

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/152963 A1

(43) Fecha de publicación internacional
15 de noviembre de 2012 (15.11.2012) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

B01D 53/34 (2006.01) *B01D 53/78* (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01) *B01D 53/96* (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*):
CÁRDENAS ESCUDERO, Cristian [ES/ES]; Facultad de Física, Avda. Reina Mercedes, s/n, E-41012 Sevilla (ES). **ESQUIVIAS FEDRIANI, Luis María** [ES/ES]; Facultad de Física, Avda. Reina Mercedes, s/n, E-41012 Sevilla (ES). **MORALES FLÓREZ, Víctor** [ES/ES]; Vicepresidencia Adjunta de Transferencia de Conocimiento, C/ Serrano, 142, E-28006 Madrid (ES). **SANTOS SÁNCHEZ, Alberto** [ES/ES]; OTRI Edificio CTC, C/ Benito Pérez Galdós s/n, E-11002 Cádiz (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2012/000131

(22) Fecha de presentación internacional:

9 de mayo de 2012 (09.05.2012)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201100536 10 de mayo de 2011 (10.05.2011) ES

(71) Solicitantes (*para todos los Estados designados salvo US*):

UNIVERSIDAD DE SEVILLA [ES/ES]; OTRI - Pabellón de Brasil, Paseo de las Delicias s/n, E-41013 Sevilla (ES). **UNIVERSIDAD DE CÁDIZ** [ES/ES]; OTRI . Edificio CTC, C/ Benito Pérez Galdós s/n, E-11002 Cádiz (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; Vicepresidente Adjunto de Transferencia de Conocimiento, C/ Serrano, 142, E-28006 Madrid (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa,*

para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa,*
para toda clase de protección regional admisible):

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: CO₂ AND SO₂ CAPTURE METHOD

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE CAPTURA DE CO₂ Y SO₂

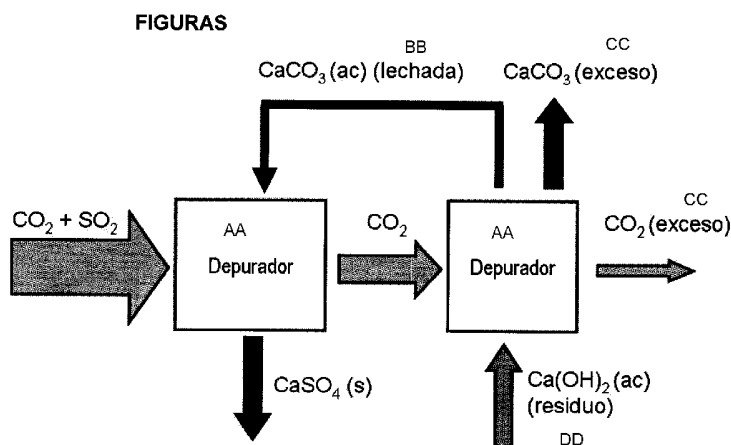


Figura 1

AA... Purifier
BB... Slurry
CC... excess
DD... residue

alcalinotérreo en un depurador-reactor

(57) **Abstract:** The invention relates to a CO₂ y SO₂ capture method comprising the following steps consisting in: a) introducing an aqueous stream of a hydroxide of an alkali or alkaline-earth metal and another gas stream of CO₂ into a bubble column purifier/reactor, in order to form a carbonate of the alkali or alkaline-earth metal; b) introducing the carbonate of the alkali or alkaline-earth metal into a bubble column purifier/reactor, into which a stream of a gas mixture of CO₂ and SO₂ is introduced in order to form sulphite of an alkali or alkaline-earth metal and carbon dioxide; c) transforming the sulphite from step (b) into sulphate of said metal by means of oxidation with air; and d) re-circulating the unreacted CO₂ produced during step (b) by reacting the slurry with the SO₂, in the reactor from step (a).

(57) **Resumen:** La presente invención se refiere a un procedimiento de captura de CO₂ y SO₂ que comprende a) introducir una corriente acuosa de un hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo y otra gaseosa de CO₂ en un depurador-reactor tipo columna de burbujeo, para formar un carbonato del metal alcalino o alcalinotérreo; b) introducir el carbonato del metal alcalino o

[Continúa en la página siguiente]

WO 2012/152963 A1



ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

tipo columna de burbujeo, al cual se le introduce una corriente de una mezcla gaseosa de CO₂ y SO₂ para formar sulfito de un metal alcalino o alcalinotérreo y dióxido de carbono; c) transformación del sulfito de la etapa b) en sulfato de ese metal mediante oxidación con aire; y d) recircular el CO₂ no reaccionado y producido en la etapa b) por la reacción de la lechada con el SO₂, en el reactor de la etapa a).

PROCEDIMIENTO DE CAPTURA DE CO₂ y SO₂

La presente invención se refiere a un procedimiento para la utilización del producto del secuestro mineral de dióxido de carbono. El procedimiento que se presenta comprende el uso del producto del secuestro mineral de CO₂, para la fijación de SO₂. En concreto, los distintos procesos que se presentan se basan en la reutilización tanto de residuos industriales como del uso y revalorización de los productos obtenidos del secuestro de CO₂. El objetivo de este nuevo procedimiento es la reducción de las emisiones tanto de CO₂ como de SO₂, gases de efecto invernadero.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Una de las tecnologías más prometedoras en la captura y almacenamiento del dióxido de carbono (CO₂) es la relacionada con la fijación de dicho gas en forma de carbonatos inorgánicos insolubles. Esa fijación se consigue mediante una reacción química, conocida como carbonatación mineral o secuestro mineral. La utilización de minerales ricos en calcio procedentes de residuos industriales o residuos sólidos urbanos, *Journal of Hazardous Materials B128*, 73-79 (2006), es una estrategia que se viene planteando para aumentar la viabilidad tecnológica y económica del secuestro mineral de CO₂. Por ejemplo, se han planteado técnicas de reutilización de los residuos ricos en hidróxido cálcico procedentes de la industria del papel (*Journal of Hazardous Materials* 161, 1347-1354 (2009)) o de la industria de producción del acetileno (*Chemical Engineering Journal* 166, 132-137 (2011)). Estas líneas de trabajo han sido estudiadas (*Lackner et al., 2nd U.S.-China Symposium on CO2 Emissions Control Science & Technology May 28-30, 2008*) a nivel teórico, quién por ejemplo compara las tecnologías de las energías renovables (aerogeneradores y placas fotovoltaicas) con una tecnología conjunta de plantas de generación de energía basadas en combustibles fósiles junto con sumideros de CO₂. El problema principal que tiene esta técnica de secuestro mineral de CO₂ es la

gran cantidad de calcita que se genera, dadas las gigantescas emisiones de CO₂ que hay actualmente.

Otros autores en estudios de investigación básica plantean el uso de cal proveniente de calcita mineral para separar mezclas de gases de la industria (US7618606B2). Se han desarrollado estrategias para la captura temporal del CO₂ mediante fijación mineral y su regeneración mediante ciclos de calcinación y carbonatación (*Energy Fuel* 2006; 21:163–70), considerando métodos para regenerar y reactivar el sorbente (*Chemical Engineering Journal* 2010; Volume 156, Issue 2, Pages 388-394), la cal. Se han propuesto estas rutas para separar el CO₂ de una mezcla de gases para su secuestro geológico (*Progress in Energy and Combustion Science* 2010; Volume 36, Issue 2, Pages 260-279).

Por otro lado, la tecnología y el proceso actual para la disminución del SO₂ en las corrientes gaseosas de combustión se basan en el contacto entre el gas y una suspensión acuosa de calcita mineral. Esta suspensión acuosa se obtiene mediante el triturado de calcita proveniente de minas y la posterior adición de agua para la creación de una lechada de calcita. Este proceso necesita de la explotación de minas con el consecuente daño paisajístico, las emisiones de CO₂ por el gran consumo energético debido a la extracción (en 1 hora 5-11Kg CO₂), trituración (en 1 hora 174-412Kg CO₂) y transporte del mineral (en 1 hora 50-118Kg CO₂); actualmente hay estudios que buscan ciclos de calcinaciones y carbonataciones para reactivar la calcita en su proceso de captura del SO₂ (*Energy Fuel* 2008; Volume 87, Issue 13-14, Pages 2923-2931), también hay patentes que preparan calcita mineral con unas determinadas propiedades físicas, gran superficie y alta densidad de poros que la hacen muy reactiva frente al SO₂ (US5779464 (A))

En una de las posibilidades utilizadas actualmente, esta lechada se lleva a un depurador húmedo (EP1958682A1 y JP61167432A) donde se bombea desde el fondo del depurador hacia unos pulverizadores en la parte superior. Allí se atomiza y se pone en contacto a contracorriente con el SO₂, que es absorbido

en forma de CaSO_3 . Este sulfato cálcico vuelve a caer al fondo del depurador donde se burbujea aire para conseguir la oxidación de CaSO_3 a CaSO_4 para su retiro del proceso (*Fuel 1995; Volume 74, Issue 7, Pages 1018-1023*).

Otra posibilidad que se usa actualmente utiliza un depurador semiseco. La diferencia con el húmedo se basa en el bombeo de la lechada, que se realiza con la cantidad de agua necesaria para la evaporación total en la pulverización. La absorción del SO_2 tiene lugar mientras la lechada se evapora produciéndose así el producto seco, CaSO_4 .

Estas dos posibilidades tienen el inconveniente de que al capturar solo el SO_2 , la calcita usada genera CO_2 que es emitido a la atmosfera.

La eliminación del SO_2 de los gases mediante depuradores ha dado lugar a nuevos estudios y/o patentes buscando formas de regenerar el sorbente que captura el SO_2 . Esta regeneración se basa principalmente en añadir un reactivo a los productos generados en la captura del SO_2 para obtener el sorbente inicial y otros productos secundarios. Así en *JP2000051649A* se utiliza $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para la captura del SO_2 . Posteriormente añade una sal de calcio en sosa cáustica para regenerar el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y formar también yeso y una sal de sodio. Otro proceso que se propone en *US7247284B1* se basa en la captura del SO_2 con sosa cáustica, para luego añadir al Na_2SO_4 formado, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, regenerándose así la sosa cáustica y precipitando yeso.

Estos procesos se aplican a la reducción solo del SO_2 siendo sus principales aspectos negativos esto y la alta cantidad de yeso o incluso otros productos como sales de sodio que se generan (*Fuel 1995; Volume 74, Issue 7, Pages 1018-1023*), que afectan al entorno acuático por estar en forma de salmuera. Envirotch Corporation (*US3873532 (A)*) propone la absorción primero del SO_2 con una disolución de sosa cáustica para luego añadirle cal, regenerando así la sosa original.

Para la reducción conjunta de CO₂ y SO₂, en US5958353A se propone la absorción de CO₂ y/o SO₂ con una disolución básica para posteriormente añadirle una sal soluble de calcio y así fijar el CO₂ y/o SO₂ como CaCO₃ y CaSO₃ respectivamente y de forma conjunta, partiendo en todo momento de sorbentes puros comerciales.

Por lo tanto es necesario el desarrollar un procedimiento de captura del CO₂ y SO₂ que evite todos los problemas anteriormente enunciados.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de captura del CO₂ y SO₂ que soluciona todos los inconvenientes mostrados en el estado de la técnica, puesto que:

- Plantea una solución al uso de la calcita generada por el secuestro mineral de CO₂ para la captura del SO₂.
- No utiliza ciclos de calcinación y carbonatación, sino que propone la fijación definitiva de los gases de efecto invernadero, usando siempre sorbente nuevo procedente de residuos de otras industrias y la reacción de uno de los gases, dando un subproducto que ayuda a eliminar el otro gas.
- No hay explotación minera, ni trituración, ni transporte de mineral, lo que supone un ahorro en emisiones de CO₂. Tampoco hay ciclos de reactivación de sorbente ya que éste sería siempre producido nuevo a partir de la captura del otro gas. Las propiedades físicas de la propia calcita generada debido a la naturaleza del residuo del que procede harían innecesario una previa preparación para obtener una gran

superficie específica reactiva, pequeño tamaño de partícula y alta densidad de poros.

- El CO₂ producido es también secuestrado evitando su emisión a la atmosfera.
- El yeso no es un producto final sino que es usado en el proceso para regenerar un reactivo, Ca(OH)₂, y otro subproducto con salida comercial (Na₂SO₄) que no se produce en grandes cantidades como el yeso, y la ventaja principal de reducir tanto SO₂ como CO₂.
- La captura de CO₂ y SO₂ se da en fases distintas por lo que los productos no salen mezclados siendo esto una ventaja para su comercialización; tampoco se hace uso de sales solubles ya sean preparadas previamente o por explotación minera, sino que todas las sales o disoluciones usadas son residuos.

Por lo tanto en la presente invención se desarrolla un procedimiento para la utilización del producto del secuestro mineral de dióxido de carbono. El procedimiento que se presenta comprende el uso del producto del secuestro mineral de CO₂, calcita, para la fijación de SO₂. En concreto, los distintos procesos que se presentan se basan en la reutilización tanto de residuos industriales como del uso y revalorización de los productos obtenidos del secuestro de CO₂. El objetivo de este nuevo procedimiento es la reducción de las emisiones tanto de CO₂ como de SO₂, gases de efecto invernadero. Este ciclo completo producirá otras especies que podrán ser usadas para generar el reactivo inicial o que podrán ser revalorizarlas y comercializadas.

Por lo tanto la presente invención comprende un procedimiento de captura de CO₂ y SO₂ que comprende las siguientes etapas:

- a) introducir una corriente acuosa de un hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo y otra gaseosa de dióxido de carbono en un depurador- reactor

tipo columna de burbujeo, donde el burbujeo del CO₂ en la corriente acuosa forma un carbonato del metal alcalino o alcalinotérreo;

b) introducir el carbonato del metal alcalino o alcalinotérreo procedente de la etapa a) en un depurador-reactor tipo columna de burbujeo al cual se le introduce una corriente de una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y dióxido de azufre para formar sulfito de un metal alcalino o alcalinotérreo y dióxido de carbono;

c) transformación del sulfito del metal alcalino o alcalinotérreo de la etapa b) en sulfato de ese metal mediante oxidación con aire; y

d) recircular el dióxido de carbono no reaccionado y producido en la etapa b) por la reacción de la lechada con el dióxido de azufre, en el reactor de la etapa a).

Según una realización preferida, el hidróxido del metal alcalino o alcalinotérreo procede de la industria de producción de acetileno, de la industria de ablandamiento de aguas y/o de la industria papelera.

Según otra realización preferida el hidróxido es de metales alcalinotérreos, preferiblemente de calcio.

Según otra realización preferida, tras la etapa d) se lleva a cabo una etapa adicional e) en la cual se hace reaccionar sulfato de metal alcalino procedente de cualquier industria como residuo, el sulfato procedente de la etapa c) con una disolución de sosa cáustica proveniente de la industria láctica, olivarera, de la industria de producción de aluminio por tratamiento de bauxita o de subproducto de cloro a partir de agua salada, y así de esta manera se obtiene el hidróxido del metal alcalino o alcalinotérreo y una disolución de sulfato sódico.

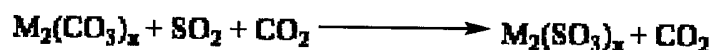
Según otra realización preferida el hidróxido procedente de la etapa e) se mezcla con el hidróxido de la etapa a) para ser introducidos en el reactor de la etapa a)

En líneas generales el proceso seguiría el siguiente esquema de reacciones:

Etapa a):



Etapa b):



Etapa c):



Etapa e):



donde:

- M es un metal alcalino o alcalinotérreo.
- x es un numero entero seleccionado entre 1 ó 2, dependiendo de si M es un metal alcalino o alcalinotérreo.

Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Esquema del proceso-inención que involucra la reutilización de residuos ricos en portlandita y disminución de emisiones de CO₂ y SO₂.

Figura 2. Esquema de la ampliación del proceso-inención, con la implicación de la sosa cáustica.

EJEMPLOS

Ejemplo 1:

La planta generadora de electricidad "UPT Almería" en Carboneras, emitió según el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino en el año 2008: 5.000.000Tm CO₂ y 15.300 Tm SO₂. Basando los cálculos a la cantidad necesaria de residuo necesaria para la captura total del SO₂, harían falta 23.906 Tm/año de CaCO₃ para la total captura del SO₂.

En una materialización de la invención y según la figura 1, mediante una red de abastecimiento de la suspensión-residuo de diferentes industrias generadoras (industria acetileno, ablandamiento de aguas, papelera, etc.) se obtienen 65.000 Tm/año con un 30% en masa de portlandita y trazas de otros minerales. Esta suspensión-residuo es introducida directamente en el depurador donde se capturan mediante carbonatación inducida 11.594 Tm/año CO₂, generándose 26.351 t/año de CaCO₃ y 4.743 Tm/año de H₂O. El producto del secuestro mineral de CO₂ es una suspensión acuosa de carbonato cálcico, la cual tiene un 34.5% en peso de calcita. De la totalidad de la lechada solo se deriva al depurador de SO₂ la cantidad de 23.906 Tm/año de CaCO₃ que hacen falta para la fijación total del SO₂ sobrando 2.445 Tm/año de CaCO₃ y generándose 32.512 t/año de yeso.

Con estos números al cabo del año se reducirían un 100% las emisiones de la planta de SO₂ y un 0.02% las emisiones directas de la planta de CO₂. De forma indirecta, gracias a la producción in situ de calcita mediante la carbonatación de residuos ricos en calcio, las emisiones de CO₂ y los costes derivados de la extracción minera, del transporte y de la preparación de la lechada estimadas en aproximadamente 229-540 Kg CO₂ por hora de trabajo en mina, serían inexistentes. También se elimina la emisión de CO₂ debido a la sola captura del SO₂ con calcita (10.518 t/año CO₂). Desde otro punto de vista, esta materialización de la invención supone la utilización de parte del CO₂ emitido a la atmósfera como reactivo para la obtención de otro de los materiales necesarios en la planta de generación de electricidad, la calcita.

Ejemplo 2:

La empresa TIOXIDE ubicada en Huelva generó en 2008 según el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino unas cantidades de emisiones iguales a:

132.000Tm CO₂, 404 Tm SO₂ y 38.400 Tm de residuos ricos en yeso. En una materialización de la presente invención, según figura 2, se hace uso de la totalidad de su sulfato cálcico para su uso en la reacción con la sosa cáustica y generar portlandita. En este caso se utilizan también 22.560 Tm/año NaOH. Esta reacción daría lugar a 20.868 Tm/año de Ca(OH)₂ y 40.044 Tm/año de Na₂SO₄. Gracias a esta portlandita generada se capturarían 12.408 Tm/año de CO₂ produciendo 28.200 Tm/año de calcita, de las cuales 23.906 Tm de esta calcita se reciclarían para fijar la totalidad del SO₂ emitido, según lo expuesto en el ejemplo anterior.

Finalmente el balance total de productos del proceso serían: 857 Tm/año de yeso, 4.294 Tm/año de calcita y 40.044 Tm/año de Sulfato de sodio. Y para las emisiones de cada año: un 10% menos de CO₂ y un 100% menos de SO₂.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de captura de CO₂ y SO₂ que consta de las siguientes etapas:

a) introducir una corriente acuosa de un hidróxido de calcio y otra gaseosa de dióxido de carbono en un depurador-reactor tipo columna de burbujeo, para formar carbonato de calcio;

b) introducir el carbonato de calcio procedente de la etapa a) en un depurador-reactor tipo columna de burbujeo, al cual se le introduce una corriente de una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y dióxido de azufre para formar sulfito de calcio y dióxido de carbono;

c) transformación del sulfito de calcio de la etapa b) en sulfato de ese metal mediante oxidación con aire; y

d) recircular el dióxido de carbono no reaccionado y producido en la etapa b) por la reacción de la lechada con el dióxido de azufre, en el reactor de la etapa a).

caracterizado porque se lleva a cabo una etapa adicional e) en la cual se hace reaccionar sulfato de metal alcalino procedente de cualquier industria como residuo y/o el sulfato procedente de la etapa c) con una disolución de sosa cáustica, para obtener el hidróxido de calcio y una disolución de sulfato de sodio.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la sosa cáustica proviene de la industria láctica, olivarera, de la industria de producción de aluminio por tratamiento de bauxita o de subproducto de cloro a partir de agua salada.

3. El procedimiento según reivindicaciones 1 y 2, donde el hidróxido procedente de la etapa e) se mezcla con el hidróxido de la etapa a) para ser introducidos en el reactor de la etapa a).

4. El procedimiento según la reivindicación 3, donde el metal alcalinotérreo es calcio.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde tras la etapa d) se lleva a cabo una etapa adicional e) en la cual se hace reaccionar sulfato de metal alcalino procedente de cualquier industria como residuo y/o el sulfato procedente de la etapa c) con una disolución de sosa cáustica, para obtener el hidróxido del metal alcalino o alcalinotérreo y una disolución de sulfato sódico.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, donde la sosa cáustica proviene de la industria láctica, olivarera, de la industria de producción de aluminio por tratamiento de bauxita o de subproducto de cloro a partir de agua salada.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, donde el hidróxido procedente de la etapa e) se mezcla con el hidróxido de la etapa a) para ser introducidos en el reactor de la etapa a).

FIGURAS

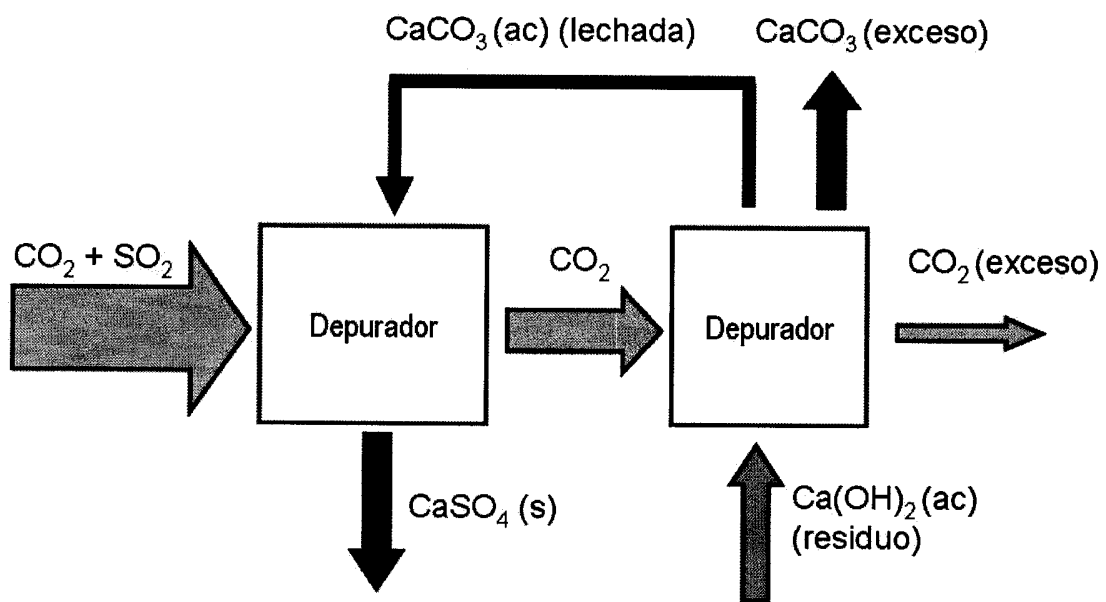


Figura 1

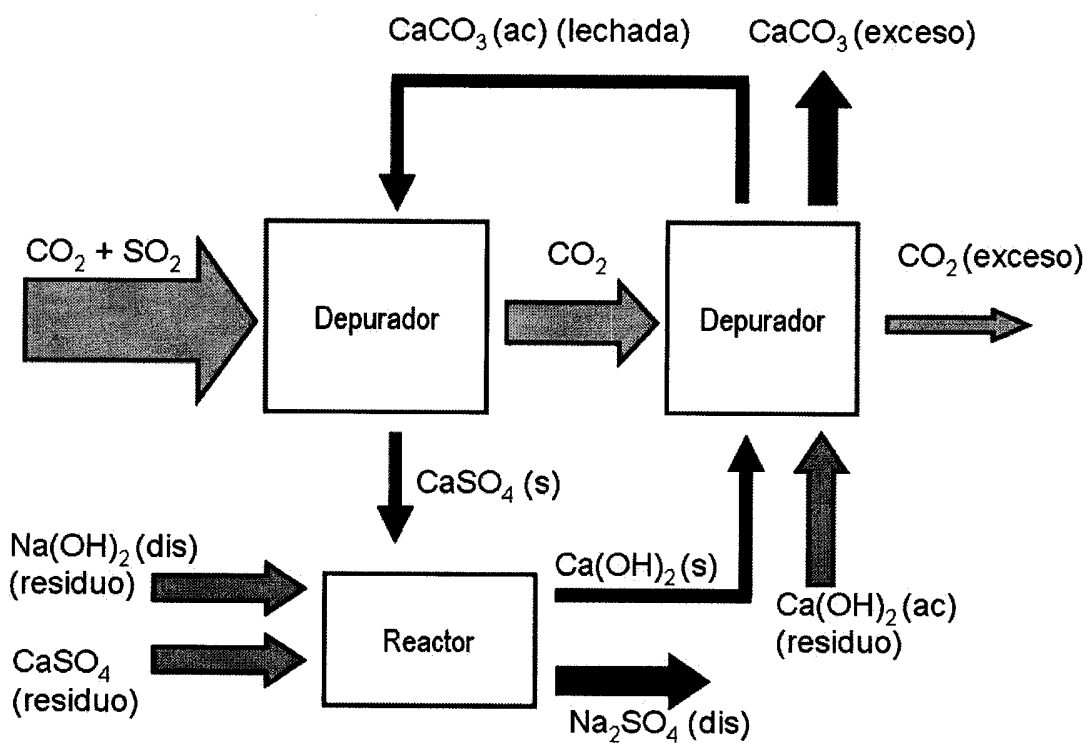


Figura 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/000131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010254873 A1 (DINSMORE) 07/10/2010, pages 1 and 2	1-7
A	WO 9956868 A1 (THE OHIO STATE UNIVERSITY) 11/11/1999, page 12, lin.16 a page 13, lin.18	1-7
A	EP 2070578 A1 (UNIVERSITE JOSEPH FOURIER) 17/06/2009, pages 1 a 3, example 4	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
20/08/2012

Date of mailing of the international search report
(30/08/2012)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. Ojanguren Fernández

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3498468

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/000131

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2010254873 A	07.10.2010	NONE	
-----	-----	-----	-----
WO9956868 A	11.11.1999	CA2331984 A EP1089814 A EP19990921793 US6309996 B	11.11.1999 11.04.2001 06.05.1999 30.10.2001
-----	-----	-----	-----
EP2070578 A	17.06.2009	EP20070123303 WO2009077358 A	14.12.2007 25.06.2009
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/000131

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/34 (2006.01)

B01D53/50 (2006.01)

B01D53/62 (2006.01)

B01D53/78 (2006.01)

B01D53/96 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/000131

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

B01D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	US 2010254873 A1 (DINSMORE) 07/10/2010, páginas 1 y 2	1-7
A	WO 9956868 A1 (THE OHIO STATE UNIVERSITY) 11/11/1999, página 12, lin.16 a página 13, lin.18	1-7
A	EP 2070578 A1 (UNIVERSITE JOSEPH FOURIER) 17/06/2009, páginas 1 a 3, ejemplo 4	1-7

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
20/08/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
30 de agosto de 2012 (30/08/2012)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Ojanguren Fernández

Nº de teléfono 91 3498468

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2012/000131

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2010254873 A	07.10.2010	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
WO9956868 A	11.11.1999	CA2331984 A	11.11.1999
		EP1089814 A	11.04.2001
		EP19990921793	06.05.1999
		US6309996 B	30.10.2001
-----	-----	-----	-----
EP2070578 A	17.06.2009	EP20070123303	14.12.2007
		WO2009077358 A	25.06.2009
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

B01D53/34 (2006.01)

B01D53/50 (2006.01)

B01D53/62 (2006.01)

B01D53/78 (2006.01)

B01D53/96 (2006.01)