

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 364 421**

21 Número de solicitud: 201000084

51 Int. Cl.:
B01D 53/62 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **25.01.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2011**

Fecha de la concesión: **16.01.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **26.01.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
26.01.2012

73 Titular/es:
**UNIVERSIDAD DE SEVILLA
OTRI-PABELLÓN DE BRASIL
PASEO DE LAS DELICIAS S/N
41013 SEVILLA, ES**

72 Inventor/es:
**GALÁN HUERTOS, EMILIO y
APARICIO FERNÁNDEZ, PATRICIA**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **CAPTURA Y SECUESTRO DE CO₂ MEDIANTE LA CARBONATACIÓN DE RESIDUOS CERÁMICOS.**

57 Resumen:

La invención que se plantea tiene como objetivo la captura y secuestro de CO₂ en materiales cerámicos procedentes de residuos de la construcción. Estos materiales reaccionan directamente con el CO₂ en presencia de agua produciendo carbonatos, de forma que el CO₂ se estabiliza de forma permanente.

La presente invención tiene una doble aplicación medioambiental: por un lado, se produce una reducción del CO₂ atmosférico ya que se inyectaría en residuos cerámicos de la construcción y por el otro, se reduciría el impacto paisajístico negativo provocado por los residuos cerámicos de la construcción.

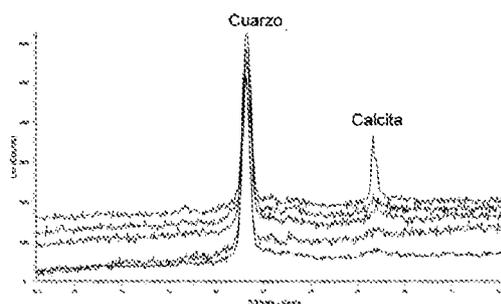


Figura 1

DESCRIPCIÓN

Captura y secuestro de CO₂ mediante la carbonatación de residuos cerámicos.

5 Objeto de la invención

La invención que se plantea tiene como objetivo la captura y secuestro de CO₂ en materiales cerámicos procedentes de residuos de la construcción. Estos materiales reaccionan directamente con el CO₂ en presencia de agua produciendo carbonatos, de forma que el CO₂ se estabiliza de forma permanente.

10 La presente invención tiene una doble aplicación medioambiental: por un lado, se produce una reducción del CO₂ atmosférico ya que se inyectaría en residuos cerámicos de la construcción y por el otro, se reduciría el impacto paisajístico negativo provocado por los residuos cerámicos de la construcción.

15 Estado de la técnica

El uso de combustibles fósiles generalizado desde el comienzo de la Revolución Industrial (referida al Hemisferio Norte sobre todo), causa la liberación a la atmósfera cada año de aproximadamente 7000 millones de toneladas de carbón, en forma de dióxido de carbono. También se ha generado este gas como un efecto secundario de la deforestación y la destrucción concomitante de los suelos, lo que libera el carbono retenido en ellos temporalmente en forma de materia orgánica. Por otro lado, actividades naturales del Planeta, como la emisión de grandes cantidades de gases por el volcanismo, contribuyen significativamente a este aumento de gases en la atmósfera. Se calcula que si se duplicase la proporción del CO₂ en la atmósfera supondría un incremento de 2,5°C de la temperatura media de la Tierra.

25 Las Naciones Unidas a través del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático, IPCC, considera en el Informe del Grupo de Trabajo 1, en el "Fourth Assessment Report Climate Change 2007", que el cambio climático es una realidad con consecuencias devastadoras para la Humanidad, y se argumenta como causa principal antropogénica la influencia que tienen los gases de "efecto invernadero" (CO₂, CH₄, NO_x, vapor de agua) en la atmósfera. El efecto invernadero del CO₂ es tan importante, que se calcula que si se duplicase la proporción de CO₂ en la atmósfera supondría un incremento de 2,5°C de la temperatura media de la Tierra.

30 Dado que la generación de estos gases va ligada al desarrollo de los países, la producción y acumulación es creciente y su disminución poco probable a nivel global. La Agencia Internacional de la Energía (IPA) predice un incremento de la demanda de la energía primaria hasta el 2030. En energía eléctrica se espera que se duplique la demanda, requiriéndose la instalación de 5000 GWe de nueva potencia. El CO₂ es el gas industrial mayormente emitido en los países desarrollados, por el empleo de los combustibles fósiles, que son los principales generadores de energía. Como se indica en el Tercer Informe de Evaluación (TIE) del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC) (Metz et al. 2005) "la mayoría de los resultados de los modelos indican que las opciones tecnológicas conocidas podrían permitir alcanzar muy diversos niveles de estabilización del CO₂ atmosférico", pero que "ninguna opción tecnológica podrá lograr por sí sola las reducciones de emisiones necesarias". Más bien, se necesitará una combinación de medidas de mitigación para lograr la estabilización.

45 La captación y el almacenamiento de CO₂ (CAC o CCS "carbón capture sequestration") se considera una de las opciones para reducir las emisiones de CO₂ generado por actividades humanas. Otras opciones tecnológicas son las siguientes: 1) la reducción de la demanda de energía mediante el aumento de la eficiencia de los dispositivos de conversión y/o utilización de la energía; 2) la descarbonatación del suministro de energía (optando por combustibles con menos carbono, por ejemplo, reemplazando el carbón por el gas natural), y/o aumentando el uso de fuentes de energía renovables y/o de energía nuclear (las cuales, en definitiva, emiten cantidades escasas, de haberlas, de CO₂); 3) el secuestro de CO₂ mediante el perfeccionamiento de los sumideros naturales por medio de la fijación biológica; y 4) la reducción de los gases de efecto invernadero distintos del CO₂.

50 La CAC, o CCS (Carbón Capture and Storage) es probablemente el mayor desafío geotecnológico del Siglo XXI. La CAC entraña primero el uso de tecnologías para recoger y concentrar el CO₂ producido en las fuentes industriales, transportarlo posteriormente a un lugar de almacenamiento apropiado y, entonces, almacenarlo aislándolo de la atmósfera durante un largo período de tiempo.

55 Los posibles métodos de almacenamiento que se plantean son los siguientes:

- 60 a) Inyección del CO₂ en las capas profundas de los océanos. Tiene el inconveniente de que la tecnología está inmadura y hay estudios que indican que puede afectar a los ecosistemas marinos.
- b) Carbonatación mineral (en serpentinas). Tiene el inconveniente de que es un proceso de altos costes energéticos, además de ser demasiado local a escala regional.
- 65 c) Almacenamiento geológico. Tiene el inconveniente de que existe falta de conocimiento del potencial de almacenamiento de los distintos tipos de roca. Por otra parte presenta las ventajas de que el tiempo de retención calculado es de cientos a millones de años y la tecnología es aplicable directamente por la experiencia en exploración y producción de petróleo, gas, carbón, inyección de residuos y protección de aguas subterráneas.

Los tipos de formaciones y estructuras geológicas más propicios para el almacenamiento profundo de CO₂ han sido ampliamente documentados en la literatura científica y técnica generada en los últimos años: 1) capas de carbón ricas en metano, 2) yacimientos agotados o en proceso de agotamiento de hidrocarburos (petróleo y gas), 3) acuíferos salinos profundos, y 4) cavidades en formaciones salinas. Los tres primeros tipos se postulan como objetivos más destacados, aunque su presencia y capacidad de almacenamiento, es decir, sus dimensiones, están condicionados por los rasgos geológicos específicos de cada territorio. Otras formaciones o estructuras geológicas posibles (como basaltos, pizarras bituminosas y minas abandonadas) representan opciones de almacenamiento que aún no han sido lo suficientemente estudiadas como para poder evaluar su potencial actualmente.

Por lo general se espera que el almacenamiento de CO₂ en depósitos de hidrocarburos o en acuíferos salinos profundos tenga lugar a profundidades por debajo de 800 m, donde la presión y la temperatura darán lugar a que el CO₂ se encuentre en estado líquido o supercrítico. En estas condiciones la densidad del CO₂ oscilará entre el 50 y el 80% de la densidad del agua, porcentaje que se aproxima a la densidad de ciertos petróleos crudos, por lo que se originan fuerzas ascensionales que tienden a impulsar al CO₂ hacia arriba. Es por ello por lo que se hace necesario que exista una roca de sellado sobre la roca almacén para que el CO₂ permanezca retenido bajo tierra.

Por otra parte investigaciones preliminares de los inventores han demostrado que los materiales de construcción que contienen calcio y/o magnesio en su composición, pueden reaccionar con el dióxido de carbono para dar lugar a carbonatos, constituyendo por lo tanto una posible alternativa de carbonatación mineral a partir de residuos, como una alternativa para la captura y almacenamiento de CO₂ (Carbón Capture Sequestration, CCS).

Hay que resaltar que en España se producen cada año 35 millones de toneladas de residuos provenientes de construcción y demolición (RDC), de los cuales apenas se reutilizan un millón, mientras que otros 25 millones se depositan en vertederos no controlados. El impacto ambiental que generan los RDC es bien conocido debido a que la gran mayoría se conducen a vertederos sin selección previa alguna. Si bien se consideran que los RDC son en su mayoría inertes o asimilables a inertes y que no contaminan, producen un gran impacto visual y paisajístico, debido al gran volumen que ocupan y al escaso control ambiental ejercido sobre los terrenos que se eligen para su depósito.

El efecto visual y paisajístico negativo que producen los RDC, no sólo es consecuencia de una deficiente gestión, sino que también hay que tener en cuenta que durante la extracción a cielo abierto de las materias primas, que se utilizan para la elaboración de los materiales de construcción, se produce un gran impacto visual. Hay que destacar que el artículo 13 del Real Decreto 105/2008 sobre la producción y gestión de RDC (BOE 13/02/08), hace una mención especial a la regulación de la utilización de RDC en obras de restauración, acondicionamiento o relleno, lo que podrá ser considerada como operación de valorización.

La finalidad de esta invención es proponer la inyección de CO₂ en canteras y graveras recuperadas con RDC. Para ello se parte de experimentos realizados en laboratorio sobre materiales cerámicos y CO₂ en distintas condiciones ambientales. Se ha demostrado que en presencia de agua el proceso de carbonatación es directo con un flujo de CO₂ a baja presión (<20 bar). Se han realizado experiencias con CO₂ en estado supercrítico y se ha comprobado que el proceso de carbonatación tiene un rendimiento menor.

Descripción de las figuras

Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X en los que se ve la variación del contenido de calcita desde la muestra inicial (diagrama en negro), hasta la muestra final (diagrama en azul) tras 65 h de reacción con CO₂ en presencia de un 10% de agua.

Descripción de la invención

La presente invención tiene por objeto la captura y secuestro de CO₂ en materiales cerámicos provenientes de residuos de la construcción. En presencia de agua, a presiones variables de CO₂ y en función de su composición mineralógica inicial, estos materiales reaccionan directamente con el CO₂ produciendo carbonatos, de forma que se fije el dióxido de carbono de forma permanente.

La presencia de agua es esencial para que se produzca dicha reacción de carbonatación en los materiales cerámicos, debiendo variar la proporción de agua entre un 5 y un 30% en peso en función de la composición y temperatura de fabricación de la cerámica estructural. Estos materiales cerámicos se fabrican a partir de arcillas comunes en un rango de temperatura de 800°C-1100°C.

Para la captura de CO₂ se parte de residuos cerámicos de la construcción que se están utilizando para la recuperación de canteras y graveras y que se caracterizan por contener calcio y magnesio al menos en proporción superior al 5%, fundamentalmente en forma de óxidos y/o hidróxidos.

A estos materiales cerámicos se les inyecta CO₂ a baja presión (con una presión de inyección de CO₂ variable entre 0,5 y 80 bar, siendo los mayores rendimientos a presiones de CO₂ <20 bar) con los que reacciona de forma química siempre en presencia de agua dando lugar a carbonatos, por lo que queda fijado de forma permanente.

El rendimiento de la reacción es mayor a presiones bajas de CO₂ por lo que no es necesario alcanzar presiones grandes de CO₂ y por lo tanto, realizar el almacenamiento a 800 m de profundidad como requieren otras alternativas de captura de CO₂.

Se trata de un proceso de carbonatación directa de coste escaso, dado que no es necesario realizar una clasificación y molienda del material y por lo tanto no es necesario consumir energía para favorecer el proceso.

Se puede plantear la captura de CO₂ directamente desde las chimeneas de las industrias cerámicas, o de cualquier otra que produzca emisiones de CO₂ y conducirlo a las canteras recuperadas. En el primer caso el coste se reduciría considerablemente. Además se completaría el ciclo de vida de las arcillas comunes. Así la arcilla se usa extraída para fabricar cerámica estructural, etapa durante la que se producen emisiones de CO₂, este gas se captura e introduce en las propias canteras explotadas cuando se están recuperando con ladrillos de desecho y otros materiales de construcción.

Modo de realización de la invención

A continuación se describe una realización preferente y no limitativa de la invención.

Como materia prima se parte de una mezcla de arcillas comunes que contiene 30% carbonatos (calcita y dolomita), 30% cuarzo, 37% filosilicatos y 3% feldespatos. Esta materia prima se cuece a 850°C, siendo el resultado un producto de cerámica estructural que contiene un 5% de calcita, junto a minerales de alta temperatura y a óxidos de Ca y Mg.

Se prepara una mezcla de este producto cerámico con agua (10% en peso) y se aplica una corriente de 1 bar de CO₂ a una temperatura de 30°C durante 65 horas. Tras este proceso el contenido de calcita aumenta del 5% a más del 15% en peso, por la carbonatación producida tras reaccionar el calcio presente (obviamente no en forma de calcita) con CO₂ en presencia de agua.

Para evaluar las variaciones del contenido de calcita habría que reproducir esta reacción en un difractor de rayos X dotado de cámara de reacción y aplicar un procedimiento de cuantificación de fases basado en refinamiento Rietveld (por ejemplo TOPAS). En la Figura 1 el primer diagrama corresponde al de la muestra original (en negro). Los sucesivos diagramas corresponden a los productos formados tras añadir agua e inyectar la corriente de CO₂. En concreto el diagrama rosa corresponde a un tiempo de reacción de 24 horas. Los siguientes fueron obtenidos cada 1,5 horas, y así hasta que el tiempo total de reacción fuera de 65 horas (diagrama azul). Los resultados del análisis cuantitativo aparecen en la Tabla 1.

TABLA 1

Evolución del contenido en calcita en presencia de CO₂ en función del tiempo de reacción

	Color del diagrama de DRX	Tiempo de reacción con CO ₂ (h)	Contenido de calcita (% en peso)
Producto cerámico de partida	Negro		4,07
Tras adicionar 10% de H ₂ O, evolución del contenido de calcita en función del tiempo de reacción	Rojo	1,5	5,32
	Verde	24	8,08
	Rosa	35	8,98
	Marrón	41	11,39
	Azul	47	15,41

REIVINDICACIONES

5 1. Captura y secuestro de CO₂ mediante la carbonatación de residuos cerámicos **caracterizado** porque consiste en la inyección de CO₂ en residuos cerámicos procedentes de la construcción a una presión variable entre 0,5 bar y 80 bar (preferiblemente <20 bar), en presencia de agua entre 5% y 30% en peso de acuerdo con la composición, que debe ser en Ca y Mg superior a un 5% y durante el tiempo necesario para que todo el Ca y Mg disponible se transforme en carbonatos.

10 2. Captura y secuestro de CO₂ mediante la carbonatación de residuos cerámicos según la reivindicación 1 **caracterizado** porque los residuos cerámicos tienen una composición en Ca y Mg superior a un 5% en peso y el tiempo de inyección de CO₂ será el necesario para que todo el Ca y Mg disponible se transforme en carbonatos.

15 3. Captura y secuestro de CO₂ en canteras y graveras rehabilitadas ó en recuperación con residuos cerámicos según las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque constituye una alternativa de bajo coste económico, al no ser necesario trabajar con CO₂ en estado supercrítico ni realizar almacenamiento a 800 m de profundidad.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

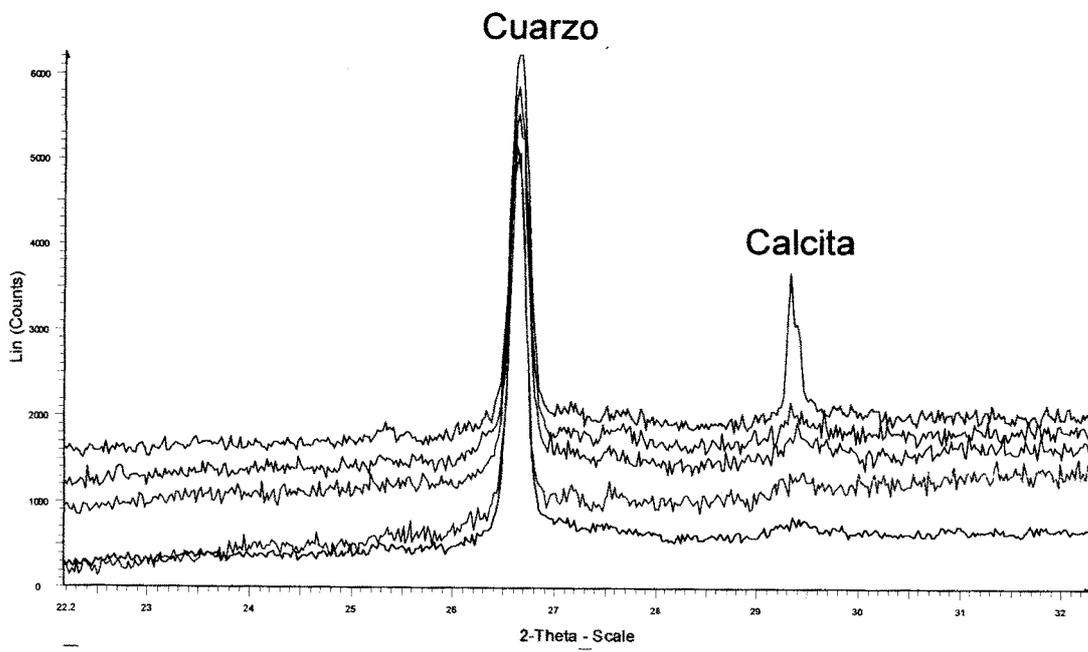


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N.º solicitud: 201000084

② Fecha de presentación de la solicitud: 25.01.2010

③ Fecha de prioridad: **00-00-0000**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **B01D53/62**(2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	IIZUKA et al. Development of a New CO ₂ Sequestration Process Utilizing the Carbonation of Waste Cement. Ind. Eng. Chem. Res. 2004, Vol. 43, páginas 7880-7887.	1-3
A	US 2009202410 A1 (KAWATRA et al.) 13-08-2009, párrafos [9],[38]; tabla 1.	1-3
A	US 2009143211 A1 (RIMAN et al.) 04-06-2009, párrafos [72- 80].	1-3
A	FERNÁNDEZ BERTOS et al. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO ₂ . Journal of Hazardous Materials 2004, Vol. B112, páginas 193-205.	1-3
A	STOLAROFF et al. Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. 2005, Vol. 46, páginas 687-699.	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: TODAS

Fecha de realización del informe
16.11.2010

Examinador
A. Rúa Agüete

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

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

B01D

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, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita:

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-3	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-3	SI
	Reivindicaciones	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	IIZUKA et al. Development of a New CO ₂ Sequestration Process Utilizing the Carbonation of Waste Cement. Ind. Eng. Chem. Res. 2004, Vol. 43, páginas 7880-7887.	
D02	US 2009202410 A1 (KAWATRA ET AL.)	13.08.2009
D03	US 2009143211 A1 (RIMAN ET AL.)	04.06.2009

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 la captura y secuestro de CO₂ mediante la carbonatación de residuos cerámicos por inyección de CO₂ en residuos cerámicos procedentes de la construcción. No es necesario realizar una clasificación y molienda previa del material, lo que reduce el consumo energético y reduce el efecto paisajístico negativo de este tipo de residuos.

El documento D1 divulga un procedimiento para la captura y secuestro de CO₂ mediante la inyección de CO₂ en residuos cementosos procedentes de la construcción a una presión de 30 bar y en presencia de entre 0.29 y 2.9 % en peso de agua. El contenido de Ca en este tipo de residuos es elevado. (Ver párrafos 9 y 38).

El documento D2 divulga un procedimiento para la captura y secuestro de CO₂ mediante la carbonatación de residuos de diversa naturaleza como polvos procedentes de horno de cementos, con un alto contenido en Ca y Mg en presencia de agua, que actúa como catalizador de la reacción. (Ver párrafos 9,14).

El documento D3 divulga un procedimiento para la captura y secuestro de CO₂ en una matriz que comprende residuos industriales del tipo escorias, cenizas volantes para la obtención de materiales cerámicos. (Ver párrafo 72).

Ninguno de los documentos D1-D3 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un procedimiento para la captura y secuestro de CO₂ mediante la carbonatación de residuos cerámicos procedentes de la construcción a una presión variable entre 0.5 y 80 bar y en presencia de agua entre 5 y 30% en peso de acuerdo con la composición de los residuos cerámicos que debe ser en Ca y Mg superior a un 5%.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-3 de la solicitud es nueva y se considera que implica actividad inventiva (Art. 6 y 8 LP).