

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 412 629**

21 Número de solicitud: 201101331

51 Int. Cl.:

B01J 2/30 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

B01J 20/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

15.12.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.07.2013

Fecha de la concesión:

15.04.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

24.04.2014

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA (100.0%)
OTRI-Pabellón de Brasil, Paseo de las delicias s/n
41013 Sevilla (Sevilla) ES**

72 Inventor/es:

**VALVERDE MILLÁN, José Manuel;
SORIA DEL HOYO, Carlos;
ESPÍN MILLA, Manuel;
SÁNCHEZ QUINTANILLA, Miguel Angel y
CASTELLANOS MATA, Antonio**

54 Título: **Procedimiento para mejorar la fluidización de polvos finos cohesivos adsorbentes de CO₂**

57 Resumen:

La presente invención tiene por objeto un procedimiento destinado a mejorar la fluidizabilidad de polvos finos cohesivos (tipo Geldart C) empleados en la adsorción de CO₂ y en técnicas avanzadas de combustión basadas en lechos fluidos. El procedimiento propuesto consiste en mezclar el polvo fino cohesivo adsorbente de CO₂ con un polvo nanoestructurado cuyos aglomerados son muy porosos, preferentemente Aerosil R974, y que se fluidizan de manera homogénea. Tras someter la mezcla a un tratamiento de agitación, por ejemplo mediante rotación en un tambor durante algunos minutos o por agitación magnética, los aglomerados porosos del polvo nanoestructurado quedan recubiertos por una capa de partículas adsorbentes de CO₂. Esta mezcla es fluidizable uniformemente, con la ventaja de que las partículas adsorbentes de CO₂, que recubren los aglomerados porosos del polvo nanoestructurado, quedan expuestas a la corriente de gas en el lecho fluidizado. Con ello se consigue incrementar el área efectiva de contacto entre el gas de poscombustión y la superficie de las partículas adsorbentes de CO₂ en un lecho fluido de cara a su aplicación en la tecnología de adsorción de CO₂.

ES 2 412 629 B1

DESCRIPCION

Procedimiento para mejorar la fluidización de polvos finos cohesivos adsorbentes de CO₂

5 Objeto de la invención

La presente invención tiene por objeto un procedimiento destinado a mejorar la fluidizabilidad de polvos finos cohesivos (tipo Geldart C) empleados en la adsorción de CO₂ y en técnicas avanzadas de combustión basadas en lechos fluidos. El procedimiento propuesto consiste en mezclar el polvo fino cohesivo
10 adsorbente de CO₂ con un polvo nanoestructurado, preferentemente Aerosil R974, cuyos aglomerados son muy porosos, y que se fluidizan de manera homogénea. Tras someter la mezcla a un tratamiento de agitación (por ejemplo, mediante rotación en un tambor durante algunos minutos o por agitación magnética), los aglomerados porosos del polvo nanoestructurado quedan recubiertos por una
15 capa de partículas adsorbentes de CO₂. Esta mezcla es fluidizable uniformemente, con la ventaja de que las partículas adsorbentes de CO₂, que recubren los aglomerados porosos del polvo nanoestructurado, quedan expuestas a la corriente de gas en el lecho fluidizado. Con ello se consigue incrementar el área efectiva de contacto entre el gas de combustión y la superficie de las partículas adsorbentes
20 de CO₂ en un lecho fluido de cara a su aplicación en la tecnología de adsorción de CO₂.

Estado de la técnica

La mayor parte del calentamiento global sufrido por nuestro planeta durante los
25 pasados decenios es atribuible a la actividad humana, siendo la principal causa una excesiva emisión de dióxido de carbono (CO₂) debido a la combustión de fósiles (Friedlingstein y Solomon 2005). Este hecho ha sido así reconocido en el Cuarto Informe de Evaluación del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC) de las Naciones Unidas emitido en 2007
30 (http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml). En dicho informe se detalla la necesidad del desarrollo de una serie de tecnologías claves para la reducción de emisiones de CO₂ que deben ser puestas en práctica antes del 2030. Uno de los grandes objetivos del VII Programa Marco de la UE es que, en 2018, 12 centrales termoeléctricas de 500 megavatios de producción se

implanten en territorio europeo que ya cuenten con algún tipo de tecnología de captura y almacenamiento de CO₂ (<http://ec.europa.eu/research/fp7/>).

La captura y almacenamiento de CO₂ emitido en los gases de combustión es reconocida como una medida de gran eficacia a corto plazo. Entre los procesos tecnológicos actualmente en investigación más viables para la captura del CO₂ en poscombustión se encuentra el ciclo de calcinación-carbonatación. En esta tecnología se usa como material adsorbente básico una materia prima barata y disponible en gran cantidad como es el polvo de caliza (CaCO₃). En el ciclo de calcinación-carbonatación, la corriente de gas proveniente de la combustión es usada para fluidizar un lecho de polvo de óxido de calcio (CaO). En este reactor de lecho fluido tiene lugar el proceso de carbonatación. Durante la carbonatación, el CO₂ es adsorbido por las partículas del polvo de CaO, que se convierte así en polvo de CaCO₃. Este polvo es transportado a un segundo lecho fluido donde es calcinado sometándolo (a muy alta temperatura) a un flujo de aire con una elevada concentración de O₂. La calcinación que tiene lugar en este segundo reactor de lecho fluido da lugar a la descomposición del CaCO₃ en CaO más CO₂. El CO₂ es así expulsado del lecho de calcinación prácticamente puro y listo para su posterior almacenamiento. Ambos reactores de lecho fluido, el de carbonatación y el de calcinación, se encuentran interconectados, de manera que el polvo de CaO regenerado en el lecho de calcinación es transportado al lecho de carbonatación para de nuevo usarlo como adsorbente de CO₂. El ciclo tiene así lugar de manera continua y paralela a la combustión. La viabilidad técnica del proceso de combustión de biomasa con captura simultánea de CO₂ mediante la carbonatación de polvo de CaO ha sido demostrada muy recientemente en una planta piloto de 30 kWt (Abanades et al. 2008, Alonso et al. 2010, <http://www.cenitco2.es/>).

La extraordinaria capacidad de adsorción de CO₂ por partículas de óxidos metálicos es bien conocida desde hace varias décadas cuando este fenómeno era investigado con vistas a su aplicación en actividades extra-vehiculares (EVA) llevadas a cabo durante misiones espaciales (Colombo y Mills 1966, Colombo 1973). Entonces, se empleaban partículas gruesas (*pellets*) en lechos fijos sometidos a un flujo de gas cargado de CO₂ a temperatura ambiente. En los últimos años, han sido desarrolladas membranas filtrantes de CO₂ basadas en el mismo fenómeno y formadas por estructuras fijas meso-porosas nanométricas (tamaño de poro entre 5 y 20 nanómetros) con una elevada capacidad de

adsorción de CO₂, incluso a temperatura ambiente, gracias a su extremadamente alta superficie de contacto (Fan y Gupta 2006). Otros materiales con gran capacidad adsorbente de CO₂ son los hidróxidos metálicos (Colombo y Mills 1966). En concreto es bien conocida la extraordinaria capacidad adsorbente del Ca(OH)₂, que se utiliza en ciertas aplicaciones en las que el objetivo es detectar la presencia de CO₂ en una mezcla de gases. Blamey et al. (Blamey et al. 2010) han demostrado que la hidratación del CaO, dando lugar a Ca(OH)₂, produce una mejora significativa en la capacidad de adsorción del CO₂ durante los ciclos de calcinación-carbonatación.

Uno de los problemas que presenta el ciclo de calcinación-carbonatación de cara a su uso a escala industrial es la continua degradación que sufre el polvo adsorbente debido a su sinterización durante el proceso de calcinación a temperaturas alrededor de los 900°C. Ello causa un descenso progresivo en su capacidad de adsorción. Por este motivo, se investiga en la síntesis de nuevos materiales basados en los adsorbentes naturales (principalmente calcita y dolomita) pero con una mayor estabilidad mecánica que alargue su vida útil en el proceso de adsorción de CO₂ (Li et al. 2010). Por ejemplo, Wang et al. (Wang et al. 2008) demostraron que el silicato de dicalcio (Ca₂SiO₄) sintetizado a 800°C a partir de calcita y dióxido de silicio (SiO₂) posee mejores propiedades de adsorción de CO₂ para su uso en ciclos continuados de calcinación-carbonatación en comparación con la calcita natural. En la mayoría de estos estudios, la estrategia seguida consiste en la creación de nuevos materiales a partir de reacciones químicas que tienen lugar a altas temperaturas y en diversas condiciones entre el material adsorbente natural y otros materiales inertes como ZrO₂, MgO, La₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, etc. (Li et al. 2010). Li et al. (Li et al. 2009) encontraron no obstante mejores resultados de adsorción y estabilidad cuando el nuevo adsorbente era obtenido mediante una mezcla física en seco de polvo de CaO con polvo de óxido de magnesio (MgO) nanoestructurado a temperatura ambiente en comparación con los resultados de otros adsorbentes mixtos a nivel molecular obtenidos mediante reacciones químicas. Este resultado sugiere que puede ser beneficiosa la heterogeneidad a escala microscópica que tiene lugar en el compuesto obtenido mediante una simple mezcla física de los componentes.

Puesto que el proceso de adsorción de CO₂ durante la carbonatación en el lecho fluido tiene lugar a nivel superficial, un parámetro fundamental que limita su

efectividad en la práctica es el área específica de contacto real entre la corriente de gas fluidizante cargado de CO₂ y la superficie de las partículas adsorbentes en el lecho fluido. El uso de partículas muy finas (de tamaño primario del orden de micras o menor) incrementaría en gran medida el área superficial de contacto potencial entre el gas y el sólido durante la fluidización y por tanto la capacidad de adsorción del material. No obstante, el carácter extremadamente cohesivo de los polvos finos y ultrafinos dificulta en gran medida su fluidización uniforme. Observaciones empíricas a escala de laboratorio demuestran que cuando polvos cohesivos son sometidos a un flujo de gas en un lecho fluido, ocurre que, o bien se forman canales y/o burbujas a través de los cuales el gas atraviesa en su mayor parte el lecho de material, entrando así en contacto con una parte muy reducida de éste, o bien el material asciende a lo largo del lecho como un bloque sólido empujado por la corriente de gas sin que ésta consiga romperlo. Este tipo de fluidización altamente heterogénea es conocida como Geldart C (Geldart 1973) y es la mostrada, por ejemplo, por el polvo de calcita natural. La superficie de contacto real entre las fases gaseosa y sólida en un lecho fluidizado de polvo del tipo Geldart C es pues muy reducida en comparación con la superficie potencial de contacto que ofrecería una fluidización homogénea. Un reto importante de cara a mejorar la reducción de emisiones de CO₂ mediante el uso de lechos fluidos de polvos finos cohesivos es pues homogeneizar la fluidización de estos materiales en los reactores de lecho fluido.

En la literatura científica existen descritas numerosas técnicas destinadas a la homogeneización de la fluidización de polvos finos cohesivos, cuya eficacia ha sido demostrada en mayor o menor medida cuando han sido aplicadas a los polvos objeto de estudio en cada caso. Entre estas técnicas encontramos la aplicación de vibraciones externas al lecho fluido, la agitación mediante útiles mecánicos (hélices, turbinas, etc.), la aplicación de pulsos acústicos, la centrifugación del lecho fluido, la agitación mediante bolas magnéticas emplazadas en el interior del lecho que son excitadas por un campo magnético variable (Pfeffer et al. 2005), la aplicación de campos eléctricos (Espín et al. 2009), y la aplicación de micro-chorros de gas a muy alta velocidad (Quevedo et al. 2010). En general, estas técnicas consiguen homogeneizar la fluidización del polvo cohesivo mediante la dispersión de grandes agregados de partículas que dificultan la fluidización homogénea del polvo.

Otra técnica de asistencia a la fluidización de polvos finos cohesivos, de relevancia para la invención aquí descrita, consiste en la adición de partículas de mayor tamaño (de tamaño típico alrededor de 50-80 micras) en una proporción pequeña (menor al 10% típicamente) al lecho fluido (Zhou y Li 1999, Ajbar et al. 2005, Song et al. 2009, Ajbar et al. 2011). Recientemente esta técnica se ha empleado en la asistencia a la fluidización de polvos nanoestructurados (de tamaño de partícula primaria entre 1 y 100 nm) extremadamente cohesivos (Song et al. 2009, Ajbar et al. 2011). De manera análoga, en la industria xerográfica se usan partículas que fluyen con facilidad (de tamaño de partícula superior a las 50 micras) al objeto de transportar el tóner xerográfico, que es un polvo fino cohesivo de tamaño de partícula en torno a 10 micras. De este modo, las partículas gruesas, conocidas como *carriers*, transportan, adheridas a su superficie, las partículas de tóner (Quintanilla et al. 2006).

En la presente invención se propone una variación de esta técnica al objeto de mejorar la fluidizabilidad de un polvo fino cohesivo adsorbente de CO₂, en la que este polvo es mezclado con un polvo nanoestructurado fluidizable. Como resultado las partículas finas cohesivas recubren los aglomerados del polvo nanoestructurado que sirven pues como medio transportador de las partículas adsorbentes de CO₂. La técnica de mezclado de polvos nanoestructurados con polvos finos cohesivos para mejorar la fluidizabilidad de éstos ha sido llevada a cabo en el pasado (Valverde et al. 1998, Yan et al. 2005). El resultado perseguido en dicha técnica es el recubrimiento uniforme de las partículas finas del polvo cohesivo (de tamaño en torno a decenas de micras) por nanopartículas del polvo nanoestructurado, mientras que en la presente invención son los aglomerados del polvo nanoestructurado los que quedan recubiertos por las partículas del polvo fino cohesivo adsorbente de CO₂.

Otra técnica de combustión avanzada investigada actualmente con el objeto de reducir las emisiones de CO₂ es la conocida como *Chemical Looping Combustión* (CLC). El desarrollo de técnica ya ha dado lugar a resultados prometedores a escala piloto (Abad et al. 2007). En esta técnica, la combustión tiene lugar en un reactor de lecho fluido donde un polvo de partículas de óxido metálico (M_xO_y) es fluidizado por una corriente de carburante gasificado. Las partículas de M_xO_y aportan el oxígeno para la combustión del gas. Así pues, el carburante gaseoso se oxida a CO₂ y H₂O en este reactor de reducción. Las partículas de óxido metálico que han oxidado el combustible gaseoso y han quedado reducidas (M_xO_{y-1}) son

transportadas a un segundo lecho fluidizado, el reactor de oxidación, donde son oxidadas al ser fluidizadas por una corriente de aire enriquecido en O_2 . Una vez regeneradas en el reactor de oxidación, las partículas de M_xO_y son de nuevo transportadas al reactor de reducción volviéndose a repetir el ciclo de manera
5 continuada. De este modo, al no ponerse en contacto el combustible con nitrógeno del aire, como ocurre en la combustión tradicional, los gases a la salida del reactor de reducción son solamente CO_2 y vapor de agua. Esta mezcla es fácilmente separable por condensación del agua, quedando así el CO_2 listo para su almacenamiento. Obsérvese que esta técnica de combustión avanzada, al igual
10 que la técnica de adsorción de CO_2 en el ciclo de carbonatación-calcinación, también se encuentra basada en la fluidización de polvos finos cohesivos de óxidos metálicos por lo que también sería de interés investigar en ella la aplicación de la presente invención al objeto de mejorar la fluidizabilidad de estos polvos.

15 **Descripción de las figuras**

Figura 1: Fotografía SEM (Scanning Electron Microscope) del polvo fino cohesivo de hidróxido de calcio adsorbente de CO_2 y usado en el procedimiento ilustrado como ejemplo de realización de la presente invención.

20 Figura 2: Fotografía SEM del polvo nanoestructurado Aerosil R974 (Evonik Industries) usado en el procedimiento ilustrado como ejemplo de realización de la presente invención.

Figura 3: Lecho de Aerosil R974 asentado en ausencia de flujo de gas (a) y
25 fluidizado (b) usando un flujo de aire seco a una velocidad superficial de 2.7 cm/s.

Figura 4: Lecho de polvo fino cohesivo de $Ca(OH)_2$ mezclado a mano con un 30% en peso de Aerosil R974 asentado en ausencia de flujo de gas (a) y fluidizado (b) usando un flujo de aire a una velocidad superficial de 3 cm/s.

30 Figura 5: Fotografía SEM de aglomerados de la mezcla a mano de polvo de $Ca(OH)_2$ con Aerosil R974. La fotografía inferior ilustra como los aglomerados de Aerosil R974 quedan recubiertos por agregados de $Ca(OH)_2$.

Figura 6: Fotografías SEM de la mezcla de polvo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con Aerosil R974 usando la técnica MAIC (10% en peso de Aerosil R974). La fotografía inferior muestra un aglomerado de Aerosil recubierto de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

5 Figura 7: Fotografía SEM de la mezcla de polvo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (sometido a un tratamiento previo de dispersión mediante la técnica MAIC) con Aerosil R974 (10% en peso de Aerosil). La fotografía inferior muestra un aglomerado de Aerosil R974 recubierto por partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

10 Descripción de la invención

El objeto de la presente invención es el de homogeneizar la fluidización de los polvos finos cohesivos que actualmente se investigan como posibles candidatos para ser usados en tecnologías de adsorción de CO_2 en poscombustión o bien para ser usados en otras tecnologías avanzadas de combustión como la *Chemical*
15 *Looping Combustion*. El carácter extremadamente cohesivo de estos polvos dificulta su fluidización homogénea. La formación de canales y burbujas de gas es usual en la fluidización de estos polvos por lo que el contacto real entre las fases sólida y gaseosa en fluidización se encuentra gravemente mermado. Esta característica limita la capacidad de adsorción de CO_2 del material. A escala piloto
20 se usan actualmente polvos de calcita y dolomita. Existen numerosas investigaciones realizadas a escala de laboratorio destinadas a incrementar la estabilidad de estos polvos al ser sometidos a altas temperaturas con el objetivo de que sus propiedades de adsorción no se vean degradadas conforme son usados de manera continua en ciclos de calcinación-carbonatación en lechos
25 fluidos. Aunque los polvos compuestos resultantes de los procedimientos descritos en estas investigaciones poseen en efecto mayor estabilidad, siguen siendo polvos muy cohesivos caracterizados por un elevado grado de heterogeneidad en fluidización. La novedad de la presente invención consiste en un procedimiento destinado a mejorar la fluidizabilidad del material e incrementar así el área de
30 contacto efectiva entre el gas y las partículas del polvo adsorbente de CO_2 en fluidización.

Por tanto, puede preverse que la aplicación de la presente invención daría lugar a una mejora significativa de la capacidad de adsorción de estos polvos cohesivos en tanto en cuanto se consiga homogeneizar el estado de fluidización. La solución
35 aportada por la presente invención consiste en la mezcla en condiciones

ambientales de presión y temperatura del polvo fino cohesivo adsorbente de CO₂ con un polvo nanoestructurado fluidizable. Dicha mezcla es tratada mediante un método de agitación física, de manera que los aglomerados del polvo nanoestructurado, muy porosos y fluidizables, quedan recubiertos por las partículas del polvo fino cohesivo adsorbente de CO₂. Como técnica auxiliar, se propone emplear un procedimiento previo de agitación del polvo cohesivo. Una posible técnica consiste en el uso de partículas magnéticas que son mezcladas con el polvo cohesivo adsorbente de CO₂ y excitadas por un campo magnético variable. Posteriormente el polvo cohesivo es mezclado con los aglomerados del polvo nanoestructurado fluidizable. De esta forma estos aglomerados quedan recubiertos muy uniformemente por las partículas del polvo cohesivo adsorbente de CO₂. El polvo resultante de la mezcla es fluidizable. Dicha fluidización da lugar pues a un incremento notable del área de contacto superficial entre las fases sólida (adsorbente de CO₂) y gaseosa puesto que la superficie exterior de los aglomerados expuesta al flujo de gas se encuentra recubierta por las partículas adsorbentes de CO₂. De este modo, se consigue aumentar el área efectiva de contacto entre las partículas del polvo adsorbente y el flujo de gas por lo que se espera que se vea incrementada la capacidad de adsorción del polvo fino cohesivo adsorbente de CO₂ en estado puro.

20

Por otra parte, existe una clase de polvos nanoestructurados que son fluidizables de manera homogénea. La principal característica de estos polvos es que sus nanopartículas forman aglomerados de decenas de micras con una porosidad muy elevada. Cuando son sometidos a un flujo de gas, estos polvos nanoestructurados sufren una expansión considerable cuando son fluidizados y se suprime completamente la formación de canales y burbujas a nivel macroscópico. Un ejemplo de este tipo de polvos nanoestructurados fluidizables es el Aerosil R974 (Evonik). Los aglomerados de nanopartículas de este polvo son, además de muy porosos, muy resistentes por lo que pueden ser considerados como partículas efectivas de una densidad muy reducida.

30

El procedimiento propuesto consiste en mezclar en cantidades determinadas (típicamente el porcentaje en peso del polvo nanoestructurado se puede encontrar entre el 10 y el 20% sobre el peso del polvo adsorbente de CO₂) ambos tipos de polvo. De acuerdo con las observaciones realizadas mezclando polvo de hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) adsorbente de CO₂ y polvo nanoestructurado Aerosil R974,

35

se consigue una mejora ostensible en la calidad de fluidización con respecto a la fluidizabilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ puro, que no es fluidizable. La mezcla se realiza de forma física a temperatura y presión ambientales. Durante el mezclado de ambos polvos, los aglomerados de nanopartículas del Aerosil R974 quedan recubiertos por partículas del polvo cohesivo adsorbente de CO_2 . Cuando la mezcla es fluidizada se observa una expansión considerable. Las partículas adsorbentes de CO_2 quedan así expuestas al gas consiguiéndose así incrementar el área real de contacto entre la superficie adsorbente de CO_2 y el gas.

Como técnica de mezclado es suficiente, de cara a conseguir una mejora satisfactoria de la fluidizabilidad, someter la mezcla realizada a mano a rotación en un tambor durante algunos minutos. Es deseable no obstante que el grado de uniformidad de la mezcla sea el mayor posible ya que de no dispersarse una cantidad apreciable de agregados de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, éstos agregados densos se segregaran de la mezcla, dificultando su fluidizabilidad debido a su elevada densidad. Otro método empleado en la ejecución práctica de la presente invención ha consistido en la agitación de la mezcla por partículas magnéticas que son introducidas previamente en la mezcla y excitadas por un campo magnético rotatorio creado por el estator de un motor eléctrico (Yan et al. 2005). Este método es conocido por MAIC por las siglas de su denominación en inglés (*magnetic assisted impaction coater*). Este procedimiento, sin embargo, da lugar a la ruptura de aglomerados del polvo nanoestructurado fluidizable, de manera que es posible que las partículas adsorbentes del polvo cohesivo queden recubiertas por una capa de nanopartículas que reducirían la superficie efectiva adsorbente de CO_2 . Un procedimiento alternativo mediante el que se llega a conseguir una mejora muy notable de la fluidizabilidad y un recubrimiento muy uniforme de los aglomerados de Aerosil R974 sin romperlos consiste en dispersar previamente el polvo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilizando cualquier tratamiento de agitación de los ya disponibles en la actualidad (Yan et al. 2005). Por ejemplo, puede someterse el polvo puro de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al tratamiento MAIC. Este tratamiento contribuye a romper sus agregados. Posteriormente, el polvo cohesivo adsorbente de CO_2 es mezclado a mano con el Aerosil R974. De esta forma, se consigue un recubrimiento muy uniforme de los aglomerados de Aerosil R974 (sin romperlos) por partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Usando valores típicos de la densidad y tamaño de los aglomerados de Aerosil R974 (tamaño de 30 micras y densidad de 40 kg/m^3) y de la densidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$

(en torno a 3500 kg/m^3) se estima que con porcentaje de Aerosil del 15% en peso con respecto a la masa de Ca(OH)_2 se conseguiría un recubrimiento uniforme y completo de los aglomerados de Aerosil R9734 por partículas de 1 micra de Ca(OH)_2 . Obsérvese el valor tan pequeño de la densidad del aglomerado de Aerosil R974 que constituye la razón básica de su excelente fluidizabilidad. De acuerdo con el diagrama de regímenes de fluidización propuesto para polvos cohesivos en la literatura (Valverde y Castellanos 2007) estos aglomerados se fluidizan hasta llegar a la elutriación en el lecho fluido con una total supresión de burbujas tal y como se observa experimentalmente. Por otra parte, la densidad de un aglomerado de Aerosil R974 uniformemente recubierto de partículas de Ca(OH)_2 puede estimarse en torno a 400 kg/m^3 . Para este valor de la densidad, se predice un tipo de fluidización caracterizado por un intervalo en el que el lecho llega a expandirse uniformemente en ausencia de burbujas macroscópicas hasta que el flujo de gas alcanza un valor crítico (Valverde y Castellanos 2007). A partir de este valor crítico del flujo de gas comienzan a aparecer burbujas que detienen el proceso de expansión. Este tipo de comportamiento concuerda con nuestras observaciones empíricas de la fluidización de las mezclas realizadas en la ejecución práctica de la presente invención.

20 **Modo de realización de la invención**

El procedimiento propuesto en la presente invención ha sido puesto en práctica en el caso concreto de un polvo cohesivo de Ca(OH)_2 con capacidad adsorbente de CO_2 . En la figura 1 se muestra una fotografía SEM de este polvo que ilustra un elevado grado de agregación de sus partículas primarias. Estos agregados son compactos y muy cohesivos y como consecuencia de ello el polvo no es fluidizable homogéneamente (pertenece a la categoría Geldart C, Geldart 1973). Al ser sometido a un flujo de gas suficientemente alto, el material asciende a lo largo del lecho permaneciendo en estado sólido por lo que la superficie de contacto con el gas no se ve prácticamente incrementada mediante la fluidización.

30 En la figura 2 se muestra una fotografía SEM del polvo nanoestructurado Aerosil R974 (suministrado por Evonik) que será usado en el ejemplo de realización de la presente invención. Este polvo está formado por partículas primarias de SiO_2 con un tamaño en torno a los 10 nm. Estas partículas se agregan en estructuras fractales muy porosas. Los agregados formados, de un tamaño en torno a las decenas de micras, son por tanto muy ligeros. Ello facilita la fluidización

homogénea de este material tal y como se muestra en la figura 3. Durante la fluidización de este polvo no son observables burbujas de tamaño macroscópico y el material se expande de manera continua conforme el flujo de gas aumenta hasta entrar en suspensión a flujos de gas elevados (Espin et al. 2009). Como consecuencia de ello, el área de la superficie de contacto entre el gas y las partículas se ve ostensiblemente incrementada.

En la realización de la presente invención, ambos polvos fueron mezclados en condiciones de temperatura y presión ambientales a mano y la mezcla fue sometida rotación en un tambor rotante a 55 revoluciones por minuto durante 2 minutos. Se realizaron mezclas en diferente proporción de estos componentes para así evaluar la influencia del porcentaje de Aerosil R974 en la fluidizabilidad de la mezcla resultante. En la figura 4 mostramos la expansión de un lecho fluidizado de Ca(OH)_2 mezclado con Aerosil R974 (en una proporción del 30% en peso). Como puede observarse el polvo resultante es fluidizable. El lecho fluido alcanza un volumen en su punto de expansión máxima en torno al doble del volumen de la muestra sin fluidizar.

En la figura 5 se presenta una fotografía SEM de la mezcla de Ca(OH)_2 con Aerosil R974 en la que se muestra la afinidad de las partículas Ca(OH)_2 por los aglomerados de Aerosil R974. Esta fotografía da una idea del mecanismo por el cual el Aerosil R974 mejora ostensiblemente la fluidizabilidad del Ca(OH)_2 . Durante el proceso de mezcla y agitación, los agregados de Aerosil R974 fluidizables quedan recubiertos por agregados más pequeños de Ca(OH)_2 . El resultado final es que las partículas de Ca(OH)_2 adsorbentes de CO_2 quedan distribuidas sobre la superficie de los aglomerados de Aerosil R974 tal y como se ilustra en la figura 5. Así pues estas partículas quedan expuestas al flujo de gas cuando la mezcla es fluidizada. Dado que la fluidizabilidad de la mezcla mejora notablemente, el contacto entre la fase sólida adsorbente de CO_2 y el gas cargado de CO_2 se verá incrementado. Se espera pues que la mejora de la fluidizabilidad del Ca(OH)_2 mediante este mecanismo de lugar a una mejora de la capacidad de adsorción del Ca(OH)_2 con respecto a su capacidad de adsorción en estado puro no fluidizable del polvo adsorbente.

A continuación mostramos los resultados obtenidos mediante la técnica de mezclado MAIC del polvo de Ca(OH)_2 con Aerosil R974. Las partículas magnéticas usadas para agitar la mezcla han sido partículas de magnetita de tamaño en torno a las 200 micras. Se usaron para realizar la mezcla 5 gramos de

Ca(OH)₂, 5 gramos de partículas de magnetita y el 1 gramo de Aerosil R974. La intensidad del campo magnético generada por el estator del motor empleado es de 80 mT y su frecuencia de rotación de 20 Hz. El tiempo de agitación ha sido de 10 minutos. En la figura 6 mostramos la fotografía SEM de una mezcla obtenida usando este procedimiento de mezclado. Obsérvese la mejor dispersión de las partículas micrométricas de Ca(OH)₂ en comparación con la fotografía 5, donde se encuentran en su mayor parte agregadas. De acuerdo con el análisis EDX realizado sobre estas fotografías, este procedimiento da lugar a una mezcla muy uniforme de ambos componentes ya que se observan porcentajes de mezcla similares al macroscópico sobre escalas de tamaño del orden del milímetro. La fluidizabilidad de la mezcla sufre asimismo una mejora ostensible. No obstante, la agitación intensa a la que es sometida la mezcla en la técnica MAIC rompe muchos de los aglomerados de Aerosil. Aunque se observan aglomerados de Aerosil recubiertos uniformemente de partículas de Ca(OH)₂, éstos son aglomerados de tamaño reducido (en torno a las 10 micras o menores) y muy resistentes, conocidos en la literatura como sub-aglomerados (Valverde y Castellanos 2008). Así, las partículas de Ca(OH)₂ pueden quedar recubiertas de una capa fina de nanopartículas de Aerosil R974 de manera análoga a como se muestra en la descripción de este procedimiento en Yan et al. 2005 para mejorar la fluidizabilidad de polvos finos cohesivos. En nuestro caso, este recubrimiento tendría efectos negativos puesto que supondría una reducción de la superficie efectiva de adsorción de CO₂. Un procedimiento alternativo usado ha consistido en romper los agregados del polvo de Ca(OH)₂ usando la técnica MAIC y posteriormente mezclar el polvo dispersado de Ca(OH)₂ con el polvo de Aerosil R974 a mano. La eficacia de este procedimiento queda demostrada en la Figura 7, donde observamos el polvo de Ca(OH)₂ muy bien dispersado tras ser sometido al tratamiento previo descrito y los aglomerados de Aerosil añadidos a posteriori recubiertos prácticamente en toda su superficie por partículas de polvo de Ca(OH)₂ de un tamaño del orden de la micra.

30

35

Reivindicaciones

1. Procedimiento para mejorar la fluidización de polvos finos cohesivos adsorbentes de CO₂ caracterizado porque comprende:

5 a) mezclar dicho polvo, preferentemente hidróxido de calcio, con un polvo nanoestructurado fluidizable, preferentemente Aerosil R974, en una proporción del entre el 10 y el 30% en peso a temperatura y presión ambientales.

b) someter la mezcla a rotación en el interior de un tambor a 55 revoluciones por minuto durante 2 minutos.

10

2. Procedimiento para mejorar la fluidización de polvos finos cohesivos adsorbentes de CO₂ caracterizado porque comprende:

a) la agitación magnética de dicho polvo, preferentemente hidróxido de calcio, con partículas de magnetita de tamaño en torno a las 200 micras con un motor de intensidad 80mT y frecuencia de rotación de 20Hz durante 10 minutos, para dispersar el polvo cohesivo.

15 b) mezclar el polvo fino cohesivo dispersado con un polvo nanestructurado fluidizable, preferentemente Aerosil R974, en una proporción del 10-30% en peso a temperatura y presión ambientales.

20

3. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polvo nanoestructurado fluidizable es un polvo en el que el tamaño de las partículas primarias se encuentra entre 1 y 100 nanómetros.

25

30

35

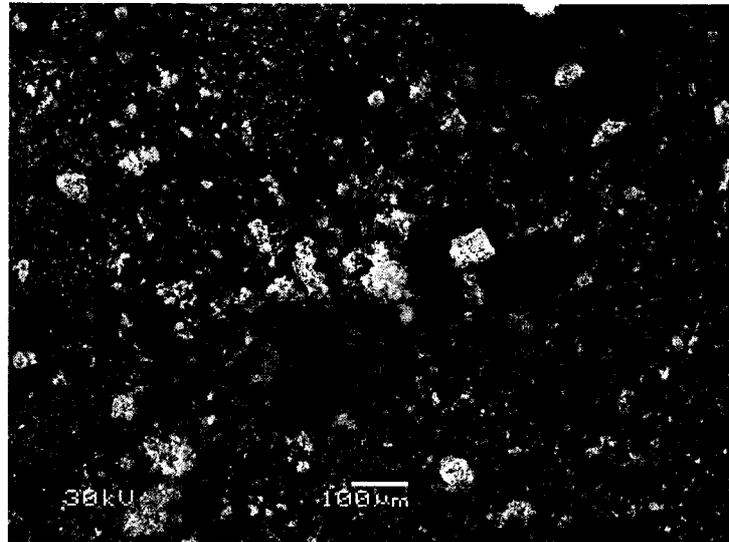


FIGURA 1

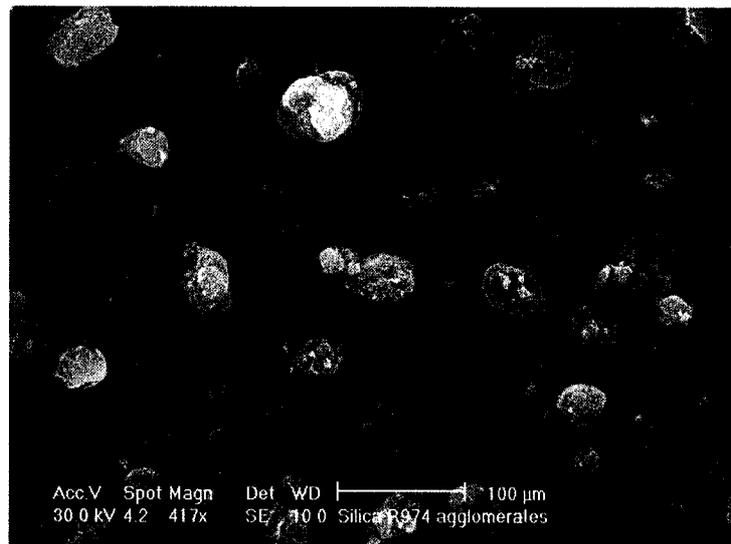


FIGURA 2

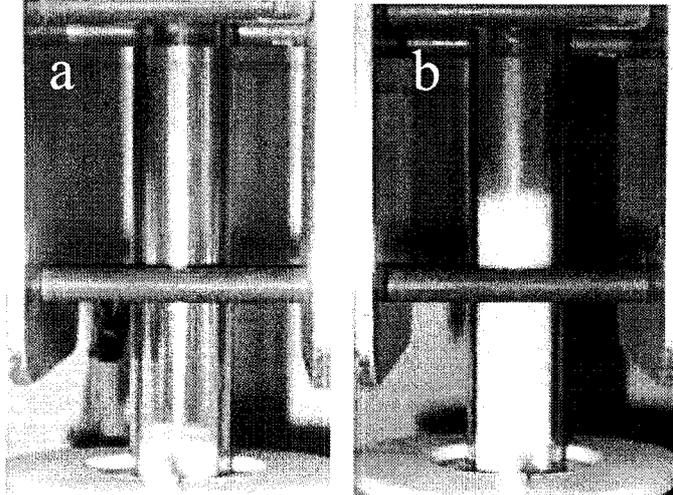


FIGURA 3

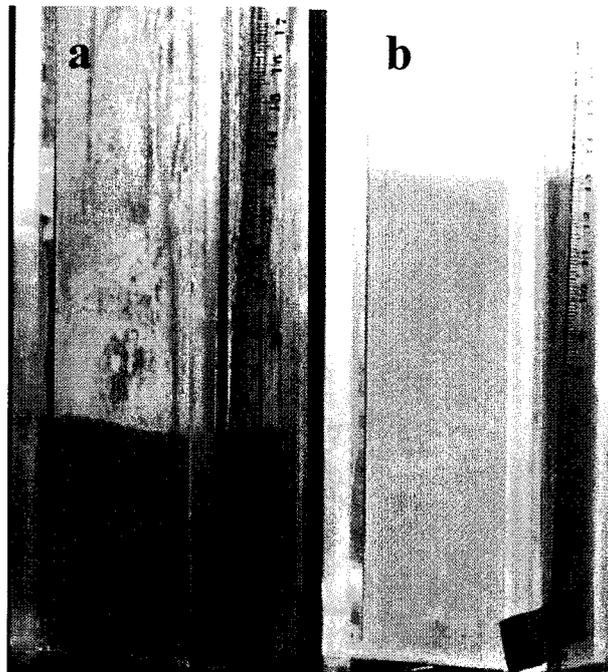


FIGURA 4

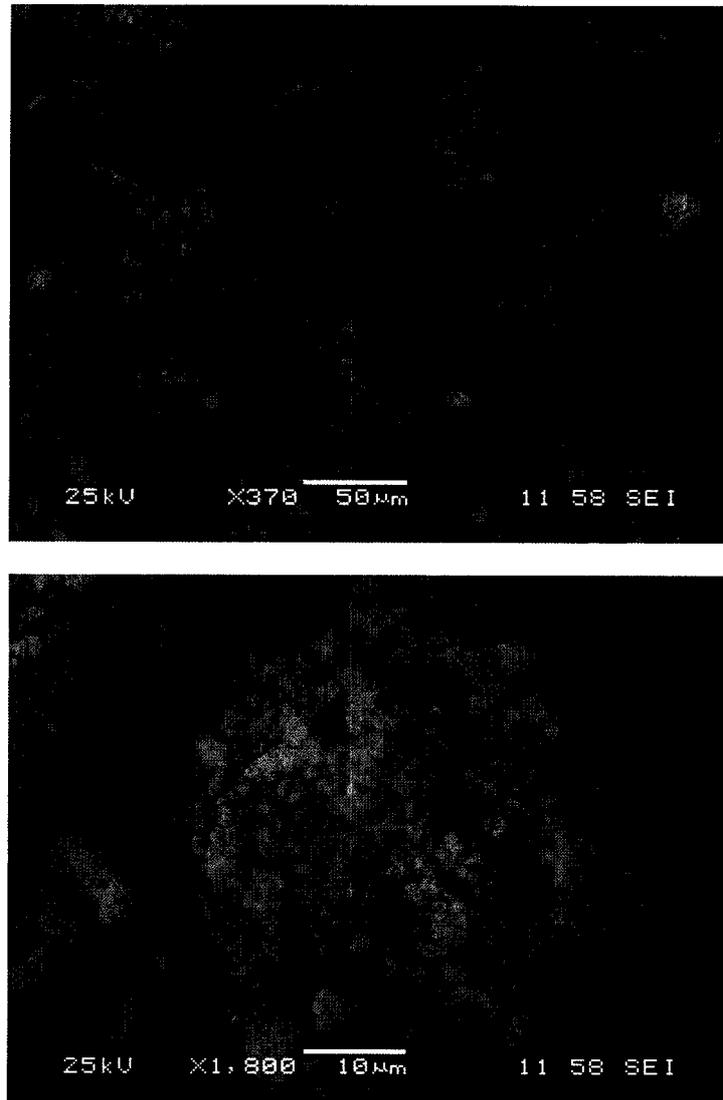


FIGURA 5

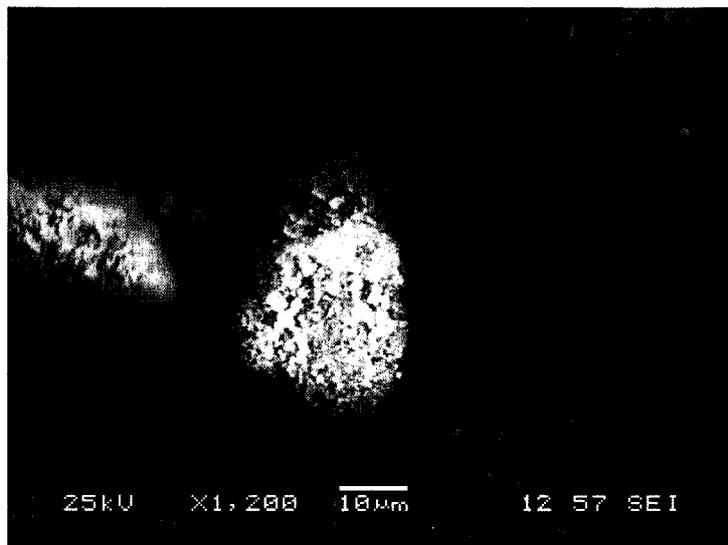


FIGURA 6

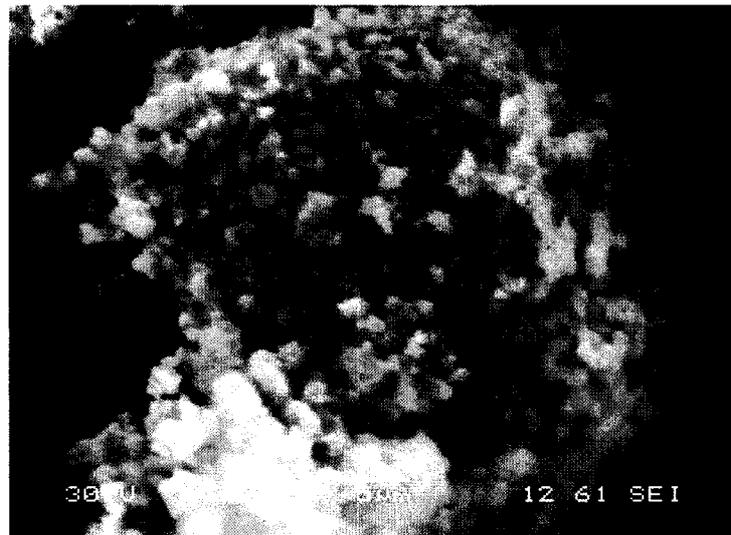
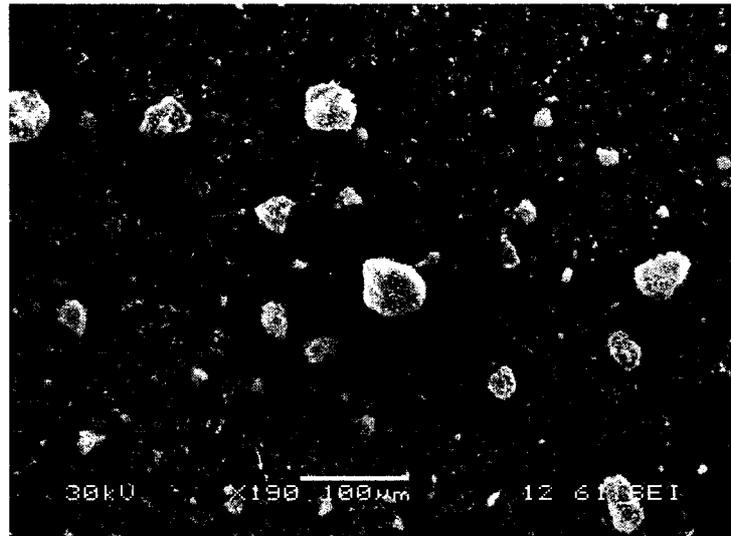


FIGURA 7



- ②① N.º solicitud: 201101331
②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.12.2011
②③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	VALVERDE J M et al. Improving the gas-solids contact efficiency in a fluidized bed of CO2 adsorbent fine particles. Physical Chemistry Chemical Physics, Julio 2011, Vol. 13, N° 33, páginas 14906-14909. Resumen y páginas 14907-14908.	1,3
A	YANG J et al. Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders. Powder technology, Julio 2005, Vol. 158, N° 1-3, páginas: 21-33. Resumen 1. Introduction, 2.1 Powders, 2.2 Coating processes.	1-3
A	PFEFFER R et al. Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating. Powder technology. 2001, Vol. 117, páginas: 40-67. Resumen, 2. Background on dry particle coating, 3. Dry coating devices.	1-3
A	RAMLAKHAN M et al. Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating: Modification of surface properties and optimization of system and operating parameters. Powder Technology. Octubre 2000, Vol. 112, páginas: 137-148. Resumen, 2. Experimental.	1-3
A	US 2007053846 A1 (DAVE RAJESH N et al.) 08.03.2007, resumen; párrafos [80],[116]; reivindicaciones 1-2.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
28.06.2013

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J2/30 (2006.01)

B01J20/32 (2006.01)

B01J20/04 (2006.01)

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

B01J

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, COMPENDEX, INSPEC.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.06.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-3	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2	SI
	Reivindicaciones 1, 3	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	VALVERDE J M et al. Improving the gas-solids contact efficiency in a fluidized bed of CO ₂ adsorbent fine particles.	Julio 2011
D02	YANG J et al. Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders.	27.10.2005
D03	PFEFFER R et al. Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating.	01.01.2001
D04	RAMLAKHAN M et al. Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating: Modification of surface properties and optimization of system and operating parameters.	05.10.2000

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

El objeto de la invención es un procedimiento para mejorar la fluidización de un polvo fino cohesivo adsorbente de CO₂, como el hidróxido de calcio, mediante su mezcla con un polvo nanoestructurado fluidizable de sílice.

El documento D01 se considera el más próximo del estado de la técnica al objeto de la invención, y divulga un procedimiento para mejorar el contacto gas-sólido en un lecho fluidizado de adsorción de CO₂, basado en la modificación del adsorbente (Hidróxido de calcio) mediante su mezcla en seco con nanopartículas de sílice de tamaño 10 nm y densidad 2.5 g/m³ (e.g. Aerosil R974) en una proporción de 10-30% en peso, de modo que las partículas finas de hidróxido de calcio quedan dispersas recubriendo las partículas de sílice. (Ver resumen y páginas 14907-14908).

La realización de la mezcla de los dos tipos de polvo en un tambor rotatorio es una técnica habitual en los procedimientos de recubrimiento en seco, y por lo tanto resultaría obvia para un experto en la materia. Por consiguiente, las reivindicaciones 1 y 3 de la solicitud no cumplen con el requisito de actividad inventiva a la luz de lo divulgado en el documento D01 (Art. 8.1 LP).

La reivindicación 2 se refiere a la agitación magnética del polvo adsorbente (hidróxido de calcio) previa a su mezcla con el polvo nanoestructurado fluidizable (Aerosil R974).

Los documentos D02, D03 y D04 divulgan técnicas para el recubrimiento en seco de polvos cohesivos, entre las cuales destaca el recubrimiento por impacto asistido magnéticamente (Magnetic assisted impaction coating ó MAIC) consistente en la mezcla de las partículas de recubrimiento y las primarias en un equipo donde el campo magnético promueve las colisiones de partículas magnéticas con las partículas objeto de mezcla y con las paredes. (Ver D02: Resumen, 1. Introduction, 2.1 Powders, 2.2 Coating processes; D03: Resumen, 2. Background on dry particle coating, 3. Dry coating devices; D04: Resumen, 2. Experimental).

Así, el objeto de la reivindicación 2 difiere de los documentos citados en que según la solicitud la agitación magnética de las partículas de recubrimiento se realiza en solitario con carácter previo a la mezcla con las partículas primarias, mientras que D02, D03 y D04 divulgan la carga simultánea de partículas huésped y primarias al equipo magnético. De este modo, el procedimiento propuesto en la reivindicación 2 soluciona el problema de la rotura de las partículas primarias cuando la carga se realiza simultáneamente, y evita así una reducción de la superficie efectiva de adsorción provocada por recubrimiento inverso. En consecuencia, el objeto de la reivindicación 2 cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP).