



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 094 089**

⑫ Número de solicitud: 9401160

⑬ Int. Cl.⁶: C01B 17/60

//B01D 53/30

(B01D 157:00

B01D 173:10)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **26.05.94**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.97**

Fecha de concesión: **29.10.97**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.97**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.12.97

⑲ Titular/es: **Universidad de Alicante**
Ctra. San Vicente del Raspeig, s/n
03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, ES

⑳ Inventor/es: **Muñoz Guillena, María José;**
Salinas Martínez de Lecea, Concepción y
Linares Solano, Angel

㉑ Agente: **Ungría Goiburu, Bernardo**

㉒ Título: **Adsorbente para la retención de SO₂ en fase gaseosa a baja temperatura, procedimiento para su preparación y aplicaciones.**

㉓ Resumen:

Adsorbente para la retención de SO₂ en fase gaseosa a baja temperatura, procedimiento para su preparación y aplicaciones.

El adsorbente está constituido por un óxido de calcio dispersado sobre carbón activo de una superficie específica de unos 600 m²/g aproximadamente, siendo el contenido de Ca de 0,5 a 30%.

El procedimiento comprende un primer tratamiento del carbón activo con una disolución de una sal de calcio, por intercambio iónico o impregnación, seguido de un segundo tratamiento térmico de transformación de la sal de calcio en su óxido soportado sobre carbón activo por calentamiento en horno eléctrico a 673-1200° K durante 2 a 45 minutos.

El adsorbente tiene importantes aplicaciones medioambientales por su capacidad de retención de SO₂ en fase gaseosa procedente de cualquier fuente emisora.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 094 089 B1

DESCRIPCION

Adsorbente para la retención de SO₂ en fase gaseosa a baja temperatura, procedimiento para su preparación y aplicaciones.

Campo técnico de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo de las diferentes técnicas destinadas a la eliminación de gases contaminantes procedentes de la industria y, en especial, derivados de los procesos de combustión, en los que se produce SO₂ y NO_x, responsables de importantes problemas medioambientales y de salud humana.

De modo más específico, la presente invención proporciona un adsorbente con gran capacidad de captación de SO₂ a baja temperatura, en un efluente gaseoso procedente de una instalación industrial.

Estado de la técnica anterior a la invención

La incertidumbre que existe con respecto a la disponibilidad de petróleo y la problemática nuclear han sido, y son, algunos factores determinantes para que la combustión de carbón no haya dejado nunca de ser considerada como una fuente de energía. Sin embargo, la composición de algunos carbones y las condiciones de operación de algunos combustores provocan, durante su utilización, la aparición de gases contaminantes tales como SO₂ y NO_x, además de partículas y elementos metálicos en cantidades de trazas ["Acidic Deposition-Materials and Health Effects", P - Harter, IEA Coal Research, Londres (Gran Bretaña), 1986; "Acidic Deposition-Ecological Effects on Soils and Forests", P. Harter, IEA Coal Research, Londres (Gran Bretaña), 1989; "Acidic Deposition-Ecological Effects on Surface Waters", P. Harter, IEA Coal Research, Londres (Gran Bretaña), 1989; "The Problem of Sulphur", Reviews in Coal Science, IEA Coal Research, Ed. Butterworths, Londres (Gran Bretaña), 1989]. Las elevadas emisiones a la atmósfera de estos gases, responsables de la formación de la lluvia ácida y de otros problemas, plantean una de las cuestiones medioambientales más graves con la que se enfrentan la mayoría de los países industrializados.

El 82% de las emisiones de SO₂ (90-113 Tm/a) procede de la combustión de materias primas que contienen azufre ["The Problem of Sulphur", Reviews in Coal Science, IEA Coal Research, Ed. Butterworths, Londres (Gran Bretaña), 1989]. Destacan por su importancia:

- . la combustión del carbón y derivados del petróleo (p.e. en centrales térmicas),
- . emisiones por pérdidas en procesos industriales (p.e. tostación de piritas en la fabricación de ácido sulfúrico), y
- . las emisiones relacionadas con el transporte.

Antes de repasar las diferentes tecnologías disponibles para la eliminación de SO₂, comentaremos brevemente la problemática asociada a las emisiones de este contaminante: efectos negativos en la salud humana, deterioro de los materiales, lluvia ácida, visibilidad, e incluso cambios climatológicos ["The Problem of Sulphur", Reviews in Coal Science, IEA Coal Research, Ed. Butterworths, Londres (Gran Bretaña), 1989].

Las emisiones de SO₂ sufren una serie de

reacciones atmosféricas, que lo transforman en oxoácidos y oxosales de azufre (ácido sulfúrico, iones sulfatos, etc). El transporte, la transformación y deposición de estos diferentes compuestos de azufre, así como el efecto negativo de cada uno de ellos es difícil de determinar ya que forman una cadena compleja. No obstante, la vida del SO₂ (antes de que sea transformado en sulfato) es relativamente corta (de unos 150 Km). Su efecto medioambiental repercute directamente en zonas próximas a su emisión, lo que origina que más del 90% del azufre en la atmósfera de estas zonas industriales esté causado por las emisiones de SO₂, de las cuales el 60% proviene de la combustión del carbón. Este hecho es importante ya que debemos tener en cuenta, por un lado, que se prevé que para el año 2000 el consumo de carbón se duplique ["Steam coal prospects to 2000", IEA, Paris (France), OECD, 1978; "Coal-Bridge to the Future", C.L. Wilson, Cambridge, MA (EE.UU), 1980] (o triplice) y, por otro, las consecuencias negativas del SO₂, que más adelante comentaremos. Todo ello justifica que las investigaciones tendientes a reducir las emisiones de SO₂ deban continuarse, así como que las leyes que regulan sus emisiones deben ser cada vez más restrictivas. En el caso de España, el Real Decreto 646/1991 (22 Abril 1.990) sobre polución causada por partículas, SO₂ y NO_x incluye emisiones standards en línea con las directrices de la CE (88/609/CEE) ["Emission standards handbook", H.N. Soud, IEA Coal Research, Londres (Gran Bretaña), 1991.].

La velocidad de oxidación del SO₂ en la atmósfera (formación de aerosoles de sulfato) depende de factores atmosféricos tales como temperatura, luz, presencia de partículas metálicas, etc. El efecto negativo del SO₂ y de los aerosoles de sulfato procedentes de él pueden ser diferentes entre sí, pero en todos los casos son muy negativos. Así, el SO₂ y los aerosoles originan, mediante reacciones pulmonares, enfermedades del sistema respiratorio (asma, bronquitis, etc.) ["Air quality criteria for particulate matter and sulfur oxides", Environmental Protection Agency, EE.UU., 1982.]. La pérdida de visibilidad, importante en zonas industrializadas, es debida más a los aerosoles que al propio SO₂ [J. Trijonis, Atmospheric Environment, 16, 2431 (1982)]. El deterioro de todo tipo de materiales metálicos (férreos y no) y de materiales de la construcción (monumentos, edificios, etc.) ha sido asociado al SO₂ y tiene, por ello, una relación muy directa con la zona donde se está emitiendo.

Todo lo comentado, ha dado lugar al desarrollo de una amplia tecnología para el control de las emisiones de SO₂ ["The Problem of Sulphur", Reviews in Coal Science, IEA, Coal Research, Ed. Butterworths, Londres (Gran Bretaña), 1989.] y al establecimiento anual de normativas que regulen los límites de emisión ["Emission standards handbook", H.N. Soud, IEA Coal Research, Londres (Gran Bretaña), 1991.].

Por todo lo dicho anteriormente, la reducción de los niveles de emisión de SO₂ es un objetivo prioritario una vez que las modificaciones en el diseño de los combustores no permitan reducir más los niveles de SO₂. Aunque, como se ha in-

dicado, existe una amplia tecnología descrita en la bibliografía, patentada y llevada a gran escala para controlar las emisiones de SO₂, es necesario desarrollar nuevos métodos de reducción de los niveles de SO₂ que superen las dificultades actuales, que no encarezcan los procesos de combustión y que se adecuen a cada tipo de fuente emisora.

Antes de pasar a describir los antecedentes más directamente relacionados con este trabajo, se comentarán brevemente los métodos más utilizados en la actualidad para reducir las emisiones de SO₂ procedentes de la combustión del carbón:

. *Antes de la combustión.* La eliminación de SO₂ previa a la combustión puede conseguirse mediante la utilización de carbones con bajo contenido en azufre y/o mediante tratamiento previo del carbón para reducir su contenido. En el primer caso, la utilización de carbones con contenidos en azufre bajos que no superen los niveles de SO₂ tolerados al ser quemados, presenta el gran problema de que son muy pocas las reservas que existen de este tipo de carbones y además, se encuentran geográficamente muy localizadas. En cuanto a los pretratamientos del carbón para reducir el contenido en azufre destacan los métodos físicos, químicos y microbiológicos. En cuanto a los inconvenientes que presentan estos métodos, los primeros no eliminan el azufre pirítico y los segundos no están todavía comercializados [“The Problem of Sulphur”, Reviews in Coal Science, IEA Coal Research, Ed. Butterworths, Londres (Gran Bretaña), 1989; “Processing and Utilization of High-Sulfur Coals III”, (Eds. R. Markuszewski y T.D. Wheelock), Elsevier, Amsterdam (Holanda), vol. 16 de la serie Coal Science and Technology, 1990; “Physical Cleaning of Coal”, (Ed. Y.A. Liu), Marcel Dekker, Nueva York (EE.UU), p. 133 -254, 1982; “Chemical Desulphurisation of Coal”, G.F. Morrison, IEA Coal Research, Londres (Gran Bretaña), 1981; C.A. Eligwe, Fuel, 67, 451 (1988).]

. *Durante la combustión.* La eliminación de SO₂ durante la combustión se lleva a cabo básicamente mediante la adición de adsorbentes basados en calcio (caliza y/o dolomía) en los combustores. Se trata de uno de los métodos más ampliamente usados y, en el caso de combustores de lecho fluidizado, se conseguirán reducciones de SO₂ muy importantes cuando la tecnología pueda ser ya aplicada en grandes centrales térmicas [“The Problem of Sulphur”, Reviews in Coal Science, IEA Coal Research, Ed. Butterworths, Londres (Gran Bretaña), 1989; “Processing and Utilization of High-Sulfur Coals III”, (Eds. R. Markuszewski y T.D. Wheelock), Elsevier, Amsterdam (Holanda), vol. 16 de la serie Coal Science and Technology, 1990; “Control of Sulphur Oxides from Coal Combustion”, G.F. Morrison, IEA Coal Research, Londres (Gran Bretaña), 1982]. El gran inconveniente que presenta esta alternativa está en las grandes cantidades de residuo sólido (CaSO₄ mezclado con las cenizas del carbón) que se generan.

. *Después de la combustión.* Existen más de 50 procesos en diferentes etapas de desarrollo y aplicación comercial que tratan de eliminar el SO₂ de corrientes gaseosas procedentes de grandes instalaciones industriales [“Flue gas desulphuriza-

tion systems: design and operating considerations”, Final-Report, Bechtel Corp., San Francisco, CA (EE.UU), 1977.]. En estos procesos, conocidos como FGD (flue gas desulphurization), la eliminación de SO₂ se lleva a cabo mediante el tratamiento de los gases de salida de la combustión de combustibles fósiles. El conjunto de los procesos FGD se pueden dividir según se trate de procesos realizados vía húmeda o vía seca (Wet FGD y Dry FGD). El primero, por vía húmeda, se puede subdividir según sea o no regenerable el adsorbente, mientras que el segundo incluye aquellos métodos en los cuales el producto de la reacción es sólido: inyección seca, secado en spray y adsorción por carbón activo. Actualmente los procesos FGD son los que, en general, han mostrado ser los más eficaces, permitiendo reducciones altas de SO₂ (>90%) [“The Problem of Sulphur”, Reviews in Coal Science; IEA Coal Research, Ed. Butterworths, Londres (Gran Bretaña), 1989.].

Por su relación con la presente patente nos centraremos un poco en los procesos FGD de vía seca, especialmente en aquéllos que tanto el producto de la reacción como el adsorbente son sólidos. Los procesos FGD por vía seca se pueden llevar a cabo de tres formas diferentes:

a) Inyección seca. consiste en inyectar un adsorbente seco en la corriente gaseosa para que adsorba el SO₂. El adsorbente y el SO₂ retenido se colectan en los filtros, sin que se pueda recuperar el adsorbente.

b) Secado en spray. Una suspensión acuosa del adsorbente (en pequeñas gotitas) es inyectado a la salida de los gases; la temperatura, a la salida de los gases, causa que la disolución se evapore. El adsorbente con el SO₂ retenido puede o no, según los casos, ser recuperable.

c) Adsorción en seco. Consiste en retener el SO₂ mediante un proceso de adsorción en un lecho adsorbente. Se suele usar adsorbentes catalíticos (como en el proceso de oxidación catalítica, Cat-Ox), carbones activos y óxidos metálicos soportados [“The Problem of Sulphur”, Reviews in Coal Science; IEA Coal Research, Ed. Butterworths, Londres (Gran Bretaña), 1989.].

La eliminación de SO₂ por un proceso de adsorción en seco con carbones activos es el método más utilizado en EE.UU., Japón y Alemania [“The Problem of Sulphur”, Reviews in Coal Science; IEA Coal Research, Ed. Butterworths, Londres (Gran Bretaña), 1989.]. La adsorción se ha de realizar a temperatura de 393-423K y la generación del carbón activo se ha de hacer mediante tratamiento térmico a 923 K, lo que produce una parcial gasificación del carbón activo al actuar como reductor y transformar el SO₃ a SO₂. Este método, inicialmente desarrollado por la Bergbau-Forschung GmbH (Alemania) [H. Jüntgen y col. en Chemistry and Physics of Carbon, (Ed. P.A. Thrower); Marcel Dekker, Nueva York (EE.UU.), Vol. 22, p. 173-185, 1989.], ha sido posteriormente ensayado en grandes plantas pilotos de demostración (20-30 Mw) a finales de los años 70 y principios de los 80.

La eliminación de SO₂ con óxidos soportados en adsorbentes es, de todos los métodos anteriormente comentados, el que más relación tiene con la presente patente. No obstante, las diferencias,

tanto en los componentes usados (óxido y adsorbente) como en el fundamento por el cual se recuperará el SO_2 retenido, son muy diferentes. Se han usado óxido de cobre, manganeso, hierro y cobalto [B.J. van der Linde y col. en *The Control of Sulphur and Other Gaseous Emissions*, Salford (Gran Bretaña), IChemE Symposium Series, No. 57, E1-E13, 1979]. En este mismo sentido Shell está desarrollando un adsorbente de cobre soportado en alúmina. La retención se lleva a cabo a 673 K y la recuperación del adsorbente requiere el uso de hidrógeno para reducir el CuSO_4 a cobre. En los años 1970-1980 se realizaron ensayos en planta piloto [F.M. Nooy y col. en *Proceedings of the Second NO_x Control Technology Seminar*, Denver, CO (EE.UU.), pp. 23/1-23/13, 1978.].

El solicitante ha llevado a cabo una amplia búsqueda de patentes, tanto nacionales como internacionales, que revela la inexistencia de invenciones relacionadas y comparables a la que aquí se presenta.

Descripción detallada de la invención

La presente invención, en principio aplicable a cualquier fuente emisora de SO_2 , propone una nueva vía de aumentar los rendimientos de retención de SO_2 . Se utiliza un adsorbente basado en calcio para tratar, a temperaturas relativamente bajas, corrientes gaseosas emitidas por las grandes instalaciones industriales. Como se ha indicado, la eliminación de SO_2 durante la etapa de combustión se viene realizando a temperaturas elevadas mediante la adición de calizas, mientras que la eliminación de SO_2 de los gases puede utilizar carbones activos, que han mostrado su eficacia a temperaturas bajas y permiten una posterior recuperación del SO_2 transformándolo a ácido sulfúrico, y con óxidos metálicos soportados en adsorbentes. Esta invención está basada en los resultados obtenidos en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, en el que se ha llevado a cabo un estudio detallado sobre los fundamentos y los mecanismos de las reacciones involucradas en la retención de SO_2 por calizas. A diferencia de la mayoría de los muchos trabajos realizados sobre estos temas, que se ciñen a resultados de retención obtenidos a temperaturas elevadas (para conseguir el mayor rendimiento posible del proceso), en ese trabajo se ha abarcado una zona de temperaturas muy amplia que va desde los 303 K hasta los 1273 K. Los ensayos se han realizado usando indistintamente corrientes de SO_2/He y $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$. Los resultados obtenidos, relacionados con esta invención, revelan los siguientes aspectos:

. Incluso en presencia de O_2 por debajo de 773 K la especie formada es CaSO_3 , según se recoge en la Figura 1. En ella se ha representado la variación de la conversión de equilibrio con la temperatura durante experimentos de reacción isoterma en termobalanza entre el CaO y la mezcla de reacción, SO_2/He en un caso y $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$ en el otro. La práctica coincidencia entre ambas curvas en la zona de temperaturas representada, junto con los resultados de Difracción de Rayos-X de estas muestras, indica que el proceso de retención de SO_2 por CaO (calizas) se inicia, incluso cuando el O_2 está presente, por la formación de CaSO_3 .

. Existe una correlación lineal entre el grado de retención de SO_2 y/o SO_2/O_2 y la dispersión del CaO determinada mediante el método de quimisorción de CO_2 a 573 K [A. Linares y col., *J. Catal*, 125, 401 (1990).], como se recoge en la Figura 2.

La invención que aquí se presenta para la reducción de las emisiones de SO_2 de corrientes gaseosas, está fundamentalmente basada en dos conclusiones extraídas del estudio realizado en el Departamento de Química Inorgánica de Universidad Alicante:

i) La retención de SO_2 a 573 K aumenta con la dispersión del CaO , y

ii) A 573 K la especie de Ca-S formada es CaSO_3 , incluso en presencia de O_2 .

Así, la idea básica de esta patente es la utilización de CaO con un elevado grado de dispersión como adsorbente de SO_2 , a temperatura baja, con vistas a formar sulfito cálcico (no sulfato cálcico). El sulfito cálcico se puede descomponer fácilmente, permitiendo la recuperación del adsorbente y la concentración de SO_2 , que posteriormente será transformado en ácido sulfúrico o en azufre. Para conseguir una gran dispersión, y por tanto una gran capacidad de retención de SO_2 , se puede utilizar cualquier soporte adecuado del CaO .

El adsorbente que se propone en la presente invención para la eliminación (a baja temperatura, 573 K), de SO_2 procedente, en un principio, de cualquier instalación emisora, posee dos componentes básicos no utilizados simultánea y combinadamente con anterioridad para este fin: CaO y carbón activo. Se trata de un carbón activo cargado con CaO . El carbón activo usado en esta invención es un carbón activo comercial con una superficie específica de $600 \text{ m}^2/\text{g}$. En cuanto al calcio, éste es introducido a partir de una sal de calcio, normalmente, el acetato cálcico comercial mediante intercambio iónico y/o impregnación, obteniéndose carbones activos con un contenido en calcio variado, desde el 0,5 hasta el 30%.

Los adsorbentes preparados de este modo son sometidos a un tratamiento térmico para obtener el CaO , especie de calcio activa frente al SO_2 , y ya están listos para retener dicho gas. La temperatura de este tratamiento depende del precursor de CaO usado. En cualquier caso, dicha temperatura oscilará entre unos 673°K y 1200°K . La presente invención propone la realización de los ensayos de retención de SO_2 a baja temperatura (573 K).

Las principales ventajas de la invención que aquí se presenta frente a la retención de SO_2 a temperatura elevada ($1073\text{-}1273 \text{ K}$) y otros métodos convencionales son las siguientes:

. El proceso de obtención del adsorbente es relativamente sencillo y no muy costoso, ni por los productos (el carbón activo podría ser obtenido a partir de materias primas tales como carbones minerales ya que, para esta aplicación, su contenido en materia mineral no es importante), ni por el método de preparación.

. La retención de SO_2 se realiza a una temperatura fácilmente alcanzable en los gases de salida (573 K), lo que evita el problema de la formación de CaSO_4 y, por tanto, el inconveniente típico

de la retención de SO_2 a temperatura elevada ya que este compuesto presenta una gran estabilidad térmica.

La combinación del CaO y carbón activo permite aumentar notablemente la capacidad de retención del SO_2 ya que coexisten dos procesos de retención: la retención de SO_2 debida al aumento de dispersión del CaO (tanto mayor cuanto mayor sea la dispersión) y la retención de SO_2 "extra" relacionada con la presencia del carbón y debida a la formación de CaSO_3 másico, lo que supone: a) un aumento en la retención de SO_2 por parte del CaO (en presencia del carbón) con respecto al que se tiene cuando el carbón no está presente (en ausencia de carbón el CaSO_3 formado a 573 K es superficial), y b) el poder trabajar a temperaturas de retención superiores a las usadas en los procesos de adsorción con carbones activos.

El sistema se regenera fácilmente puesto que el CaSO_3 formado bajo estas condiciones, incluso en presencia de O_2 , descompone con facilidad, alrededor de unos 673°K. Este hecho supone, una recuperación del SO_2 . La no utilización de hidrógeno como sucede en otros métodos (para recuperar el adsorbente al reducir a temperaturas elevadas el sulfato cálcico obtenido en algunos procesos [J.C. Montagna y col. en American Institute of Chemical Engineers, Symposium Series, No. 74, 203-211, 1978.] o para reducir el sulfato de cobre soportado en alúmina y recuperar el cobre ["The Problem of Sulphur", Reviews in Coal Science; IEA Coal Research, Ed. Butterworths, Londres (Gran Bretaña), 1989.]) constituye una ventaja importante de esta invención.

Durante los sucesivos ciclos de retención - recuperación del SO_2 no se produce una pérdida importante de actividad del adsorbente y la gasificación del carbón activo no tiene que ocurrir necesariamente como sucede en el caso de que la retención de SO_2 se realice mediante un proceso de adsorción en carbones activos. En este último caso, el carbón activo actúa de reductor del SO_3 a SO_2 y por tanto, se gasifica al ser tratado a temperatura de 908 K.

Breve descripción de las figuras

Figura 1.- Es una representación gráfica de la variación de la conversión en función de la temperatura en SO_2 y $\text{SO}_2\text{-O}_2$. En ordenadas se representa la relación mol SO_2 /mol CaO y, en abscisas, la temperatura en K.

Figura 2.- Es una representación gráfica de la variación de la conversión a 573 K con la dispersión del CaO . En ordenadas se representa la relación mol SO_2 /Mol CaO y en abscisas la relación mol CaO_s /mol CaO .

Figura 3.- Es una representación gráfica del experimento de regenerabilidad del adsorbente CaO /carbón que se describe más adelante en el apartado (c) del Ejemplo.

Modos de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente Ejemplo, el cual no debe considerarse en modo alguno como restrictivo del alcance de la presente invención.

Ejemplo

a) Preparación del adsorbente CaO /Carbón

Se colocan 7 g de carbón activo comercial de 600 m^2/g de superficie externa en contacto con 50 ml de una disolución 1.5 M de acetato cálcico en un matraz de vidrio cerrado que se mantuvo en agitación constante durante 4 h en un baño termostatzado a 335 K, tras lo cual se filtró y se lavó el carbón, secándose posteriormente en una estufa de vacío durante toda la noche. La carga de Ca obtenida en este caso fue de 3.2 % en peso. Otras formas de introducir el calcio, otros compuestos de calcio y otros contenidos de calcio, pueden ser usados (mayores contenidos en calcio aumentarán la capacidad de retención de SO_2).

b) Prueba de retención de SO_2

- Equipo experimental: los ensayos se han realizado en un analizador térmico simultáneo TG-ATD provisto de un sistema informático adecuado para recoger y analizar los experimentos.

- Composición de la mezcla reactiva: la mezcla que entra en la termobalanza posee una composición de 3000 ppm de SO_2 en He. El flujo utilizado es de 60 ml/min.

- Tratamiento realizado: a la muestra se le realiza un tratamiento térmico previo en un flujo de He de 60 ml/min hasta 1173 K (esta temperatura puede ser inferior dependiendo del precursor de CaO utilizado) a una velocidad de calentamiento de 20 K/min. Posteriormente se realiza una reacción a temperatura isoterma, 573 K, pasando la mezcla reactiva por la muestra. La retención de SO_2 conseguida a los 90 minutos de reacción fue de 88.6 moles de SO_2 por cada 100 moles de CaO .

c) Prueba de regenerabilidad del sistema CaO /Carbón

La figura 3 recoge un experimento de regenerabilidad realizado en termobalanza. Tras el tratamiento térmico previo en He de la muestra y la primera reacción isoterma en SO_2/He a 573 K durante 30 minutos, la muestra fue sometida a un segundo tratamiento térmico en He, descomponiendo el CaSO_3 (formado durante la reacción isoterma) a 673 K. A continuación se realizó una segunda reacción en la mezcla reactiva a 573 K durante 30 minutos. El análisis de estas dos reacciones isotermas reveló unas conversiones molares SO_2/CaO del 57 y 56 % para la primera y la segunda reacción, respectivamente (estudios de regeneración indican que se mantiene la capacidad de retención de SO_2 muy bien y que no hay prácticamente pérdida de carbón activo por gasificación).

REIVINDICACIONES

1. Adsorbente para la retención de SO_2 en fase gaseosa a baja temperatura, a base de óxido de calcio y carbón activo, **caracterizado** porque está constituido por un óxido de calcio dispersado sobre carbón activo de una superficie específica de unos $600 \text{ m}^2/\text{g}$ aproximadamente, siendo el contenido de Ca de 0.5 a un 30%.

2. Adsorbente para la retención de SO_2 en fase gaseosa a baja temperatura, a base de óxido de calcio y carbón activo, **caracterizado** porque está constituido por un óxido de calcio dispersado sobre carbón activo de una superficie específica de unos $600 \text{ m}^2/\text{g}$ aproximadamente, siendo el contenido de Ca de 1.5 a un 10%.

3. Procedimiento de obtención de un adsorbente para la retención de SO_2 definido en las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque comprende un primer tratamiento del carbón activo con una disolución de una sal de calcio, bien mediante intercambio iónico o por impregnación, seguido de un segundo tratamiento térmico de transformación de la sal de calcio en su óxido soportado por el carbón activo, mediante calentamiento en horno eléctrico a una temperatura entre 673K y 1200K y durante un período de tiempo comprendido entre 2 y 45 minutos.

4. Procedimiento de obtención de un adsorbente para la retención de SO_2 definido en las re-

vindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque comprende un primer tratamiento del carbón activo con una disolución de acetato de calcio, bien mediante intercambio iónico o por impregnación, seguido de un segundo tratamiento térmico de transformación del acetato de calcio en su óxido soportado por el carbón activo, mediante calentamiento en horno eléctrico a una temperatura entre 1000K y 1200K y durante un período de tiempo comprendido entre 2 y 45 minutos.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 4, **caracterizado** porque el primer tratamiento comprende poner en contacto el carbón activo con una superficie específica de $600 \text{ m}^2/\text{g}$ con una disolución de acetato cálcico, en un recipiente cerrado, con agitación constante, durante unas 4 horas en un baño termostatzado a 335 K.

6. Aplicación del adsorbente definido en las reivindicaciones 1 ó 2, para la retención de SO_2 en fase gaseosa a baja temperatura, procedente de cualquier fuente emisora del mismo.

7. Aplicación según la reivindicación 6, donde la fuente emisora de SO_2 son las corrientes gaseosas producidas por las grandes instalaciones industriales.

8. Aplicación según las reivindicaciones 6 y 7, donde la fuente emisora de SO_2 son las corrientes gaseosas producidas durante las etapas de combustión en la industria.

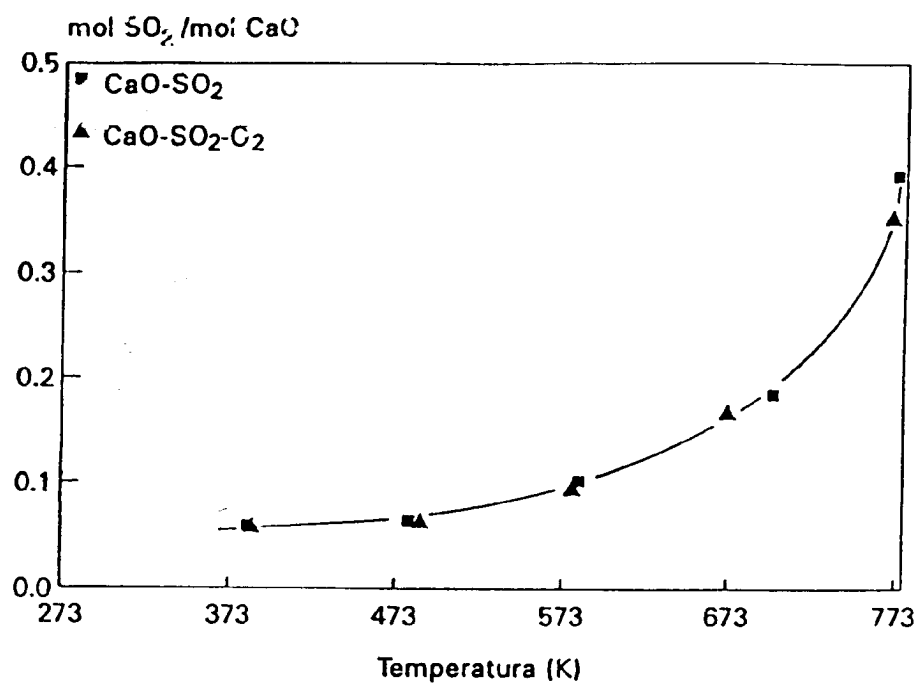


Figura 1.

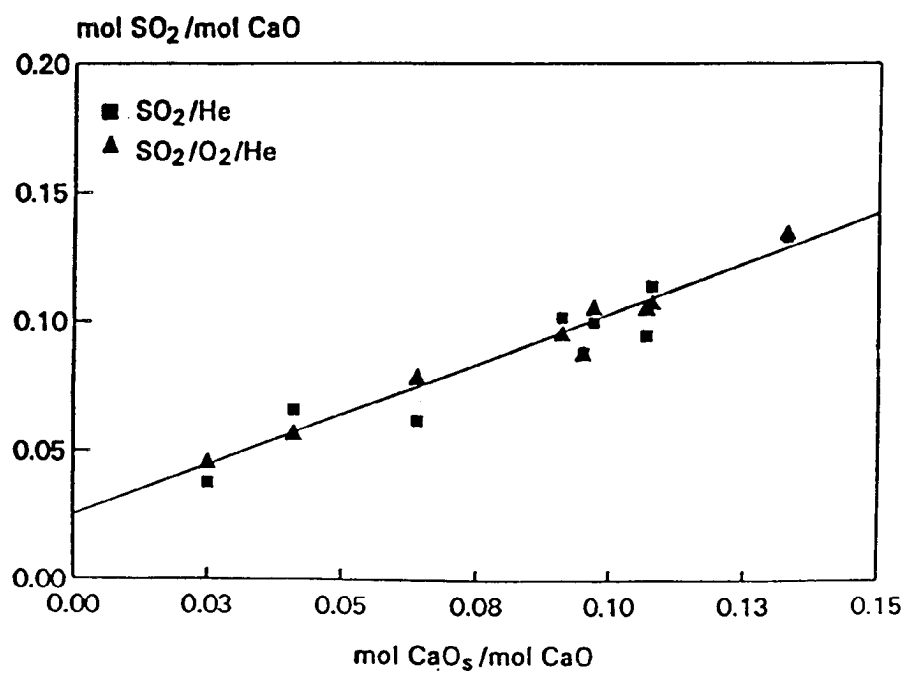


Figura 2.

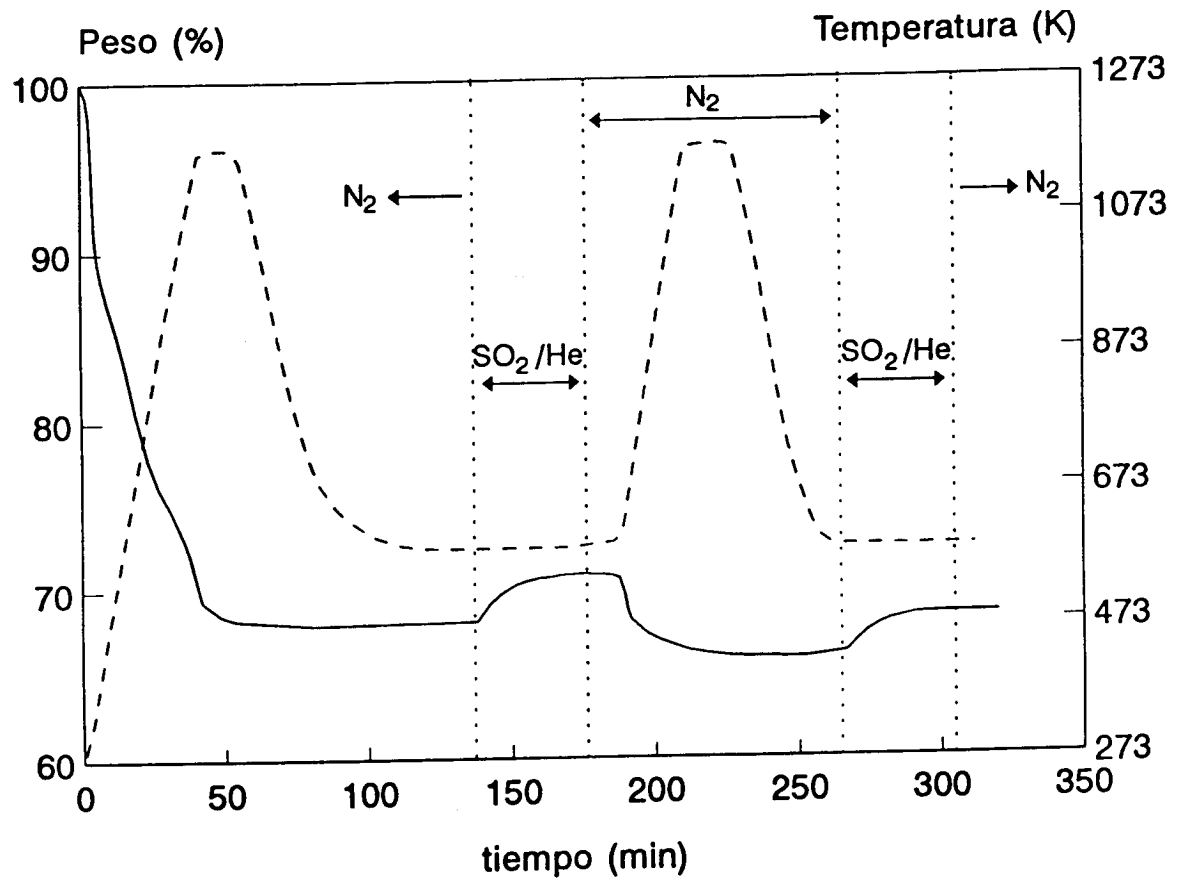


Figura 3.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 094 089
⑫ N.º solicitud: 9401160
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 26.05.94
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁶: C01B 17/60, B01D 53/50 // (B01D 157:00, 173:10)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	BASE DE DATOS WPIL en QUESTEL, semana 8934, Londres Derwent Publications Ltd., AN-89-244473, JP-1176449-A (MATSUSHITA ELEC IND KK) y BASE DE DATOS JAPIO * Resúmenes *	1,2,6,7,8
Y	EP-430920-A (MONSANTO COMPANY) 05.06.91 * Página 2, línea 41 *	1,2,6,7,8
Y	US-4226839-A (ONEILL et al.) 07.10.80 * Columna 1, líneas 18-22; columna 3, líneas 17-20; columna 4, líneas 6-12 *	1,2,6,7,8
A	ES-2005621-A (ADVANCED SEPARATION TECHNOLOGIES INCORPORATED) 16.03.89	

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 n.º:

Fecha de realización del informe
20.11.96

Examinador
S. González Peñalba

Página
1/1