 2

El dispositivo del Ejemplo 2 es representado en la figura y 2 corresponde al de Ejemplo 1, en el que la electrólisis de sal fundida como dispositivo E de electrólisis es representada por una tal, en la cual se realiza electrólisis de una solución acuosa de  $M^+Cl^-$ . Mediante ello surge hidrógeno en el dispositivo E de electrólisis, el cual es retirado del 25 dispositivo E de electrólisis mediante un cuarto dispositivo 4' de descarga para hidrógeno. Este cuarto dispositivo 4' de descarga para hidrógeno está unido con un cuarto dispositivo 4 de alimentación para hidrógeno, con el cual se alimenta el hidrógeno al primer reactor R, en el que aquí entonces pueden fabricarse alcanos, alquenos, alcoholes, etc., con el CO. También estos pueden ser retirados mediante el no representado dispositivo de descarga para productos gaseosos o aún otro dispositivo de descarga.

### Ejemplo 3

El dispositivo representado en la figura 3 del Ejemplo 3 corresponde al dispositivo en el Ejemplo 1, en el que al primer reactor R se alimenta hidrógeno mediante un cuarto dispositivo 4 de alimentación para hidrógeno. A su vez el hidrógeno puede reaccionar con CO hasta alcanos, alquenos, alcoholes, etc., que pueden ser descargados mediante el no representado dispositivo de descarga para productos gaseosos o aún otro dispositivo de descarga.

35 De acuerdo con la presente invención se describe un concepto total, en el cual

- a. Se usan como fuente de sustancia, sustancias de ocurrencia natural como cloruros, como cloruro de sodio o cloruro de potasio.
- b. Preferiblemente con ayuda de energía eléctrica en exceso se obtienen los metales alcalinos sodio y potasio, como agentes de retención material estacional de energía, mediante electrólisis y cloro para la producción de cloro.
- 40 c. Se realiza combustión de estos metales con  $CO_2$  hasta dar carbonato de sodio o carbonato de potasio, con formación de CO.
- d. El carbonato de sodio o carbonato de potasio o hidrogenocarbonato de potasio secuestran, con lo cual se retira  $CO_2$  de la atmósfera. La cantidad secuestrable está determinada dado el caso por el exceso presente de energía y la necesidad de cloro.
- 45 e. Se suministra a la industria química la sustancia química fundamental cloro para la fabricación de solventes, sustancias intermedias o ácido clorhídrico.

Un acoplamiento de la producción de cloro a los metales alcalinos para retención de energía material estacional, abre la posibilidad de un proceso para el secuestro de  $CO_2$ , como carbonato metálico o hidrogenocarbonato metálico.

50

Este proceso hace posible además el acoplamiento de "captura y almacenamiento de carbono" a la sobreproducción condicionada local y temporalmente de energías renovables. El exceso de energía es retenido en forma de metales alcalinos. La descarga de este sistema de retención en compuesto con CO<sub>2</sub> entrega energía térmica a elevado nivel de temperatura para la conversión de retorno en electricidad y adicionalmente productos intermedios valiosos para la síntesis química.

5

En el extremo de la cadena de explotación surge carbonato metálico y/o hidrogenocarbonato metálico sólido, no tóxico, de fácil disposición.

El volumen máximo posible está limitado tal vez a la demanda mundial de cloro, sin embargo sería suficiente para retener 2/3 de la emisión de CO<sub>2</sub> de las 24 más grandes plantas de energía alemanas de carbón y lignito.

10

Se obtiene beneficio financiero adicional mediante el ahorro de certificados de CO<sub>2</sub> y la obtención de productos valiosos como nafta o alcoholes.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la fabricación de cloro y retención de dióxido de carbono, en el que
  - a) un compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$  reacciona electrolíticamente hasta M y  $Cl_2$ , en el que  $M^+$  es Na, K o una mezcla de ellos;
  - 5 b) M reacciona con dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$  hasta  $M_2CO_3$  y/o dado el caso hasta  $MHCO_3$ ; y
  - c) se almacenan  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$  en el que la reacción de M con dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$  ocurre en la etapa b) mediante combustión de M en una atmósfera que comprende dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$ .
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la energía para la reacción electrolítica de  $M^+Cl^-$  hasta M y  $Cl_2$  consiste esencialmente en energía en exceso de energías renovables.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$  es obtenido partir de productos residuales de la industria química.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la electrólisis en la etapa a) ocurre mediante electrólisis de sal fundida de una mezcla que comprende un compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$ .
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que en la reacción en la etapa b) también se genera monóxido de carbono, el cual dado el caso reacciona hasta otros productos químicos.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que de modo alterno ocurre una electrólisis de una solución acuosa del compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$ , con formación de hidrógeno.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que en la reacción en la etapa b) se genera también monóxido de carbono, el cual reacciona con el hidrógeno hasta dar otros productos químicos.
8. Dispositivo para la producción de cloro y retención de dióxido de carbono, que comprende
  - un dispositivo (E) de electrólisis, que está formado para que un compuesto de la fórmula  $M^+Cl^-$  reaccione electrolíticamente hasta M y  $Cl_2$ , en el que  $M^+$  es Na, K o una mezcla de ellos;
  - un primer dispositivo (1) de alimentación para  $M^+Cl^-$ , que está formado para conducir  $M^+Cl^-$  al dispositivo E de electrólisis;
  - 25 un primer dispositivo (1') de descarga para  $Cl_2$ , que está formado para retirar  $Cl_2$  del dispositivo E de electrólisis;
  - un segundo dispositivo (2') de descarga para M, que está formado para retirar M del dispositivo (E) de electrólisis;
  - un primer reactor (R) para la reacción de dióxido de carbono con M, que está formado para que M reaccione con dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$  hasta  $M_2CO_3$  y/o dado el caso hasta  $MHCO_3$ ;
  - 30 un segundo dispositivo (2) de alimentación para M, que está unido al segundo dispositivo (2') de descarga para M y está formado para alimentar M al primer reactor (R);
  - un tercer dispositivo (3) de alimentación para dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$ , que está formado para alimentar al primer reactor (R), dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$ ;
  - un tercer dispositivo 3' de descarga para  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$ , que está formado para retirar  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$  del primer reactor (R); y
  - 35 un dispositivo (S) de retención para la retención de  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$ , que está formado para retener  $M_2CO_3$  y/o dado el caso  $MHCO_3$ , el cual proviene del tercer dispositivo (3') de descarga, en el que el primer reactor (R) exhibe un quemador para la combustión de M con dióxido de carbono y dado el caso  $H_2O$ .
- 40 9. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende además un dispositivo para la generación de energía renovable, que está formado para suministrar energía eléctrica al dispositivo (E) de electrólisis.
10. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes relacionadas con dispositivos, en el que el dispositivo (E) de electrólisis es un dispositivo para la electrólisis de sal fundida.
11. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 y 9, en el que el dispositivo (E) de electrólisis está formado de modo que de modo alternativo se realiza electrólisis de una solución acuosa de  $M^+Cl^-$ , que comprende

además un cuarto dispositivo (4') de descarga para hidrógeno, que está formado para retirar hidrógeno del dispositivo (E) de electrólisis.

- 5 12. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende además un cuarto dispositivo (4) de alimentación para hidrógeno, que está unido con el cuarto dispositivo (4') de descarga para hidrógeno y que está formado de modo que suministra hidrógeno al primer reactor (R).

FIG 1

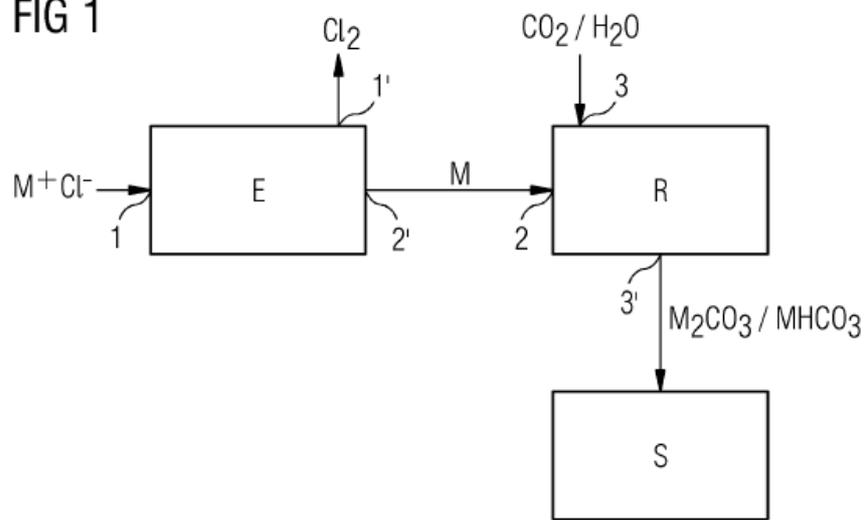


FIG 2

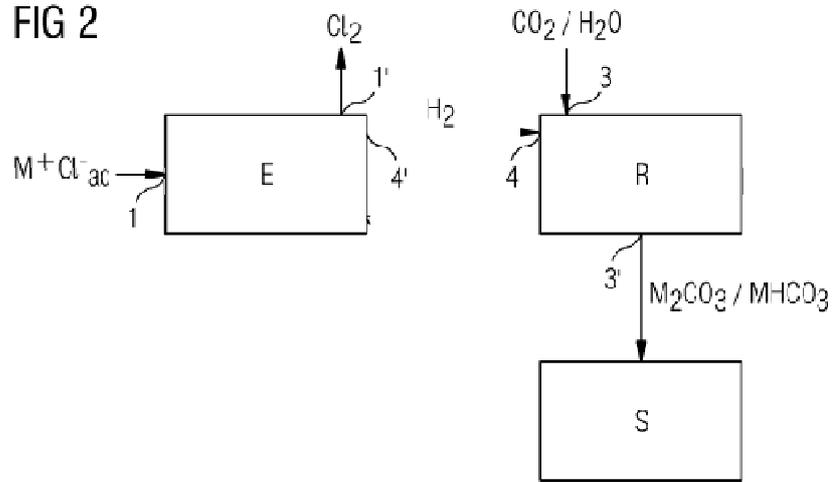


FIG 3

