



DOCTORA:

EDNA MARCELA RAMÍREZ OROZCO

DIRECTORA NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E. S. D.

REF. EXPEDIENTE No.: NC2017/0008113.
SOLICITUD PATENTE: PROCESO DE PRODUCCIÓN DE
CARBONATO DE BARIO MEDIANTE
SOLICITANTE: CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO
UNIVERSIDAD DE LA SABANA

RESPUESTA A REQUERIMIENTO OFICIAL **OFICIO NO. 2221** NOTIFICADO EL 13
DE FEBRERO DE 2020.

CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, mayor de edad, domiciliada en Bogotá D.C.,
identificada con cedula No 40.017.374, en mi condición de apoderada de la
UNIVERSIDAD DE LA SABANA, por el presente escrito y estando dentro del término
legal para hacerlo, doy respuesta al oficio arriba referenciado, de acuerdo con lo
siguiente:

En respuesta al oficio No. 2221, a continuación, encuentran:

- i. Respuesta a los puntos del requerimiento
 - Respuesta punto por punto a los requerimientos del examinador.
- ii. Adjunto a este memorial se presentan los siguientes documentos
 - Capítulo reivindicatorio con control de cambios.
 - Capítulo reivindicatorio en limpio.
 - Capitulo descriptivo con control de cambios.
 - Capitulo descriptivo en limpio.

1. De la solicitud de patente.

Reivindicaciones

- El examinador objeta la reivindicación 1 ya que esta reivindica un proceso de manera muy general sin definir características técnicas.

El solicitante ha modificado la reivindicación 1 definiendo etapas claras y las características técnicas que permiten llevar a cabo cada una de las etapas definidas.

- El examinador objeta las reivindicaciones 1 y 2 porque emplean los siguientes términos/expresiones que no son claras:

“unas” (en la frase unas etapas)

“una y del” (en la frase que comprende una etapa de disolución del hidróxido)

El solicitante ha modificado la redacción y ha eliminado de las reivindicaciones 1 y 2 los términos objetados. El solicitante entiende que la objeción se ha subsanado.

- El examinador objeta la reivindicación 4 porque emplean los siguientes términos que no son claras:

“alrededor”

“puede ser”

El solicitante ha modificado la redacción y ha eliminado de la reivindicación 4 los términos objetados. El solicitante entiende que la objeción se ha subsanado.

- El examinador objeta la reivindicación 2 porque emplean nombre DISSOLV para referirse al reactor de disolución.

El solicitante quisiera manifestar su desacuerdo con la objeción del examinador, en la figura 1 que acompaña a esta solicitud de patente se utiliza el nombre DISSOLV para identificar el reactor al que entran las líneas de alimentación de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y el H_2O , la referencia utilizada permite identificar donde inicia el proceso de producción de carbonato de bario mediante captura de dióxido de carbono.

- El examinador solicita que las unidades de presión en las reivindicaciones 2 y 3 se corrijan a las unidades internacionales.

El solicitante ha modificado las unidades de presión de las reivindicaciones 2 y 3 para que se ajusten al sistema internacional.

- El examinador solicita aclarar lo siguiente:
 - En la reivindicación 3 uno de los productos es “aire” o debe ser oxígeno
 - En la reivindicación 4 la frase “filtrada por separación” parece ser redundante.

El solicitante ha realizado las correcciones necesarias tanto en el capítulo reivindicatorio como en el capítulo descriptivo.

Con respecto a la aclaración que solicita el examinador del término “aire”, el solicitante quisiera resaltar que el CO_2 que se burbujea se encuentra en una mezcla de gases donde los gases secundarios (oxígeno y nitrógeno) no son reaccionantes por lo que no resulta relevante definir las proporciones de los mismos. En el capítulo reivindicatorio se define que el CO_2 “*se encuentra en una corriente de aire la cual se entiende como una mezcla homogénea de gases cuyos constituyentes secundarios principales son oxígeno y nitrógeno*” (tomado del capítulo descriptivo en limpio que se adjunta como respuesta a este requerimiento de fondo, Oficio N°2221)

Descripción

- El examinador solicita que las unidades de presión en que se utilizan en el capítulo descriptivo se corrijan a las unidades internacionales.

El solicitante ha modificado las unidades de presión utilizadas en el capítulo descriptivo para que se ajusten al sistema internacional. Se adjunta un capítulo descriptivo modificado que contiene las correcciones solicitadas.

- El examinador objeta el termino DISSOLV y solicita aclarar las características del mismo.

Al solicitante le gustaría aclarar que este es un nombre que se le ha dado al reactor para poderlo identificar y el cual cuenta con características específicas las cuales son que el reactor DISSOLV *opera en un rango de temperaturas ente 20-100 °C, en el cual se asegura la completa disolución del Ba(OH)₂, en un rango de presión ente 70 y 100 kPa.* (Tomado del capítulo descriptivo modificado, pagina 3 párrafo 4).

2. Determinación de Estado de la técnica:

Como resultado del examen de patentabilidad el examinador encontró el siguiente documento relevante:

Ítem	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	US2013316175	“Method for preparing barium carbonate and the product obtained by the method”	28 de noviembre de 2013

3. Examen de patentabilidad

Novedad

Inicia el examinador comparando las características técnicas de la reivindicación 1 de la solicitud colombiana **NC2017/0008113** con la materia técnica revelada por D1.

El examinador manifiesta que de acuerdo con la comparación realizada en la tabla 1 del oficio N° 2221 “*las características esenciales del método de la reivindicación 1*

habían sido divulgadas previamente en el documento D1, por lo tanto, la materia reivindicada no es nueva” (tomado del oficio 2221).

El solicitante quisiera aclarar que el procedimiento que se revela en la nueva reivindicación 1, revela un procedimiento de producción de carbonato de bario mediante captura de dióxido de carbono caracterizado porque comprende las etapas de:

- a) disolución acuosa la cual ocurre en un reactor que opera a temperaturas ente 20- 100 °C, en un rango de presión ente 70 kPa y 100 kPa; donde la etapa de disolución incluye una relación de alimentación de flujos molares $\text{Ba(OH)}_2/\text{H}_2\text{O}$ en un rango de 0,19 - 0,95, con una corriente de salida líquida con una fracción molar de Ba(OH)_2 entre 0,16 - 0,49 en agua;
- b) reacción entre el dióxido de carbono y la corriente de hidróxido de bario, la cual ocurre en un cristalizador que opera en un rango de temperaturas y presiones de 20 - 100 °C y 70 kPa -100 kPa, respectivamente. El CO_2 se burbujea y reacciona con la solución de $\text{Ba(OH)}_{2(\text{ac})}$, para obtener aire y una corriente líquida con BaCO_3 en solución; donde la relación molar de alimentación $\text{Ba(OH)}_2/\text{CO}_2$ se encuentra en un rango 1 - 1,2; y
- c) filtrado donde la corriente líquida proveniente del cristalizador es filtrada por separación y se obtiene por un lado BaCO_3 sólido y por otro lado una corriente líquida compuesta principalmente por agua con una fracción molar de alrededor de 0,79.

Para el solicitante es claro que las características técnicas del procedimiento descrito, y que se reivindica en nueva reivindicación 1, no han sido divulgadas previamente por el D1.

En el proceso que se describe en D1 las temperaturas de disolución se encuentran en los rangos de 0 a 5 °C mientras que en la presente invención las temperaturas de disolución varían en un rango de entre 20°C a 100°C por lo que la presente invención no requiere que el reactor se encuentre enchaquetado o dentro de un baño de agua

y hielo como revela D1. En este mismo sentido D1 no describe las presiones de operación para la etapa de disolución.

En D1 todas las reacciones se llevan a cabo en el mismo recipiente (beaker) mientras que en la presente invención la cristalización (reacción entre el $\text{Ba}(\text{OH})_{2(\text{ac})}$ y el CO_2) se lleva a cabo en un cristizador a temperaturas de operación entre 20 °C y 100 °C y presiones de 70 kPa a 100 kPa, condiciones de operación que tampoco están descritas en D1.

Finalmente, en D1 se describe que para obtener el carbonato de bario se realiza un proceso de secado utilizando temperaturas de 60°C a 105°C por tiempos de 12 a 24 h, por el contrario la presente invención describe que el proceso para obtener el carbonato de bario, posterior a la reacción entre el dióxido de carbono y la corriente hidróxido de bario, se realiza mediante filtración, por lo que no se requerirían hornos específicos para obtener el producto final (BaCO_3 sólido).

De acuerdo con los argumentos planteados, es claro para el solicitante que el documento D1 no revelan en su totalidad las características técnicas de la presente invención tal y como se reivindica en la nueva reivindicación 1. Por lo tanto, la nueva reivindicación 1 cumple con los requisitos de novedad a la luz del documento citado por el examinador.

Así, se solicita al examinador que, con base en estos argumentos, reconsidere las objeciones relativas a la novedad de la presente invención.

Por todo lo dicho, solicitamos que la Superintendencia de Industria y Comercio admita las modificaciones que se han facilitado, las cuales no amplían materia y subsanan las objeciones realizadas por el examinador. Asimismo, solicitamos que continúe el trámite con normalidad y se proceda con la concesión del Derecho sobre la Patente de la referencia.

Para efectos de notificaciones, recibiré estas vía internet al correo electrónico claudia.caro@ponsip.com, en la secretaría de esa Dirección y/o en la de la



MADRID – BOGOTÁ – MEDELLÍN – SAN FRANCISCO – BRUSELAS – GUANGZHOU
BARCELONA – ALICANTE – SEVILLA – VALENCIA – VIGO – VITORIA – ZARAGOZA

Delegatura de Propiedad Intelectual o en mi oficina de abogados de la Calle 94 A No
11A-32 Oficina 306 de la ciudad de Bogotá.

Agradezco su atención.

CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ
CC No 40.017.374 de Tunja
T.P. No 36.448 del C.S de la J.
Adjunto lo anunciado.

Capítulo reivindicatorio con control de cambios

1. Proceso de producción de carbonato de bario mediante captura de dióxido de carbono caracterizado porque comprende ~~unas~~ las etapas de:

- a) disolución acuosa de hidróxido de bario, la cual ocurre en un reactor DISSOLV que opera a temperaturas ente 20- 100 °C, en un rango de presión ente 70 kPa y 100 kPa; donde a la etapa de disolución se alimenta una relación de flujos molares $Ba(OH)_2/H_2O$ en un rango de 0,19 - 0,95, con una corriente de salida líquida con una fracción molar de $Ba(OH)_2$ entre 0,16 - 0,49 en agua;
- b) reacción entre el dióxido de carbono, el cual se encuentra en una mezcla de oxígeno nitrógeno y la corriente de la solución acuosa de hidróxido de bario, la cual ocurre en un cristalizador que opera en un rango de temperaturas y presiones de 20 - 100 °C y 70 kPa -100 kPa, respectivamente. El CO_2 se burbujea y reacciona con la solución de $Ba(OH)_{2(ac)}$, para obtener una mezcla de oxígeno y nitrógeno y una corriente líquida con $BaCO_3$ en solución; donde la relación molar de alimentación $Ba(OH)_2/CO_2$ se encuentra en un rango 1 - 1,2; y
- c) filtrado donde la corriente líquida proveniente del cristalizador es separada por filtración y se obtiene por un lado $BaCO_3$ sólido y por otro lado una corriente líquida compuesta principalmente por agua con una fracción molar de 0,79;

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el $BaCO_3$ sólido que se obtiene en la etapa c) se retira manualmente.

~~2. Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, que comprende una etapa de disolución del hidróxido de bario, la cual ocurre en un reactor DISSOLV en temperaturas ente 20-70 °C, en un rango de presión ente 0.7 y 1 bar. Dicha etapa de disolución incluye una relación de alimentación de flujos molares $Ba(OH)_2/H_2O$ en un rango de 0.19-0.95, con una corriente de salida líquida con una fracción molar de $Ba(OH)_2$ entre 0.16-0.49 en agua.~~

~~3. Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, que comprende una etapa de reacción entre el dióxido de carbono y la corriente de hidróxido de bario, que ocurre en un cristalizador que opera en un rango de temperaturas y presiones de 20-100 °C y 0.7~~

~~— 1 bar, respectivamente. El CO₂ se burbujea y reacciona con la solución de Ba(OH)₂(ac), para obtener aire y una corriente líquida con BaCO₃ en solución.~~

~~4. Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, que comprende una etapa final de filtrado, en donde la corriente líquida proveniente del cristizador es filtrada por separación y se obtiene por un lado BaCO₃ sólido y por otro lado una corriente líquida compuesta principalmente por agua con una fracción molar de alrededor de 0.79. Adicionalmente, la relación molar de alimentación Ba(OH)₂/CO₂ se encuentra en un rango 1—1.2 El BaCO₃ sólido puede ser retirado manualmente.~~

Capítulo reivindicatorio en limpio.

1. Proceso de producción de carbonato de bario mediante captura de dióxido de carbono caracterizado porque comprende las etapas de:

- a) disolución acuosa de hidróxido de bario la cual ocurre en un reactor DISSOLV que opera a temperaturas ente 20- 100 °C, en un rango de presión ente 70 kPa y 100 kPa; donde a la etapa de disolución se alimenta una relación de flujos molares $\text{Ba(OH)}_2/\text{H}_2\text{O}$ en un rango de 0,19 - 0,95, con una corriente de salida líquida con una fracción molar de Ba(OH)_2 entre 0,16 - 0,49 en agua;
- b) reacción entre el dióxido de carbono, el cual se encuentra en una mezcla de oxígeno nitrógeno y la corriente de la solución acuosa de hidróxido de bario, la cual ocurre en un cristalizador que opera en un rango de temperaturas y presiones de 20 - 100 °C y 70 kPa -100 kPa, respectivamente. El CO_2 se burbujea y reacciona con la solución de $\text{Ba(OH)}_{2(\text{ac})}$, para obtener una mezcla de oxígeno y nitrógeno y una corriente líquida con BaCO_3 en solución; donde la relación molar de alimentación $\text{Ba(OH)}_2/\text{CO}_2$ se encuentra en un rango 1 - 1,2; y
- c) filtrado donde la corriente líquida proveniente del cristalizador es separada por filtración y se obtiene por un lado BaCO_3 sólido y por otro lado una corriente líquida compuesta principalmente por agua con una fracción molar de 0,79;

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el BaCO_3 sólido que se obtiene en la etapa c) se retira manualmente.

Capítulo descriptivo con control de cambios

Proceso de producción de carbonato de bario mediante captura de dióxido de carbono

Sector Tecnológico

La presente invención se relaciona con el sector tecnológico de la ingeniería química, específicamente con aplicación en el campo de la producción de carbonatos.

La presente invención corresponde al desarrollo de un proceso de producción de carbonato de bario mediante captura de dióxido de carbono.

Estado del Arte Previo

La emisión de gases contaminantes como el dióxido de carbono (CO_2) constituye un problema ambiental al ser uno de los gases de efecto invernadero. Estas emisiones son producidas en su mayoría por la actividad industrial y generan un problema de salud pública. Debido a lo anterior, en los últimos años, se han buscado alternativas para mitigar el impacto negativo de los gases de invernadero. Las industrias han implementado políticas de captura de CO_2 residual en sus chimeneas, proceso que culmina en la liberación del CO_2 puro a la atmósfera, o el enterramiento del mismo. Existen otras alternativas como el reciclado de CO_2 que realizan las industrias cementeras, este proceso requiere de un tratamiento especial donde se han reportado fallas debido a obstrucciones en los inyectores de combustible. Estas alternativas buscan dar solución al problema planteado, sin embargo, son procesos muy costosos y poco óptimos, que no son accesibles para las medianas y pequeñas empresas.

En estudios como el presentado por Park y colaboradores, titulado *Barium carbonate precipitation as a method to fix and utilize carbon dioxide* se presenta una tecnología de captura y utilización de carbono para fijar el dióxido de carbono. Las aminas monoetanolamina, dietanolamina y metil dietanolamina se emplearon para convertir rápidamente CO_2 gaseoso en CO_2 acuoso, y se añadió BaCl_2 como fuente de iones

metálicos para reaccionar con el CO_2 acuoso y formar rápidamente un precipitado de BaCO_3 . Repitieron dos veces la secuencia de absorción conversión-precipitación separación-desorción. El bario mostró un potencial similar al magnesio y calcio para fijar el CO_2 . Este estudio muestra la eficiencia en captura de CO_2 empleando soluciones con Bario.

Ahora, el carbonato de bario es un compuesto químico utilizado en la fabricación de vidrio, porcelana, ladrillos, esmaltes cerámicos, cemento y también se utiliza para controlar la relación de cromato a sulfato en baños de galvanoplastia de cromo. Es entonces un compuesto que puede usarse en otras industrias y es obtenido a partir de la captura del CO_2 . Luego el proceso es óptimo y da solución al problema técnico inicial.

En este mismo sentido, un acercamiento para la producción de carbonato de bario mediante captura de CO_2 se encuentra en la patente **WO2016120812**. La patente consiste en un aparato y proceso para capturar y aprovechar el dióxido de carbono emitido en las chimeneas industriales para la producción de carbonato de bario a partir de soluciones de carbonato de amonio provenientes de la torre de absorción con amoníaco. Particularmente, la torre de absorción con amoníaco captura el dióxido de carbono que viaja atrapado en la corriente líquida en forma de carbonato de amonio, se hace precipitar por medio de una reacción con cloruro de bario para generar carbonato de bario sólido. Este proceso requiere de 5 etapas y de un número elevado de reactivos para la producción del carbonato de bario.

Los procesos divulgados en el arte previo hacen uso de cloruro de bario y amoníaco, que son insumos supremamente caros. El problema técnico solo se resuelve parcialmente, y persiste la necesidad de desarrollar procesos similares, que no hagan uso de cloruro de bario ni amoníaco.

Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a proceso de producción de carbonato de bario mediante captura de dióxido de carbono caracterizado porque comprende unas etapas de disolución acuosa, reacción y filtrado. En un primer lugar se realiza una

solución acuosa de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en un equipo a determinadas condiciones de temperatura y presión. Este paso permite obtener una corriente de salida líquida con una fracción molar de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en agua. Luego, la reacción entre la corriente obtenida y el aire rico en CO_2 se da en un cristalizador que opera a determinadas condiciones de temperatura y presión. El aire contaminado se burbujea para obtener aire y una corriente líquida con BaCO_3 en solución. Finalmente, la corriente líquida proveniente del cristalizador es filtrada por separación y se obtiene por un lado BaCO_3 sólido, el cual es retirado manualmente, y por el otro una corriente líquida compuesta principalmente por agua. A partir de este proceso se produce 1 mol de BaCO_3 por mol de CO_2 adicionado al cristalizador, obteniendo la misma eficiencia del proceso que en los procesos tradicionales - cerca del 100% -, pero empleando solo 3 equipos y un reactivo para la captura y aprovechamiento del CO_2 . Particularmente, este proceso no requiere el uso de NH_3 ni BaCl_2 , lo cual permite reducir el costo.

Descripción de las Figuras

Figura 1. Diagrama de proceso del sistema de captura de CO_2

Descripción detallada

Proceso de producción de carbonato de bario mediante captura de dióxido de carbono caracterizado porque comprende unas etapas de disolución acuosa, reacción y filtrado.

Particularmente, la etapa de disolución del hidróxido de bario ocurre en un reactor DISSOLV. Éste opera en un rango de temperaturas ente 20-100 °C, en el cual se asegura la completa disolución del $\text{Ba}(\text{OH})_2$, en un rango de presión ente 70 y 100 kPa~~0.7 y 1 bar~~. La relación de alimentación de flujos molares $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}$ se encuentra en un rango de 0,19 y 0,95, para obtener una corriente de salida líquida con una fracción molar de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entre 0,16 - 0,49 en agua.

En este mismo aspecto particular, la etapa de reacción entre el dióxido de carbono, donde el dióxido de carbono se encuentra en una corriente de aire la cual se entiende como una mezcla homogénea de gases cuyos constituyentes secundarios principales

son oxígeno y nitrógeno y la corriente de hidróxido de bario, ocurre en un cristalizador que puede operar en un rango de temperaturas y presiones de 20 - 100 °C y 70 - 100 kPa 0.7 - 1 bar, respectivamente. El CO₂ se burbujea y reacciona con la solución de Ba(OH)_{2(ac)}, para obtener aire la mezcla de gases que ingresaba con el CO₂ reaccionante y una corriente líquida con BaCO₃ en solución.

En la etapa final del proceso, la corriente líquida proveniente del cristalizador es filtrada por separación separada por filtración y se obtiene por un lado BaCO₃ sólido, el cual es retirado manualmente, y por otro lado una corriente líquida compuesta principalmente por agua con una fracción molar de alrededor de 0,79. Adicionalmente se establece que la relación molar de alimentación Ba(OH)₂/CO₂ se encuentra en un rango 1 - 1,2.

Modalidades preferidas

En el aspecto preferido de la invención, la disolución del hidróxido de bario ocurre en un reactor DISSOLV, con temperatura de operación mayor a 60 °C y presión de 70 - 100 kPa 0.7 - 1 bar.

En este mismo aspecto preferido, la relación de alimentación de flujos molares Ba(OH)₂/H₂O es de 0,29 y la corriente de salida líquida con una fracción molar de Ba(OH)₂ entre 0,3 en agua.

Dicho aspecto preferido, comprende una etapa de reacción entre el dióxido de carbono y la corriente de hidróxido de bario, que ocurre en un cristalizador que opera en un rango de temperaturas y presiones de 20 - 100°C, preferiblemente a 80 °C, y 70 - 100 kPa 0.7 - 1 bar, respectivamente.

En el mismo aspecto preferido, la corriente líquida proveniente del cristalizador es separada por filtración y se obtiene por un lado BaCO₃ sólido y por otro lado una corriente líquida compuesta principalmente por agua con una fracción molar de alrededor de 0,79. Adicionalmente, la relación molar de alimentación Ba(OH)₂/CO₂ se encuentra en un rango 1 - 1,2.

Ejemplos

El proceso y diagrama de flujo se obtuvieron a partir de la simulación del proceso en el software Aspen Plus V9.0, modelando la fase líquida a través del modelo de actividad NRTL para electrolitos, el cual aplica para electrolitos fuertes como lo es el $Ba(OH)_2$. La fase de gas fue modelada a través de la ecuación de estado Redlich Kwong, de esta manera se empleó el paquete termodinámico ENRTL-RK, precargado en el software de simulación. Se incluyeron las reacciones de equilibrio (Ec. 1-4), formación de sal (Ec. 5-7) y de disociación (Ec. 8-9). Después de establecer las propiedades termodinámicas y químicas del proceso, se realizó la simulación del mismo, para lo cual se evaluaron diferentes alternativas realizando las modificaciones necesarias para obtener un proceso intensificado con el menor número de etapas posible, de alta eficiencia de captura y alto rendimiento hacia $BaCO_3$. A continuación se presentan las reacciones químicas utilizadas:



Así las cosas, se propuso un equipo en el que se realiza la disolución del $Ba(OH)_2$, a partir de un análisis de sensibilidad se encontró que para un flujo de 0,018 kmol/h de $Ba(OH)_2$ se tiene disolución completa, en un rango de temperaturas de 20 - 70 °C. De esta manera, se establece el rango de operación del proceso, con preferencia por las temperaturas mayores a 60 °C. Seguido a esto, se propone un cristalizador en el cual

se burbujea un corriente de CO_2 0,1 molar en aire, hacia la solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, obteniendo como resultado de este proceso, la captura total del CO_2 alimentado, con una relación de 1 mol de BaCO_3 producido/1 mol de CO_2 alimentado. Igual que en la etapa anterior, se realizó un análisis de sensibilidad para establecer la relación de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ alimentado/ CO_2 alimentado, que permita la mayor producción de BaCO_3 . De esta manera, se obtuvo que para un flujo molar alimentado de CO_2 de 0,01412 kmol/h y 0,018 kmol/h de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, se obtiene un flujo molar de 0,01412 kmol/h de BaCO_3 . Finalmente, en la etapa de filtrado, bajo estas condiciones, se obtiene una corriente sólida con un flujo de 0,01412 kmol/h de BaCO_3

Capítulo descriptivo en limpio

Proceso de producción de carbonato de bario mediante captura de dióxido de carbono

Sector Tecnológico

La presente invención se relaciona con el sector tecnológico de la ingeniería química, específicamente con aplicación en el campo de la producción de carbonatos.

La presente invención corresponde al desarrollo de un proceso de producción de carbonato de bario mediante captura de dióxido de carbono.

Estado del Arte Previo

La emisión de gases contaminantes como el dióxido de carbono (CO_2) constituye un problema ambiental al ser uno de los gases de efecto invernadero. Estas emisiones son producidas en su mayoría por la actividad industrial y generan un problema de salud pública. Debido a lo anterior, en los últimos años, se han buscado alternativas para mitigar el impacto negativo de los gases de invernadero. Las industrias han implementado políticas de captura de CO_2 residual en sus chimeneas, proceso que culmina en la liberación del CO_2 puro a la atmósfera, o el enterramiento del mismo. Existen otras alternativas como el reciclado de CO_2 que realizan las industrias cementeras, este proceso requiere de un tratamiento especial donde se han reportado fallas debido a obstrucciones en los inyectores de combustible. Estas alternativas buscan dar solución al problema planteado, sin embargo, son procesos muy costosos y poco óptimos, que no son accesibles para las medianas y pequeñas empresas.

En estudios como el presentado por Park y colaboradores, titulado *Barium carbonate precipitation as a method to fix and utilize carbon dioxide* se presenta una tecnología de captura y utilización de carbono para fijar el dióxido de carbono. Las aminas monoetanolamina, dietanolamina y metil dietanolamina se emplearon para convertir rápidamente CO_2 gaseoso en CO_2 acuoso, y se añadió BaCl_2 como fuente de iones

metálicos para reaccionar con el CO_2 acuoso y formar rápidamente un precipitado de BaCO_3 . Repitieron dos veces la secuencia de absorción conversión-precipitación separación-desorción. El bario mostró un potencial similar al magnesio y calcio para fijar el CO_2 . Este estudio muestra la eficiencia en captura de CO_2 empleando soluciones con Bario.

Ahora, el carbonato de bario es un compuesto químico utilizado en la fabricación de vidrio, porcelana, ladrillos, esmaltes cerámicos, cemento y también se utiliza para controlar la relación de cromato a sulfato en baños de galvanoplastia de cromo. Es entonces un compuesto que puede usarse en otras industrias y es obtenido a partir de la captura del CO_2 . Luego el proceso es óptimo y da solución al problema técnico inicial.

En este mismo sentido, un acercamiento para la producción de carbonato de bario mediante captura de CO_2 se encuentra en la patente **WO2016120812**. La patente consiste en un aparato y proceso para capturar y aprovechar el dióxido de carbono emitido en las chimeneas industriales para la producción de carbonato de bario a partir de soluciones de carbonato de amonio provenientes de la torre de absorción con amoníaco. Particularmente, la torre de absorción con amoníaco captura el dióxido de carbono que viaja atrapado en la corriente líquida en forma de carbonato de amonio, se hace precipitar por medio de una reacción con cloruro de bario para generar carbonato de bario sólido. Este proceso requiere de 5 etapas y de un número elevado de reactivos para la producción del carbonato de bario.

Los procesos divulgados en el arte previo hacen uso de cloruro de bario y amoníaco, que son insumos supremamente caros. El problema técnico solo se resuelve parcialmente, y persiste la necesidad de desarrollar procesos similares, que no hagan uso de cloruro de bario ni amoníaco.

Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a proceso de producción de carbonato de bario mediante captura de dióxido de carbono caracterizado porque comprende unas

etapas de disolución acuosa, reacción y filtrado. En un primer lugar se realiza una solución acuosa de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en un equipo a determinadas condiciones de temperatura y presión. Este paso permite obtener una corriente de salida líquida con una fracción molar de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en agua. Luego, la reacción entre la corriente obtenida y el aire rico en CO_2 se da en un cristalizador que opera a determinadas condiciones de temperatura y presión. El aire contaminado se burbujea para obtener aire y una corriente líquida con BaCO_3 en solución. Finalmente, la corriente líquida proveniente del cristalizador es filtrada por separación y se obtiene por un lado BaCO_3 sólido, el cual es retirado manualmente, y por el otro una corriente líquida compuesta principalmente por agua. A partir de este proceso se produce 1 mol de BaCO_3 por mol de CO_2 adicionado al cristalizador, obteniendo la misma eficiencia del proceso que en los procesos tradicionales - cerca del 100% -, pero empleando solo 3 equipos y un reactivo para la captura y aprovechamiento del CO_2 . Particularmente, este proceso no requiere el uso de NH_3 ni BaCl_2 , lo cual permite reducir el costo.

Descripción de las Figuras

Figura 1. Diagrama de proceso del sistema de captura de CO_2

Descripción detallada

Proceso de producción de carbonato de bario mediante captura de dióxido de carbono caracterizado porque comprende unas etapas de disolución acuosa, reacción y filtrado.

Particularmente, la etapa de disolución del hidróxido de bario ocurre en un reactor DISSOLV. Éste opera en un rango de temperaturas ente 20-100 °C, en el cual se asegura la completa disolución del $\text{Ba}(\text{OH})_2$, en un rango de presión ente 70 y 100 kPa. La relación de alimentación de flujos molares $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}$ se encuentra en un rango de 0,19 y 0,95, para obtener una corriente de salida líquida con una fracción molar de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entre 0,16 - 0,49 en agua.

En este mismo aspecto particular, la etapa de reacción entre el dióxido de carbono, donde el dióxido de carbono se encuentra en una corriente de aire la cual se entiende

como una mezcla homogénea de gases cuyos constituyentes secundarios principales son oxígeno y nitrógeno, y la corriente de hidróxido de bario, ocurre en un cristalizador que puede operar en un rango de temperaturas y presiones de 20 - 100 °C y 70 - 100 kPa, respectivamente. El CO₂ se burbujea y reacciona con la solución de Ba(OH)_{2(ac)}, para obtener la mezcla de gases que ingresaba con el CO₂ reaccionante y una corriente líquida con BaCO₃ en solución.

En la etapa final del proceso, la corriente líquida proveniente del cristalizador es separada por filtración y se obtiene por un lado BaCO₃ sólido, el cual es retirado manualmente, y por otro lado una corriente líquida compuesta principalmente por agua con una fracción molar de alrededor de 0,79. Adicionalmente se establece que la relación molar de alimentación Ba(OH)₂/CO₂ se encuentra en un rango 1 - 1,2.

Modalidades preferidas

En el aspecto preferido de la invención, la disolución del hidróxido de bario ocurre en un reactor DISSOLV, con temperatura de operación mayor a 60 °C y presión de 70 - 100 kPa.

En este mismo aspecto preferido, la relación de alimentación de flujos molares Ba(OH)₂/H₂O es de 0,29 y la corriente de salida líquida con una fracción molar de Ba(OH)₂ entre 0,3 en agua.

Dicho aspecto preferido, comprende una etapa de reacción entre el dióxido de carbono y la corriente de hidróxido de bario, que ocurre en un cristalizador que opera en un rango de temperaturas y presiones de 20 - 100°C, preferiblemente a 80 °C, y 70 - 100 kPa, respectivamente.

En el mismo aspecto preferido, la corriente líquida proveniente del cristalizador es separada por filtración y se obtiene por un lado BaCO₃ sólido y por otro lado una corriente líquida compuesta principalmente por agua con una fracción molar de alrededor de 0,79. Adicionalmente, la relación molar de alimentación Ba(OH)₂/CO₂ se encuentra en un rango 1 - 1,2.

Ejemplos

El proceso y diagrama de flujo se obtuvieron a partir de la simulación del proceso en el software Aspen Plus V9.0, modelando la fase líquida a través del modelo de actividad NRTL para electrolitos, el cual aplica para electrolitos fuertes como lo es el $Ba(OH)_2$. La fase de gas fue modelada a través de la ecuación de estado Redlich Kwong, de esta manera se empleó el paquete termodinámico ENRTL-RK, precargado en el software de simulación. Se incluyeron las reacciones de equilibrio (Ec. 1-4), formación de sal (Ec. 5-7) y de disociación (Ec. 8-9). Después de establecer las propiedades termodinámicas y químicas del proceso, se realizó la simulación del mismo, para lo cual se evaluaron diferentes alternativas realizando las modificaciones necesarias para obtener un proceso intensificado con el menor número de etapas posible, de alta eficiencia de captura y alto rendimiento hacia $BaCO_3$. A continuación se presentan las reacciones químicas utilizadas:



Así las cosas, se propuso un equipo en el que se realiza la disolución del $Ba(OH)_2$, a partir de un análisis de sensibilidad se encontró que para un flujo de 0,018 kmol/h de $Ba(OH)_2$ se tiene disolución completa, en un rango de temperaturas de 20 - 70 °C. De esta manera, se establece el rango de operación del proceso, con preferencia por las temperaturas mayores a 60 °C. Seguido a esto, se propone un cristalizador en el cual

se burbujea un corriente de CO_2 0,1 molar en aire, hacia la solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, obteniendo como resultado de este proceso, la captura total del CO_2 alimentado, con una relación de 1 mol de BaCO_3 producido/1 mol de CO_2 alimentado. Igual que en la etapa anterior, se realizó un análisis de sensibilidad para establecer la relación de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ alimentado/ CO_2 alimentado, que permita la mayor producción de BaCO_3 . De esta manera, se obtuvo que para un flujo molar alimentado de CO_2 de 0,01412 kmol/h y 0,018 kmol/h de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, se obtiene un flujo molar de 0,01412 kmol/h de BaCO_3 . Finalmente, en la etapa de filtrado, bajo estas condiciones, se obtiene una corriente sólida con un flujo de 0,01412 kmol/h de BaCO_3 .