

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 735**

21 Número de solicitud: 202330116

51 Int. Cl.:

B01D 39/20 (2006.01)

C04B 35/10 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

C04B 38/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

16.02.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.09.2024

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA (100.0%)
Campus de Arrosadia s/n (OTRI) Edificio del
Rectorado
31006 Pamplona (Navarra) ES

72 Inventor/es:

GIL BRAVO, Antonio y
TORREZ HERRERA, Jonathan Josué

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

54 Título: **Método de obtención de un precursor sólido para filtros cerámicos a partir de escorias de aluminio procedentes de los procesos de reciclaje y productos obtenidos**

57 Resumen:

La invención proporciona un método para la fabricación de un precursor sólido para filtros cerámicos a partir de escorias de aluminio procedentes de procesos de reciclaje del aluminio y precursor sólido obtenido, mediante la mezcla homogénea de glucosa y la escoria de aluminio en una relación glucosa/escoria en peso de 0,7 y 0,9 y posterior secado; y un método para la fabricación de un filtro cerámico, mediante la caramelización de un precursor sólido de glucosa y una escoria de aluminio en una relación glucosa/escoria en peso de 0,7 y 0,9, en un molde en presencia de un surfactante y agitación y su posterior calcinación, y filtro cerámico obtenido.

ES 2 978 735 A1

DESCRIPCIÓN

Método de obtención de un precursor sólido para filtros cerámicos a partir de escorias de aluminio procedentes de los procesos de reciclaje y productos obtenidos

5

Campo técnico de la invención

La presente invención se encuentra dentro del campo de la química industrial con aplicaciones en campos diversos como la gestión de residuos, fundición y metalurgia, construcción, entre
 10 otros. En concreto, se refiere a la obtención de un precursor sólido para filtros cerámicos y sus derivados, a partir de escorias de aluminio, por ejemplo, escorias salinas procedentes de los procesos de segunda fusión del aluminio.

Antecedentes de la invención

15

Recuperación de aluminio mediante fundición, producción y valorización de escorias salinas:

Durante los procesos de reciclaje de aluminio mediante fusión se producen escorias salinas por el empleo de sales fundentes que reducen la temperatura de fusión, previenen la oxidación del aluminio y separan las impurezas de la materia prima utilizada [1,2]. La composición de
 20 las escorias depende del material a fundir y de la composición de los fundentes, pero puede corresponder a: aluminio metal (3 – 9 %); óxidos diversos (20 – 50 %, Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , SiO_2 y MgO); fundentes (50 – 75 %, normalmente NaCl y KCl); y otros compuestos en menor proporción (NaI , Al_4C_3 , Al_2S_3 , Si_3P_4 , Na_2SO_4 , Na_2S y criolita, entre otros) [3-11]. Por su procedencia, composición y como consecuencia de los gases que se pueden generar al
 25 ponerse en contacto con la atmósfera las escorias salinas de aluminio están catalogadas como residuos peligrosos, código LER (Lista Europea de Residuos) 100308 [12]. Su gestión se debe llevar a cabo mediante depósito en vertederos controlados o en depósitos de seguridad, siendo necesario el control periódico de las emisiones gaseosas y de los lixiviados.

30 Varios procedimientos pueden utilizarse para valorizar este residuo. Un cribado inicial permite separar por tamaño partículas de aluminio metal del resto de residuo. Este residuo más fino puede ser tratado con agua para separar la fracción soluble de la insoluble. De esta forma se obtiene un nuevo residuo sólido con menor contenido en sales fundentes y una disolución salina de donde se pueden recuperar las sales fundentes. La heterogénea composición de
 35 este nuevo residuo limita las posibles aplicaciones y hace que en muchas ocasiones se opte por su gestión mediante vertido controlado, reduciéndose la cantidad de cloruros en el lixiviado

a través de sucesivas etapas de lavado. La fase principal detectada en estos residuos es el óxido de aluminio [13] lo que permite que pueda ser utilizado directamente como relleno inerte para la construcción, en la pavimentación de carreteras, como componente de morteros, como relleno inerte en materiales compuestos poliméricos, etc. Alternativamente se puede purificar la alúmina o extraer el aluminio contenido en el residuo con la idea de sintetizar materiales con un claro valor añadido, tales como alúmina con propiedades controladas, sales, óxidos e hidróxidos [14-16].

La extracción del aluminio es una vía que permite la valorización de este residuo peligroso y puede realizarse mediante tratamiento con disoluciones de ácidos o de bases y así, posteriormente, utilizarse en la síntesis de otros materiales. Por ejemplo, la escoria de aluminio tratada con H_2SO_4 permite recuperar un alto porcentaje de aluminio que puede ser utilizado en la síntesis de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [17]. Una vez calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$, los autores proponen que el material sintetizado puede utilizarse como adsorbente o soporte catalítico. En la patente de EE.UU. US6110434 [18], los autores tratan la fracción no metálica a varios pH para separar selectivamente alúmina y magnesita. A pH ácido se separa el aluminato de magnesio sin disolver por filtración. Si se aumenta el pH de la disolución entre 9,5 y 12 puede precipitar el óxido de magnesio, que a su vez se puede separar también por filtración. A medida que el pH del líquido remanente se aproxima a un valor de 7, precipita trihidrato de alúmina, obteniéndose como resultado un producto puro. En la misma línea, varios autores [19-21] han propuesto la extracción del aluminio mediante un tratamiento de lixiviación con ácido de la fracción no metálica a baja temperatura y sintetizan alúmina con un alto grado de pureza (99,28 %). El uso del sulfato de aluminio como un coagulante para el tratamiento de aguas residuales se ha incluido en las Patentes Españolas ES2176064 y ES2277556 [22,23] como aplicación de los materiales obtenidos. Mediante un procedimiento parecido al anteriormente descrito otros autores [24] proponen la lixiviación de un residuo con NaOH para extraer el aluminio como aluminato de sodio y precipitarlo en forma de hidróxido de aluminio. A continuación, el sólido se calcina para obtener un óxido que se utiliza para fabricar refractarios moldeables por mezcla con áridos y cemento de alúmina. El-Katatny y col. [25] y Jung y Mishra [26] describen un proceso en el que se recupera aluminio de la escoria por precipitación con hidróxido de aluminio. El polvo obtenido se activa a $600\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Con la misma idea, la síntesis de tamarugita, un sulfato de aluminio ($\text{NaAl}(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mediante la adición de disoluciones NaOH y H_2SO_4 a la escoria salina ha sido propuesta por Meshram y col. [27]. Al igual que el sulfato, esta sal puede ser empleada como coagulante. Con el objetivo de obtener un material refractario, Zhang y col. [28] sintetizan la espinela MgAlO_4 a partir de escorias de aluminio mediante la mezcla física con MgO, presión de 25 MPa y tratamiento

térmico entre 1100 y 1500 °C durante 3 h. Los autores estudian cómo aumenta la densidad del material obtenido por la adición de Eu_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 y CeO_2 . Los resultados obtenidos son explicados por la formación de óxidos del tipo YAlO_3 , $\text{Al}_2\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}$.

- 5 En la Patente Española ES2673587 B2 Gil y col. [29] proponen la utilización del catión del aluminio, Al^{3+} , extraído de escorias salinas en la síntesis de las llamadas arcillas aniónicas, compuestos tipo hidrotalcitas o hidróxidos metálicos mixtos de fórmula $[\text{Me(II)}_1 \cdot \text{xMe(III)}_x(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n}]\cdot\text{mH}_2\text{O}$ (donde M(II) es un catión divalente (Me^{2+}), M(III) es un catión trivalente (Me^{3+}), A es un anión de carga n, y es un número racional comprendido entre 0,2 y 4, que determina la densidad de carga en cada capa y la capacidad de intercambio iónico). Estos compuestos son hidróxidos dobles laminares que incorporan aniones y agua en el espacio laminar. El documento muestra la obtención de hidrotalcitas de cationes divalentes tales como Co^{2+} , Mg^{2+} y Ni^{2+} , a partir del aluminio catiónico (Al^{3+}) extraído de escorias salinas, mediante coprecipitación modificada en un único paso, lo que se consigue gracias a que el aluminio extraído de las escorias salinas se añade gota a gota y en caliente sobre una disolución que contiene tanto el agente precipitante como el catión metálico divalente y el anión interlaminar. Entre otras, el método tiene la ventaja de que no es necesario controlar el pH de la reacción.
- 20 En la Patente Española ES2803955 B2 Gil y col. [30] desarrollan un procedimiento de preparación de hexaaluminatos, aluminatos hexagonales con una estructura peculiar que les hace térmicamente estables hasta 1600 °C. La fórmula general de estos compuestos puede expresarse como $\text{AB}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$, donde A típicamente es un catión mono, di, o trivalente del grupo de los metales alcalinos, alcalino-térreos o los lantánidos (por ejemplo, Na, Ba, La, etc).
- 25 B representa un catión de un metal de transición (Mn, Fe, Co, Cu, Ni, etc), incluidos metales nobles (Ir, Ru, Pd, Rh, etc) que pueden sustituir parcial o completamente las posiciones del Al cristalográfico. Mediante el procedimiento de síntesis incluido en esta patente se obtienen hexaaluminatos de $\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$ a temperaturas de calcinación inferiores a las habituales (1200 frente a 1600 °C) y con una estructura cristalina perfectamente definida, así como propiedades
- 30 texturales que les proporcionan ventajas frente a los materiales obtenidos por los métodos tradicionales con reactivos comerciales y que los hacen adecuados como catalizadores específicos para reacciones que se producen a alta temperatura, como producción de gas de síntesis (CO/H_2) a partir de biogás (CO_2/CH_4).
- 35 En la solicitud de Patente P202130047 Gil y col. [31] proporcionan un nuevo procedimiento de preparación de arcillas pilareadas y sus derivados a partir del aluminio extraído de escorias

salinas procedentes del reciclaje del aluminio. Los autores indican que mediante ataque químico con disoluciones ácidas o básicas de estos residuos es posible extraer parte del aluminio que es utilizado directamente en la síntesis de arcillas intercaladas, que posteriormente generarán las arcillas pilareadas. El pH de estas disoluciones se puede rectificar con bases o ácidos para alcanzar el valor óptimo en el que se desarrolla el agente intercalante. Sobre estas disoluciones de intercalación se añade la arcilla que, una vez separada de la disolución, se calcina para obtener los sólidos pilareados. Los materiales así obtenidos presentan una estructura pilareada (espaciados basales de hasta 1,85 nm) y valores de superficies específicas (máximo de 284 m²/g) y volúmenes de poros (máximo de 0,210 cm³/g), que los hacen adecuados como adsorbentes.

No obstante, es posible la valorización de las escorias salinas sin necesidad de extraer el aluminio y directamente sintetizar materiales que puedan tener aplicaciones con interés medioambiental.

Materiales cerámicos y su síntesis:

Las espumas cerámicas son materiales porosos de baja densidad con alta resistencia específica, alta porosidad, baja conductividad térmica y permeabilidad controlada. Debido a estas propiedades, se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones, como aislantes térmicos a alta temperatura y acústicos, filtros de metal fundido, soportes de catalizadores, componentes estructurales livianos y como preformas para compuestos de polímero-cerámica y metal-cerámica [32,33]. Los métodos más utilizados para producir espumas cerámicas incluyen, por ejemplo, la replicación de espumas poliméricas, la formación de espuma y fraguado de suspensiones de polvo cerámico, utilización de plantillas de emulsión y termoespumado con sacarosa y glucosa fundida [34-42]. Asimismo, las alúminas son algunos de los materiales más comúnmente utilizados para fabricar espumas cerámicas debido a sus propiedades y disponibilidad [35,36,42]. Así, Li y col. [34] prepararon espumas de cordierita mediante termoespumación de dispersiones de polvo de alúmina, microsílíce y talco en glucosa anhidra fundida seguida de sinterización por reacción a 1400 °C. Las estructuras de espuma obtenidas mostraron una estructura prometedora para ser utilizada en la filtración de gases y como soporte catalítico. En otros trabajos presentados por Narasimman y col. [35,36] se prepararon espumas de carbono de baja densidad mediante termoespumado de sacarosa fundida usando nitrato de aluminio como agente de expansión para producir espumas orgánicas sólidas. Los autores indican que se generan burbujas de gas en la sacarosa fundida debido al vapor de agua y los gases NO_x producidos por la descomposición térmica del nitrato de aluminio. La mayor viscosidad de fusión se logra por la reticulación de los productos de

condensación de la sacarosa a través de la coordinación de los iones de aluminio con los grupos hidroxilo. El volumen de la espuma, el tiempo de formación de la espuma y el tiempo de fraguado dependen principalmente de las concentraciones de nitrato de aluminio.

- 5 En la misma línea, se han publicado algunos trabajos de investigación en los que se han empleado residuos como agente espumante para la generación de esponjas cerámicas. Algunos de los residuos utilizados han sido cenizas de carbón, cenizas volantes, escorias metalúrgicas, residuos de la construcción, entre otros [33,43]. Así, Guo y col. [44] discuten la síntesis de espumas cerámicas a partir de barro rojo y cenizas volantes con adición de
- 10 CaCO_3 como agente espumante. El objetivo del trabajo fue investigar la posibilidad de añadir barro rojo, un desecho de lixiviación alcalina generado en la producción de aluminio primario, como materia prima para la elaboración de espumas cerámicas. Los resultados mostraron que el uso del barro rojo afecta a las características y estructuras mineralógicas de las espumas cerámicas producidas. Por ejemplo, los investigadores obtuvieron espumas de
- 15 densidad aparente relativamente baja ($0,33 - 0,41 \text{ g/cm}^3$) utilizando una temperatura de sinterización baja ($760 - 840 \text{ }^\circ\text{C}$) cuando la proporción de barro rojo/cenizas volantes no supera la razón 40:60. También observaron que la reducción de la temperatura de sinterización limita la coalescencia y mejora significativamente la resistencia a la compresión de las espumas ($0,33 - 2,74 \text{ MPa}$). Zhang y col. [45] desarrollaron una espuma cerámica de
- 20 alta resistencia a partir de residuos municipales calcinados, cenizas volantes, lodos de decapado y cenizas de aluminio secundarias como materias primas sin agente espumante. Los autores evaluaron el efecto del contenido de las cenizas de aluminio y de la alcalinidad sobre la morfología de los poros, la porosidad, la capacidad de absorción de agua, la resistencia a la compresión y la densidad aparente de las espumas cerámicas concluyendo
- 25 que las cenizas de aluminio secundario pueden actuar como agente autoespumante. Espumas cerámicas autoespumantes se prepararon a partir del reciclado de cenizas volantes y barro rojo como materias primas por Jiang y col. [46]. Los autores analizaron la estructura de poros, las propiedades físicas y mecánicas de las espumas sinterizadas sometidas a diferentes procesos de sinterización, concluyendo que estas características dependen de la
- 30 combustión de los materiales orgánicos y/o la descomposición de los carbonatos presentes en los residuos. Así, la muestra sinterizada a $675 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min exhibió propiedades prometedoras (densidad aparente: 331 kg/m^3 , porosidad: 83,8 %, absorción de agua: 2,91 % y resistencia a la compresión: $1,96 \text{ MPa}$) para su aplicación en los campos de aislamiento, jardinería y construcciones ligeras. De manera parecida, los mismos autores evaluaron las
- 35 propiedades de espumas cerámicas obtenidas a partir de residuos de la construcción [47]. Rincón-Moreno y col. [48] obtienen espumas cerámicas altamente porosas mediante la

- agitación mecánica intensiva de suspensiones de vidrio reciclado y polvos de residuos inorgánicos (cenizas volantes y barros rojos) en disoluciones acuosas alcalinas (2,5 – 3 NaOH), seguida de sinterización de flujo viscoso a 800 – 1000 °C. Ewais y col. [49] estudiaron las propiedades físicas de las espumas cerámicas preparadas con 2,5 - 7,5 % en peso de polvo de AlN como agente espumante con residuos de vidrio y cal como materia prima. Los autores encontraron que la muestra con 2,5 % en peso de polvo de AlN alcanzó una resistencia a la compresión máxima de 2,48 MPa y una conductividad térmica de 0,103 W/mK una vez calcinada a 900 °C durante 30 min.
- 10 En las solicitudes de patente chinas CN102838280A [50] y CN108503336A [51] los autores desarrollan un método de fabricación de espumas cerámicas utilizando lodo rojo, paja y residuos de vidrio. El método propuesto se caracteriza por ser una técnica de preparación simple y realizarse a una temperatura de sinterización baja, lo que reduce el costo de producción de la espuma cerámica de espuma. Los mismos autores en otra solicitud de
- 15 patente china CN101289332A [52] presentan un método de producción de una espuma cerámica a baja temperatura utilizando escoria de residuos de construcción. El material obtenido presenta unas propiedades que le hacen idóneo como material de decoración y material aislante térmico.
- 20 En la solicitud de patente de Estados Unidos US4424280 [53] el autor presenta un método para preparar espumas cerámicas a partir de arcillas. El proceso de espumación lo realiza mediante la adición de cantidades controladas de un gas, como el aire, lo que permite reproducir espumas con propiedades físicas predeterminadas. El autor indica que es preferible secar la espuma en condiciones de temperatura heterogénea y en ausencia de
- 25 ventilación. Esta operación puede realizarse colocando la espuma bajo elementos calefactores a una temperatura comprendida entre 30 °C al principio y 100 °C al final del secado, impidiendo prácticamente cualquier ventilación en las proximidades de la espuma. Este proceso es principalmente ventajoso porque permite controlar las propiedades físicas de la espuma así obtenida. El autor indica que esta espuma se puede utilizar como absorbente
- 30 industrial, aislante acústico, cortafuegos, aislante térmico, etc. variando la densidad de la espuma.
- En la patente de India IN256252 [54] se presenta un método de síntesis de espumas cerámicas a partir de lodo rojo y residuos industriales que contienen óxidos de hierro y de
- 35 titanio. El método propuesto permite la homogeneización de residuos industriales de la industria de producción de aluminio, a saber, lodo rojo como agente reductor y espumante.

También se incluye aceite de baja densidad procedente de la industria del automóvil. La mezcla uniforme y altamente homogénea permite que la reacción de producción de la espuma se lleve a cabo a una temperatura en el rango de 1000 a 1300 °C.

- 5 En la Patente Española ES2827124 [55] los autores utilizan polvo de filtro residual de la industria del aluminio y cenizas de cáscara de arroz (como fuente de silicio) para la obtención de espumas rígidas geopoliméricas. Los dos subproductos industriales (polvo de aluminio y cáscara de arroz) son activados con una disolución alcalina que genera la emisión de H₂ y formación de una espuma. Esta espuma es la que le permite obtener rigidez a la estructura.
- 10 Los autores preparan materiales con razones de Si/Al comprendidas entre 4 y 7 obteniendo materiales con una superficie específica máxima de 24,32 m²/g y un volumen de poro de 0,032 cm³/g. El nombre de geopolímero es incluido en el material dado que se trata de un material aluminosilicato activado con una disolución alcalina.
- 15 Como conclusión global los autores indican que las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de estas esponjas las hacen ser materiales atractivos para ser utilizadas en diversas áreas, como tratamiento de aguas residuales y residuos sólidos, absorción y reducción de ruido, construcción, fundición de metales y como catalizadores de gases de combustión en automóviles y soportes catalíticos, etc.
- 20 Sin embargo, las soluciones actuales (uso directo como relleno inerte para usos diversos o la extracción de aluminio para la síntesis de óxidos de aluminio, espinelas, hexaaluminatos o hidróxidos dobles laminares), no contemplan ciertas alternativas para la producción de un precursor sólido para un filtro cerámico a partir de residuos de la industria de aluminio,
- 25 específicamente escorias salinas, de modo que aporten una solución para la revalorización de este tipo de materiales.

Referencias bibliográficas

1. G. Drossel, S. Friedrich, W. Huppatz, C. Kammer, W. Lehnert, O. Liesenberg, M. Paul, K. Schemme, Aluminum Handbook, Vol. 2. Forming, Casting, Surface Treatment, Tecycling and Ecology. Ed. Aluminum-Verlag Marketing and Kommunikation GMBH, (2003).
2. J.A.S. Tenorio, D.C.R. Espinosa, Effect of salt/oxide interaction on the process of aluminum recycling, Journal of Light Metals, 2, (2002), 89-93.
3. A. Gil, Management of the salt cake from secondary aluminium fusion processes, Industrial & Engineering Chemistry Research 44, 8852-8857 (2005).

4. W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Characterization and treatment of Australian salt cakes by aqueous leaching, *Minerals Engineering*, 20, 1376-1390 (2007).
5. W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Recovery of valuable materials from aluminium salt cakes, *International Journal of Mineral Processing*, 93, (2009), 1-5.
- 5 6. F.A. López, E. Sáinz, A. Formoso, I. Alfaro, The recovery of alumina from salt slags in aluminium remelting, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 33, (1994), 29-33.
7. D.A. Pereira, Barroso de Aguiar, F. Castro, M.F. Alemida, J.A. Labrincha, Mechanical behaviour of Portland cement mortars with incorporation of Al-containing salt slags, *Cement and Concrete Research*, 30, (2000), 1131-1138.
- 10 8. D.G. Graczyk, A.M. Essling, E.A. Huff, F.P. Smith, C.T. Snyder, Analytical chemistry of aluminium salt cake, in: *Light Metals: proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting, Warrendale, PA, 1997*, pp. 1135-1140.
9. Y. Xiao, M.A. Reuter, U. Boin, Aluminium recycling and environmental issues of salt slag treatment, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 40, (2005), 1861-1875.
- 15 10. M. Davies, P. Smith, W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Treatment of salt cakes by aqueous leaching and Bayer-type digestion, *Mineral Engineering* 21, (2008), 605-612.
11. X.-L. Huang, A. El Badawy, M. Arambewela, R. Ford, M. Barlaz, T. Tolaymat, Characterization of salt cake from secondary aluminum production, *Journal of Hazardous Materials*, 273, (2014), 192-199.
- 20 12. European Waste Catalogue and Hazardous Waste List, Environmental Protection Agency, Ireland, valid from 1 January 2002.
13. J.N. Hryn, E.J. Daniels, T.B. Gurganus, K.M. Tomaswick, Products from salt cake residue oxide, *Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineering Materials*, P.B. Queneau and R.D. Peterson, Eds. The Minerals, Metals & Materials Society, 905-916 (1995).
- 25 14. G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel. Process for converting dross residues to useful products. WO 91/09978 (1991).
15. C. Brisson, G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel, Process for using dross residues to produce refractory products. United States Patent: 5,132,246 (1992).
- 30 16. L. Parent, S. Tremblay. Process for converting waste aluminium dross residue into useful products. WO 94/12434 (1994).
17. B.R. Das, B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, Production of η -alumina from waste aluminium dross, *Minerals Engineering*, 20, (2007), 252-258.
- 35 18. J.W. Pickens, M.D. White, Recovery of products from non-metallic products derived from aluminium dross. US Patent 6,110,434 (2000).

19. E. David, J. Kopac, Aluminum recovery as a product with high added value using aluminium hazardous waste. *Journal of Hazardous Materials*, 261, (2013), 316-324.
20. M. Mahinroosta, A. Allahverdi, Enhanced alumina recovery from secondary aluminum dross for high purity nanostructured γ -alumina powder production: Kinetic study. *Journal of Environmental Management*, 212, (2018), 278-291.
21. M. Mahinroosta, A. Allahverdi, A promising green process for synthesis of high purity activated-alumina nanopowder from secondary aluminum dross. *Journal of Cleaner Production*, 179, (2018), 93-102.
22. C. Iranzo. Procedimiento de fabricación de sulfato de aluminio y sus derivados a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de las plantas de anodizado. Patente Española: 2.176.064 (2003)
23. C. Iranzo, N. López. Procedimiento de fabricación de sales básicas de aluminio y sus derivados a partir de residuos aluminosos y aplicaciones. Patente Española: 2.277.556 (2008).
24. H. Park, H. Lee, J. Kim, A processing for recycling of the domestic aluminum dross, *Global Symposium on Recycling, Waste Treatments and Clean technology*, Vol. II. REWAS, San Sebastian, Spain, p. 995.
25. E.A. El-Katatny, S.A. Halany, M.A. Mohamed, M.I. Zaki, Surface composition, charge and texture of active alumina powders recovered from aluminum dross tailings chemical waste, *Powder Technology*, 132, (2003), 137-144.
26. M. Jung, B. Mishra, Recovery of gibbsite from secondary aluminum production dust by caustic leaching, *Minerals Engineering*, 127, (2018), 122-124.
27. A. Meshram, A. Jain, D. Gautam, K.K. Singh, Synthesis and characterization of tamarugite from aluminium dross: Part I, *Journal of Environmental Management*, 232, (2019), 978-984.
28. Y. Zhang, Z. Guo, Z. Han, X. Xiao, Effect of rare earth oxides doping on MgAl_2O_4 spinel obtained by sintering of secondary aluminium dross. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, (2018), 2597-2603.
29. A. Gil Bravo, S.A. Korili, E. Arrieta Chango, Procedimiento de fabricación de arcillas aniónicas de aluminio y sus derivados a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje de aluminio. ES 2,673,587 (2018).
30. A. Gil Bravo, S.A. Korili, E.G. Fuentes Ordóñez, J.J. Torrez Herrera, Hexaaluminatos con propiedades texturales mejoradas, preparación de los mismos a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio y su uso. ES 2,803,955 (2021).

31. A. Gil Bravo, S.A. Korili, Y. Cardona Rodríguez, Arcillas pilareadas con propiedades texturales mejoradas, preparación de las mismas a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio y sus usos. Solicitud P202130047 (2021).
32. A. Kishimoto, M. Obata, H. Asaoka, H. Hayashi, Fabrication of alumina-based ceramic
5 foams utilizing superplasticity, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 41-45.
33. J. Zhang, B. Liu, S. Zhang, A review of glass ceramic foams prepared from solid wastes: Processing, heavy-metal solidification and valorization, applications. *Science of the Total Environment*, 781 (2021) 146727.
34. X. Li, Y. Li, R. Xiang, S. Li, Q. Zhou, H. Luo, Fabrication of ultra-high-porosity cordierite
10 foams by the thermo-foaming of powder dispersions in molten D-glucose anhydrous, *Journal of Material Research* 34 (2019) 1818–1825.
35. R. Narasimman, K. Prabhakaran, Preparation of low density carbon foams by foaming molten sucrose using an aluminium nitrate blowing agent, *Carbon* 50 (2012) 1999–2009.
36. S. Vijayan, R. Narasimman, C. Prudvi, K. Prabhakaran, Preparation of alumina foams by
15 the thermo-foaming of powder dispersions in molten sucrose, *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 425–433.
37. M. Pradhan, P. Bhargava, Defect and microstructural evolution during drying of soapnut-based alumina foams, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 3049-3057.
38. S. Dhara, P. Bhargava, A simple direct casting route to ceramic foams, *Journal of
20 American Ceramic Society*, 86 (2003) 1645-1650.
39. M. Pradhan, P. Bhargava, Effect of sucrose on fabrication of ceramic foams from aqueous slurries, *Journal of American Ceramic Society*, 88 (2005) 216-218.
40. K. Prabhakaran, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, R. Lal, A novel process for low-density alumina foams, *Journal of American Ceramics Society*, 88 (2005) 2600-2603.
- 25 41. P. Jana, V. Ganesan, Processing of low-density alumina foam, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 75-78.
42. K.K. Huang, Y. Li, S. Li, R. Xiang, Preparation and properties of alumina foams via thermally induced foaming of molten D-glucose monohydrate, *Journal of Porous Materials* 24 (2017) 121-128.
- 30 43. M. Zilli, S. Arcaro, F.R. Cesconeto, B.G. de Oliveira Maia, F.R. Pereira, A.P. Novaes de Oliveira, Production and Characterisation of Ceramic Foams from Industrial Solid Waste, *Chemical Engineering Transactions*, 43, (2015), 1783-1788.
44. Y. Guo, Y. Zhang, H. Huang, K. Meng, K. Hu, P. Hu, X. Wang, Z. Zhang, X. Meng, Novel glass ceramic foams materials based on red mud, *Ceramics International*, 40 (2014) 6677-
35 6683.

45. J. Zhang, B. Liu, S. Zhao, H. Shen, J. Liu, S. Zhang, Preparation and characterization of glass ceramic foams based on municipal solid waste incineration ashes using secondary aluminum ash as foaming agent, *Construction and Building Materials* 262 (2020) 120781.
46. C. Jiang, X. Zhang, D. Wang, L. Zhang, X. Cheng, Recycling fly ash and red mud to manufacture self-foaming ceramic foams, *Ceramics-Silikáty*, 64 (2020) 371-378.
47. C. Jiang, S. Huang, X. Zhang, X. Cheng, Tailoring pore structure and properties of waste-derived ceramic foams for lightweight construction, *RSC Advances*, 9 (2019) 36308.
48. A. Rincón Romero, D. Desideri, A.R. Boccaccini, E. Bernardo, Up-cycling of iron-rich inorganic waste in functional glass-ceramics, *Minerals*, 10 (2020) 959.
49. E.M.M. Ewais, M.A.A. Attia, A.A.M. El-Amir, A.M.H. Elshenway, T. Fend, Optimal conditions and significant factors for fabrication of soda lime glass foam from industrial waste using nano AlN. *Journal of Alloys Compounds*, 747 (2018) 408-415.
50. Method for preparing foam glass ceramics by utilizing red mud and waste glass. CN102838280A (2012).
51. A method of manufacturing foamed ceramic thermal insulation material using red mud. CN108503336A (2018).
52. Low-temperature ceramic foam material and production method thereof. CN101289332A (2008).
53. H.-B. Malric, Ceramic foams and process of preparing the same. US 4,424,280 (1984).
54. A. Avneesh, A.S. Sitaram, C. Navin, R. Narayanrao, Active foamed magnetic ceramic/metal composite substrate from redmud and process for the preparation thereof. IN256252 (2006).
55. D. Eliche Quesada, S. Ruiz Molina, L. Pérez Villarejo, E. Castro Galiano, P.J. Sánchez Soto, C. Gallardo López, Utilización de polvo de filtro residual de la industria del aluminio para la obtención de espumas rígidas geopoliméricas, material obtenido y usos del mismo. ES 2827124 (2022).

Patentes

- A. Avneesh, A.S. Sitaram, C. Navin, R. Narayanrao, Active foamed magnetic ceramic/metal composite substrate from redmud and process for the preparation thereof. IN256252 (2006).
- C. Brisson, G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel, Process for using dross residues to produce refractory products. United States Patent: 5,132,246 (1992).
- A. Gil Bravo, S.A. Korili, Modificación de escorias salinas de los procesos de segunda fusión del aluminio y uso como adsorbentes de los productos obtenidos. ES 2,350,435 (2011).

- A. Gil Bravo, S.A. Korili, E. Arrieta Chango, Procedimiento de fabricación de arcillas aniónicas de aluminio y sus derivados a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje de aluminio. ES 2,673,587 (2018).
- 5 A. Gil Bravo, S.A. Korili, E.G. Fuentes Ordóñez, J.J. Torrez Herrera, Hexaaluminatos con propiedades texturales mejoradas, preparación de los mismos a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio y su uso. ES 2,803,955 (2021).
- A. Gil Bravo, S.A. Korili, Y. Cardona Rodríguez, Arcillas pilareadas con propiedades texturales mejoradas, preparación de las mismas a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio y su uso. Solicitud P202130047 (2021).
- 10 G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel. Process for converting dross residues to useful products. WO 91/09978 (1991).
- A method of manufacturing foamed ceramic thermal insulation material using red mud. CN108503336A (2018).
- D. Eliche Quesada, S. Ruiz Molina, L. Pérez Villarejo, E. Castro Galiano, P.J. Sánchez Soto, 15 C. Gallardo López, Utilización de polvo de filtro residual de la industria del aluminio para la obtención de espumas rígidas geopoliméricas, material obtenido y usos del mismo. ES 2827124 (2022).
- C. Iranzo. Procedimiento de fabricación de sulfato de aluminio y sus derivados a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de las plantas de anodizado. Patente Española: 2.176.064 (2003)
- 20 C. Iranzo, N. López. Procedimiento de fabricación de sales básicas de aluminio y sus derivados a partir de residuos aluminosos y aplicaciones. Patente Española: 2.277.556 (2008).
- H.-B. Malric, Ceramic foams and process of preparing the same. US 4424280 (1984).
- 25 L. Parent, S. Tremblay. Process for converting waste aluminium dross residue into useful products. WO 94/12434 (1994).
- J.W. Pickens, M.D. White, Recovery of products from non-metallic products derived from aluminium dross. US Patent 6,110,434 (2000).
- Low-temperature ceramic foam material and production method thereof. CN101289332A 30 (2008).
- Method for preparing foam glass ceramics by utilizing red mud and waste glass. CN102838280A (2012).

Breve descripción de la invención

La presente invención describe un proceso de preparación de un precursor sólido para filtros cerámicos donde el aluminio que forma parte de su composición se obtiene a partir del aluminio extraído de una escoria de aluminio, preferiblemente de una escoria salina, por ejemplo, procedente de un proceso de segunda fusión de aluminio. De este modo, se logra una alternativa viable a los procesos conocidos para la obtención de un filtro cerámico.

Se denomina escorias de aluminio a los residuos o subproductos que se generan durante los procesos de fundición del aluminio y están formadas mayormente por fusiones homogéneas compuestas por óxidos de aluminio o metálicos, dependiendo de la materia prima de fundición. Las escorias salinas de aluminio se generan igualmente durante los procesos de fundición del aluminio, pero tienen una importante presencia de sales que se emplean, entre otras acciones, para evitar que se forme óxido de aluminio (Al_2O_3) al utilizar llama directa para alcanzar la temperatura de fusión del aluminio. En las primeras, el contenido en aluminio, expresado como Al_2O_3 , puede alcanzar el 70 %. En las segundas, debido a la presencia de una cantidad importante de sales, el contenido en aluminio puede ser del 30 % en peso.

A diferencia de otros procesos conocidos, el método propuesto puede partir directamente, es decir, con o sin tratamiento previo, de una escoria de aluminio que procede del reciclaje de la chatarra y subproductos de aluminio para dar lugar a un precursor sólido.

Así, en un primer aspecto de la invención, en el proceso de obtención de este precursor, la escoria de aluminio se mezcla con glucosa, preferiblemente D(+)-glucosa, según una razón en peso glucosa/escoria comprendida entre 0,7 y 0,9, preferiblemente 0,7 y 0,8; y un disolvente, como, por ejemplo, acetona;

Es decir, gracias a la incorporación de la glucosa como agente espumante, el método propuesto tiene la ventaja de poder ser empleado con cualquier escoria de aluminio que surja del reciclado del aluminio.

La suspensión glucosa/escoria/disolvente se homogeneiza, por ejemplo, mediante agitación durante un determinado tiempo, y posteriormente se seca para la obtención de un precursor sólido.

Por tanto, el método para la producción de un precursor sólido para un material cerámico a partir de escorias salinas comprende:

- a) poner en contacto la escoria de aluminio con la glucosa para formar una mezcla;
- 5 b) homogeneizar la mezcla en presencia de un disolvente;
- c) secar el polvo húmedo para la obtención del precursor sólido.

Como se ha indicado previamente, el presente método puede emplearse para diversas escorias de aluminio, tales como escorias salinas, independientemente de su estado inicial.

10 Opcionalmente, la escoria de aluminio puede presentar un tratamiento previo. Dicho tratamiento comprende un lavado en una disolución acuosa caliente entre 70 – 90 °C, preferentemente 80 °C y, a continuación, un lavado de la escoria con agua fría. Este lavado debe realizarse al menos tres veces, para asegurarse que esté libre de cloruros, separándose la escoria de la fase acuosa después de cada secuencia de lavado. Para realizar esta

15 separación se puede llevar a cabo una centrifugación, si bien también es aceptable emplear otros métodos, tales como filtración. Finalmente, se seca la escoria, por ejemplo, en estufa a una temperatura que puede ser de 60 °C, para su posterior mezcla con la glucosa.

Mediante este tratamiento previo, se reduce el contenido en sal ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) de la escoria y se

20 emiten gases como NH_3 , H_2S y CH_4 procedentes de la reacción de la escoria con el agua. De este modo, se evita que puedan emitirse durante la caramelización de la glucosa y puedan interferir en el resultado final del filtro.

Los precursores del filtro obtenidos según la presente invención presentan propiedades

25 estructurales que dependen de la relación glucosa/escoria. Gracias a la relación glucosa/escoria descrita en la presente invención, el precursor sólido obtenido presenta una estructura homogénea y resistente para ser manipulado y actuar como filtro soporte de otras especies adsorbentes. Si la relación es inferior a 0,7 no tiene la suficiente consistencia para ser utilizado como filtro y si es superior a 0,9 no se obtiene la estructura reticulada deseada.

30 En un segundo aspecto de la invención, un precursor sólido obtenido según el método descrito anteriormente puede ser tratado, adicionalmente, para la obtención de un filtro cerámico.

Así, el segundo aspecto de la presente invención se refiere a un método de preparación de

35 filtros cerámicos, a partir de un precursor sólido obtenido de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio.

Este método comprende las etapas de:

- d) colocar el precursor sólido obtenido a partir de escorias salinas en un molde;
- 5 e) caramelizar la glucosa en presencia de un surfactante, homogeneizando mediante agitación mecánica; y
- f) calcinar a una temperatura obteniendo un filtro cerámico.

De este modo, el precursor es sometido a un tratamiento térmico inicial a 170 – 200 °C, en presencia de un surfactante que permite una mejor ligazón entre la escoria y la glucosa como, por ejemplo, polietilenglicol monolaurato, y agitación mecánica, que produce un secado homogéneo del mismo, y posteriormente la mezcla homogénea caramelizada es sometida a un tratamiento térmico final, al que habitualmente se denomina calcinación, a temperatura comprendida entre 700 y 1200 °C que produce el filtro cerámico.

15 Las propiedades estructurales y mecánicas de este filtro cerámico obtenido según este proceso hacen que pueda ser utilizado como soporte de materiales que actúan como adsorbentes de gases con efecto invernadero.

20 Otro aspecto de la presente invención es el uso de los filtros cerámicos obtenidos por el método de la presente invención como adsorbentes de gases. Se prefiere el uso como adsorbentes, particularmente en procesos de separación que tienen lugar a temperaturas elevadas, para lo que el filtro debe presentar estabilidad térmica a alta temperatura lograda mediante tratamiento térmico del propio material. Una posible aplicación es utilizarlo como

25 soporte de materiales activos, por ejemplo, materiales porosos tipo MOF (acrónimo del inglés “*metal-organic framework*”, materiales porosos con una estructura metal-orgánico) que incrementa sensiblemente la capacidad de retención del CO₂. El proceso comprende, una vez obtenido el filtro cerámico según el procedimiento descrito anteriormente, incorporar la molécula de MOF.

30 La incorporación del material activo, por ejemplo, tipo MOF en el filtro cerámico puede ser mediante impregnación húmeda con una suspensión de MOF, pero también puede usarse otro método que permita la incorporación del MOF.

35 Transcurrido un tiempo de contacto del filtro cerámico con la suspensión de MOF, el filtro-MOF se lava y se seca a 120 °C.

Por tanto, la síntesis propuesta permite modificar la relación glucosa/escoria empleada, el medio dispersante y la naturaleza del surfactante, así como su relación surfactante/escoria con la idea de obtener precursor sólido y un material cerámico, ya sea para su aplicación como filtro o como soporte, con la estructura deseada y con las mejores propiedades mecánicas y estructurales.

Descripción de las figuras

Fig. 1: En esta figura se muestran los precursores del filtro obtenidos con una relación glucosa/escoria igual a 0,3 (a) e igual a 1,1 (b) tras el tratamiento térmico inicial a 60 °C. Se observa la diferencia de textura que impide la reticulación y su posterior uso como filtro cerámico.

Fig. 2: En esta figura se han incluido una serie de estructuras de filtros cerámicos sintetizados obtenidos según el procedimiento descrito empleando dos moldes: uno cónico de 4,2 cm de altura y entre 2,2 y 4,8 cm de diámetro interno, y otro cilíndrico de 6 cm de altura y de 5 cm diámetro interno. Estas dimensiones han permitido obtener filtros con dos geometrías. Las estructuras incluidas corresponden a varias relaciones glucosa/escoria.

Fig. 3: En esta figura se presentan varias imágenes de microscopía electrónica de barrido de un filtro cerámico en el que se le han incorporado partículas de MOF según el método de impregnación. A medida que se aumenta la imagen, pueden verse claramente las estructuras de dodecaedro rómbico truncado correspondientes a las partículas de MOF: El procedimiento seguido en la síntesis del MOF es el denominado como solvotermal.

Fig. 4: Los resultados de la capacidad de adsorción de CO₂ (mmol/g) en función de la presión (kPa) a 50 °C para los dos filtros-MOF cerámicos (MOF-1 y MOF-2) se incluyen en esta figura. Con objeto de poder comparar, se incluyen los resultados de adsorción de CO₂ de varios MOF comerciales (HKUST-1, MIL-53, Fe-BTC y ZIF-8) sin soportar. Se ha tenido en cuenta en la comparación la cantidad de MOF soportado.

Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención se refiere en la fabricación de un precursor sólido para filtros cerámicos a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio.

El precursor sólido obtenido según la presente invención presenta una estructura capaz de, una vez introducido un surfactante, formar los intersticios y permitir el crecimiento de la matriz sólida que da lugar a un filtro cerámico. Adicionalmente, la estructura de dichos filtros puede recibir otros materiales activos, actuando entonces como soporte de MOF siendo útiles como adsorbentes de gases.

El proceso de fabricación del precursor sólido comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla de la escoria de aluminio con glucosa;
- b) homogeneización en presencia de un disolvente y agitación; y
- c) secado del polvo húmedo para la obtención del precursor sólido.

El método según la presente invención permite emplear directamente un residuo procedente del reciclaje del aluminio, en concreto la escoria de aluminio, y preferiblemente, la escoria salina, por ejemplo, procedente de un proceso de segunda fusión de aluminio. Sin embargo, este procedimiento también puede aplicarse a los polvos retenidos en los filtros del tratamiento del efluente gaseoso que sale del horno de fusión, así como a las escorias tratadas para recuperar el aluminio metal presente en las mismas.

Por su parte, en una realización preferente, la glucosa es preferiblemente D(+)-glucosa.

A diferencia de otras soluciones en el estado de la técnica, el empleo de una cantidad de glucosa añadida en la mezcla permite el empleo de cualquier escoria de aluminio, independientemente se haya tratado o no previamente.

Además, la incorporación de la glucosa a la escoria de aluminio genera una espuma controlable visualmente que da lugar a la matriz sólida que forma el filtro cerámico. De aquí que esta relación glucosa/escoria en peso debe estar comprendida entre 0,7 y 0,9, preferiblemente entre 0,7 y 0,8.

Valores inferiores a este intervalo hacen que la estructura no sea homogénea por existir un exceso de escoria y no se obtenga un sólido de estructura compacta. Por su parte, valores superiores a dicho intervalo hacen también que la estructura no sea homogénea por contener un exceso de glucosa y la escoria no está presente en todo el material generado. Este efecto puede apreciarse en la **Figura 1**, donde se muestran los precursores del filtro obtenidos con

una relación glucosa/escoria igual a 0,3 (a) e igual a 1,1 (b) tras el tratamiento térmico inicial a 60 °C.

5 La homogeneización de glucosa y escoria se puede llevar a cabo mediante varios procedimientos como agitación mecánica, agitación manual, pero en este caso se prefiere el uso de un molino de bolas cerámicas que permite al mismo tiempo reducir el tamaño de las escorias salinas y tener un mejor contacto con la glucosa. Alternativamente se podrían moler/triturar previamente y homogeneizar después mediante la agitación que se indica. La etapa de molienda es recomendable cuando la escoria inicial no tiene un tamaño de grano
10 homogéneo, dado que al proceder del horno de fusión su distribución granulométrica puede ser muy diversa. El tiempo de agitación para la homogeneización de la mezcla es entre 0,5 - 8 h.

15 Para mejorar el contacto durante la homogeneización, se añade un disolvente, preferiblemente un alcohol o una cetona. En una realización preferente, el disolvente se encuentra en una relación, aproximadamente, 1:1 (volumen, cm³, disolvente:masa, g, mezcla de glucosa+escoria). En una realización aún más preferente, el disolvente empleado es acetona.

20 Por último, el polvo húmedo obtenido se seca a una temperatura entre 40 y 100 °C, preferiblemente en torno a 60 °C, de modo que se permita eliminar el disolvente restante, dando lugar a la obtención de el precursor sólido.

25 En una realización de la invención, la escoria de aluminio empleada para la obtención de un precursor sólido puede ser empleada directamente, es decir sin un tratamiento previo.

Alternativamente, en otra realización el proceso emplea una escoria salina tratada inicialmente. Dicho pretratamiento puede comprender un lavado con agua caliente, preferiblemente 80 °C, para disolver la sal que pueda contener y eliminar las emisiones de
30 gases que se pueden producir por poner en contacto la escoria con agua o un disolvente. Como resultado de este pretratamiento se reduce el contenido en sal (NaCl+KCl) de la escoria y se emiten gases como NH₃, H₂S y CH₄.

35 En un segundo aspecto de la invención, se describe la obtención de filtro cerámico a partir de un precursor sólido obtenido previamente.

La espumación y obtención del filtro cerámico se lleva a cabo en un proceso con etapas adicionales, de manera posterior a la formación del precursor sólido, que comprende:

- d) colocar el precursor sólido en un molde;
- e) caramelizar el sólido seco en presencia de un surfactante y agitación;
- 5 f) calcinar la mezcla caramelizada para la obtención de un filtro cerámico.

De este modo, el precursor sólido obtenido resultante de la mezcla glucosa/escoria se deposita en un molde cerámico, preferiblemente de alúmina, ocupando entre el 50 y el 90 % de su volumen, preferiblemente entre el 60 – 70 % del mismo para que en el proceso de
10 caramelización el sólido tenga espacio para su expansión.

A continuación, se calienta la mezcla en el molde, agitándose para su homogeneización, hasta que se alcanza una temperatura entre 170 y 200 °C, preferiblemente 180 °C, hasta la caramelización de la glucosa presente en el precursor sólido. Seguidamente, se adicionan
15 entre 1 y 5 cm³ de un surfactante, por gramo de mezcla glucosa/escoria introducido inicialmente, que puede ser etilenglicol, polietilenglicol, polietilenglicol monolaurato, preferiblemente polietilenglicol monolaurato, u otro con unas características de cadena carbonosa parecida. Se mezcla nuevamente y de manera que quede un material homogéneo, por ejemplo, mediante agitación mecánica.

20 En una realización preferente, la caramelización se lleva a cabo mediante un proceso secuencial. De este modo, inicialmente, se calienta la mezcla (e1) a una temperatura entre 160 – 200 °C, preferiblemente 180 – 190 °C, durante 5 – 10 min; con agitación mecánica hasta que se alcanza la caramelización de la glucosa. En este instante, se añade 2-3 cm³ de un
25 surfactante (e2), siguiendo la agitación mecánica para la incorporación de dicho surfactante en la mezcla de sólidos. Una vez enfriada la mezcla homogénea precursor/surfactante (e3), el molde con la mezcla se vuelve a calentar a 170 – 180 °C durante 30 – 60 min (e4) hasta la completa caramelización de la glucosa, donde se produce una hinchazón de la estructura de la mezcla.

30 A partir de aquí, el sólido se introduce en un horno y se incrementa la temperatura hasta un rango entre 700 y 1200 °C y un tiempo entre 1 a 8 h, calcinando la mezcla caramelizada de forma que se obtiene el filtro cerámico final. Preferiblemente, la calcinación de la mezcla se realiza a la mayor temperatura posible. La elevada temperatura de calcinación permite obtener
35 una estructura cerámica idónea para actuar como soporte de materiales activos en aplicaciones en las que se requiera una temperatura elevada.

Los filtros cerámicos sintetizados según la presente invención pueden ser utilizados como soportes de otras especies activas, tales como los materiales del tipo MOF, que permiten utilizar el conjunto en la adsorción de gases de efecto invernadero como el CO₂. La incorporación de otros materiales en la superficie del material cerámico hace que se modifique la superficie específica de estos filtros, haciéndolos adecuados para su uso como adsorbentes de gases.

Específicamente, se prefiere el uso como adsorbentes, particularmente en procesos de separación que tienen lugar a temperaturas elevadas, para lo que es necesario que el filtro presente estabilidad térmica a alta temperatura. Una posible aplicación es utilizarlo como soporte de materiales activos, por ejemplo, materiales porosos tipo MOF (acrónimo del inglés “*metal-organic framework*”, materiales porosos con una estructura metal-orgánico) que incrementa sensiblemente la capacidad de retención del CO₂. El proceso comprende, una vez obtenido el filtro cerámico según el procedimiento descrito anteriormente, incorporar la molécula de MOF.

La incorporación del material activo, preferiblemente del tipo MOF, en el filtro cerámico puede llevarse a cabo por múltiples procesos, siendo preferente el proceso mediante impregnación húmeda con una suspensión del material activo.

De este modo, se pueden señalar dos procesos para la incorporación de un material activo, por ejemplo del tipo MOF, en el filtro cerámico:

- 1) el filtro cerámico obtenido se introduce en una disolución, preferiblemente de metanol, que contiene el material activo (tipo MOF) a incorporar.

Este mismo procedimiento, y con objetivo de comparación, se ha seguido utilizando un MOF comercial (ZIF-8).

- 2) introducir el filtro cerámico inicialmente en un disolvente, preferentemente metanol, e ir adicionando secuencialmente los precursores del material activo. Para el caso del material tipo MOF, pueden emplearse Zn(NO₃)₂·6H₂O y 2-metilimidazol.

En ambas alternativas, transcurrido un tiempo de contacto del filtro cerámico con la suspensión de MOF, entre 0,5 y 4 h, preferiblemente 2 h, el filtro cerámico impregnado con la

disolución del material activo, o filtro-MOF para el caso específico del material del tipo MOF, se saca de la disolución y se lava repetidamente con el disolvente, preferiblemente metanol, utilizado en la impregnación y, finalmente se seca, preferiblemente a 120 °C durante 6 h.

- 5 La suspensión de MOF se podría sintetizar a partir de varios métodos como los que se describen a continuación:

La síntesis del MOF (MOF-1) con una estructura tipo ZIF-8 para lo cual los precursores de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2-metilimidazol se disuelven en metanol y se agitan durante 5 – 30 minutos hasta obtener una suspensión de color blanco. La suspensión se centrifuga a 1500 r.p.m. durante 15 minutos y el sólido blanco es lavado repetidamente, preferiblemente tres veces, con metanol, secándose el sólido a 40 °C.

Por otro lado, la disolución de MOF a impregnar se sintetiza previamente a partir de los precursores $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2-metilimidazol disueltos en metanol que se transfieren a un reactor autoclave de teflón que se calienta entre 120 y 160 °C, preferiblemente a 140 °C, durante 12 y 36 h, preferiblemente 24 h. Una vez enfriado, se centrifuga a 1500 r.p.m. durante 15 minutos para separar el sólido. El sólido blanco obtenido, y lavado 3 veces con metanol, se utiliza para la impregnación del filtro cerámico.

Alternativamente el MOF (MOF-2) se podría obtener mediante un procedimiento solvotermal en el que los precursores de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2-metilimidazol se disuelven en N,N-dimetilformamida y se transfieren a un reactor autoclave de teflón que se calienta a 240 °C. La suspensión se centrifuga y el sólido blanco es lavado repetidamente, secándose el sólido a 40 °C.

De este modo, la incorporación del material activo comprende las siguientes etapas:

- g) poner en contacto un material activo en el filtro mediante impregnación húmeda durante un tiempo de contacto entre 0,5 y 4 h;
- h) extraer el filtro impregnado de la disolución;
- i) lavar el filtro impregnado con el disolvente empleado en la impregnación; y
- j) secar el filtro impregnado.

Merece destacar que ninguno de los métodos de preparación de filtros cerámicos del estado de la técnica incluye, propone o sugiere la síntesis del filtro a partir de un residuo industrial,

concretamente la escoria de aluminio, sin tratamiento previo como es el caso del presente procedimiento, por lo que el método que se propone aquí constituye una alternativa nueva e inventiva a los procedimientos habituales.

- 5 En los Ejemplos que se presentan a continuación, se describe la síntesis del filtro cerámico a partir de una escoria salina procedente de los procesos de reciclaje del aluminio empleando glucosa como agente espumante. Los análisis de microscopía electrónica de barrido realizados muestran una estructura con grandes poros que puede permitir que sean utilizados como soporte para otros materiales con una capacidad adsorbente elevada como pueden ser
- 10 los MOF. Además, esta estructura y sus condiciones de síntesis, permite dar al material resistencia térmica, necesaria para posteriores usos como el soporte de materiales activos en tratamiento adsorbentes de corrientes gaseosas.

- Los ensayos que se muestran en la sección de Ejemplos, son casos representativos de la
- 15 aplicabilidad de los métodos de la invención. Los métodos se consideran aplicables y adecuados para sintetizar adsorbentes que pueden retener gases de efecto invernadero.

- Los ejemplos realizados en el **Ejemplo 2** mediante la incorporación de moléculas de MOF demuestran que pueden ser utilizados como adsorbentes útiles en la captación de CO₂,
- 20 aunque también se pueden emplear para otros gases.

El método de síntesis de los filtros cerámicos y las características de los mismos se explicarán ahora con más detalle por medio de los Ejemplos incluidos a continuación.

25 **Ejemplos**

Ejemplo 1. Fabricación del filtro cerámico.

En el presente Ejemplo se utilizó una escoria salina procedente de un horno rotatorio basculante y de un tamaño de partícula inferior a 1 mm.

- 30 En esta realización, el proceso de obtención se llevó a cabo a partir de una escoria salina lavada inicialmente con agua caliente (80 °C) bajo agitación vigorosa para reducir su contenido en sal (NaCl+KCl) y que se emitan gases como NH₃, H₂S y CH₄ procedentes de la reacción de la escoria con el agua. La composición química de la escoria sin lavar y lavada se resume
- 35 en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Composición química determinada por fluorescencia de rayos X (FRX) de la escoria salina antes **(A)** y después del tratamiento de limpieza con agua caliente **(B)**.

(A)

Composición	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO
Peso %	8,65	2,76	41,71	4,23	0,05	0,52	11,83	4,40	2,08

Composición	TiO ₂	Cr	MnO	Fe ₂ O ₃	Ba	Cu	F	Zn	
Peso %	0,31	0,04	0,17	2,05	0,08	0,35	0,41	0,18	

5

(B)

Composición	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO
Peso %	0,77	6,49	55,23	4,23	0,07	0,41	0,47	0,50	2,12

Composición	TiO ₂	Cr	MnO	Fe ₂ O ₃	Ba	Cu	F	Zn	
Peso %	0,65	0,07	0,26	1,25	0,07	0,51	0,41	0,17	

La escoria lavada se mezcló con glucosa en varias relaciones glucosa/escoria, entre 0,2 y 1,6, manteniendo siempre constante el peso de escoria e igual a 100 g. La mezcla se molió y homogeneizó en un molino de bolas con un volumen de 1,5 dm³ y con bolas de porcelana de
10 varios tamaños.

Para favorecer la homogeneización y posterior secado se añadió acetona, como disolvente, en una relación 1:1 con respecto a la mezcla sólida, es decir, 250 cm³ para la muestra 9 de la mezcla sólido de glucosa/escoria, muestra que presenta una relación de 1,5, sumando un total
15 de 250 g. La suspensión glucosa/escoria/acetona se homogeneizó durante 4 h, dando lugar a un polvo húmedo.

Posteriormente los polvos húmedos se colocaron en una estufa a 60 °C durante 2 h dando lugar al precursor sólido. Los resultados obtenidos en función de la cantidad de glucosa
20 añadida se muestran en la **Tabla 2**.

Una vez seco, la muestra 4, correspondientes a una relación de glucosa:escoria igual a 0,7, del precursor sólido se introdujo en un conjunto de moldes cerámicos de alúmina ocupando un volumen del 60 – 70% del volumen máximo de cada uno de los moldes.

Tabla 2. Resultado obtenido en la formación de un precursor sólido para filtro cerámico (**Figura 1**).

Muestra	Escoria salina (g)	Glucosa (g)	Observaciones
1	100	20	No útil por exceso de escoria
2	100	30	No útil por exceso de escoria
3	100	60	No útil por exceso de escoria
4	100	70	Propiedades correctas para su uso como precursor de filtro cerámico
5	100	80	Propiedades correctas para su uso como precursor de filtro cerámico
6	100	90	Propiedades correctas para su uso como precursor de filtro cerámico
7	100	100	No útil por exceso de glucosa
8	100	110	No útil por exceso de glucosa
9	100	150	No útil por exceso de glucosa
10	100	160	No útil por exceso de glucosa

El conjunto de moldes se introdujo en un horno a 180 °C durante 10 min. Cada 3 min se agitaba mecánicamente hasta que se alcanzó la caramelización de la glucosa.

En este instante, se añadieron 2 - 3 cm³ de polietilenglicol monolaurato, siguiendo la agitación mecánica para la incorporación del surfactante en la mezcla de sólidos. Una vez enfriada la mezcla, el molde se volvió a introducir en un horno a 170 °C durante 45 min hasta la completa caramelización de la glucosa.

A partir de aquí, se aumentó a 230 °C, a 700 °C (10 °C/min) y 1200 °C (2 °C/min). A esta temperatura final, el sólido permaneció 2 h.

La composición química del filtro cerámico sintetizado según este procedimiento y con la muestra 4 del precursor sólido, que presenta una razón glucosa/escoria de 0,7, aparece en la **Tabla 3**.

Los filtros cerámicos producidos con diferentes relaciones glucosa/escoria se han incluido en la **Figura 2**.

Tabla 3. Composición química determinada por fluorescencia de rayos X (FRX) del filtro cerámico preparado a partir de una relación glucosa/escoria de 0,7.

Composición	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	K ₂ O	CaO
Peso %	0,41	4,64	75,49	8,20	0,06	0,2	0,26	2,26
Composición	TiO ₂	Cr	MnO	Fe ₂ O ₃	Ba	Cu	Zn	
Peso %	0,7	0,11	0,27	4,15	0,18	0,58	0,27	

Ejemplo 2. Obtención de filtros cerámicos-MOF, capacidad de adsorción de CO₂.

- 5 Otro aspecto de la presente invención es el uso de los filtros cerámicos obtenidos por el método de la presente invención como adsorbentes de gases. Se prefiere el uso como adsorbentes, particularmente en procesos de separación que tienen lugar a temperaturas elevadas, para lo que el filtro presenta estabilidad térmica a alta temperatura. Una posible aplicación es utilizarlo como soporte de materiales tipo MOF que incremente la capacidad de
- 10 retención del CO₂.

El proceso consistiría en una vez obtenido el filtro cerámico según el procedimiento descrito en el **Ejemplo 1** incorporar la molécula de MOF. La incorporación puede ser mediante impregnación húmeda con una suspensión de MOF fabricada en presencia del filtro cerámico,

15 pero también puede usarse otro método que permita la incorporación de una molécula de MOF ya fabricada. Transcurrido un tiempo de contacto del filtro cerámico con la suspensión de MOF, el filtro-MOF se lava y se seca a 120 °C. A partir de aquí se podría utilizar como adsorbente.

- 20 La suspensión de MOF se podría sintetizar a partir de varios métodos como los que se describen a continuación y que se incluyen en la síntesis del filtro cerámico-MOF:

- a) síntesis del MOF (MOF-1) con una estructura tipo ZIF-8 para lo cual los precursores de Zn(NO₃)₂·6H₂O (9,87 mmol, 99,9%, Sigma-Aldrich) y 2-metilimidazol (79,04 mmol, 99%,
- 25 Sigma-Aldrich) se disuelven en 200 cm³ de metanol (99,8%, ACS) y se agitan durante 30 min hasta obtener una suspensión de color blanco. La suspensión se centrifuga a 1500 r.p.m. durante 15 min y el sólido blanco es lavado repetidamente, secándose a 40 °C durante 4 h.

- Alternativamente el MOF (MOF-2) se podría obtener mediante un procedimiento solvotermal
- 30 en el que los precursores de Zn(NO₃)₂·6H₂O (2 mmol, 99,9%, Sigma-Aldrich) y 2-metilimidazol (2 mmol, 99%, Sigma-Aldrich) se disuelven en 50 cm³ de N,N-dimetilformamida (99,8%, DMF) y se transfieren a un reactor autoclave de teflón de 100 cm³ que se calienta a 140 °C durante

24 h. La suspensión se centrifuga a 1500 r.p.m. durante 15 min y el sólido blanco es lavado repetidamente con metanol, secándose el sólido a 40 °C durante 4 h.

5 Las superficies específicas de estos materiales son 840 y 500 m²/g, y los volúmenes de poros totales, 0,48 y 0,28 cm³/g, respectivamente.

b) el filtro cerámico obtenido en el **Ejemplo 1** se introduce en una disolución de metanol o cualquier otro disolvente que contiene el MOF preparado en a). Transcurrido un tiempo de contacto, que puede variar entre 0,5 y 4h, el filtro cerámico impregnado con la disolución de
10 MOF se saca de la disolución y se lava repetidamente con metanol. Finalmente se seca a 120 °C durante 6 h. Una visión de la estructura del filtro cerámico con el MOF soportado se incluye en la **Figura 3**. Este mismo procedimiento, y con objetivo de comparación, se ha seguido para utilizando un MOF comercial (ZIF-8, Sigma-Aldrich).

15 La capacidad de adsorción de CO₂ (99,996%, Nippon Gases) de los filtros cerámicos-MOF se determinaron a varias temperaturas (50 y 200 °C) en un equipo volumétrico estático comercial (ASAP 2010 de la casa comercial Micromeritics).

20 Los resultados de adsorción, en un rango de presiones hasta 80 kPa, se incluyen en la **Figura 4**. La capacidad máxima de adsorción de los filtros cerámicos MOF-1 y MOF-2 a 50 °C y 80 kPa es de 0,60 y 0,45 mmol/g.

25 El comportamiento que se observa es que la cantidad máxima adsorbida disminuye al aumentar la temperatura. El comportamiento se compara con otras moléculas de MOF comerciales: HKUST-1, MIL-53, Fe-BTC y ZIN-8. Hay que decir con respecto a las cantidades adsorbidas que la cantidad de MOF introducida en los filtros cerámicos es del 10% en peso, mientras que las moléculas de MOF son puras, de ahí que se haya tenido en cuenta este porcentaje para poder comparar la cantidad de CO₂ adsorbida por cada material.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de un precursor sólido para filtros cerámicos a partir de escorias de aluminio procedentes de procesos de reciclaje del aluminio, que comprende las etapas de:
 - a) mezclar la escoria de aluminio con glucosa en una relación glucosa/escoria en peso comprendida entre 0,7 y 0,9;
 - b) homogeneizar la mezcla en presencia de un disolvente y agitación durante un tiempo entre 0,5 y 8 h; y,
 - c) secar el polvo húmedo a una temperatura de 40 a 80 °C durante un tiempo entre 1 y 8 h, para la obtención de un precursor sólido.
2. El método para la fabricación de un precursor sólido según la reivindicación 1, donde la relación de glucosa/escoria en peso está comprendida entre 0,7 y 0,8.
3. El método para la fabricación de un precursor sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde el método comprende además un pretratamiento de lavado de la escoria de aluminio previo a la etapa a).
4. El método para la fabricación de un precursor sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la etapa b) de homogeneización comprende un proceso de molienda.
5. El método para la fabricación de un precursor sólido según la reivindicación 4, donde la homogeneización y la molienda se realizan conjuntamente en un molino de bolas.
6. El método para la fabricación de un precursor sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el disolvente se encuentra en una relación 1:1 (volumen, cm³, disolvente:masa, g, mezcla de glucosa+escoria).
7. El método para la fabricación de un precursor sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el disolvente empleado es acetona.
8. El método para la fabricación de un precursor sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la escoria de aluminio es escoria salina.

9. El método para la fabricación de un precursor sólido según la reivindicación 8, donde la escoria salina es una escoria salina procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio.
- 5 10. El método para la fabricación de un precursor sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la glucosa es D(+)-glucosa.
11. Un precursor sólido obtenido según el método descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 10 12. Un método para la fabricación de un filtro cerámico a partir de un precursor sólido obtenido según el método de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende adicionalmente las etapas:
 - d) colocar el precursor sólido obtenido en la etapa (e) en un molde ocupando un
 - 15 50 -90 % del volumen del molde;
 - e) caramelizar el precursor sólido seco en presencia de un surfactante y agitación;
 - f) calcinar la mezcla caramelizada, a una temperatura de 700 – 1200 °C y un tiempo entre 1 y 8 h, para la obtención de un filtro cerámico.
- 20 13. El método para la fabricación de un filtro cerámico según la reivindicación 12, donde la caramelización del precursor sólido comprende las etapas:
 - e1) calentar el precursor sólido a una temperatura entre 170 – 200 °C durante 5 – 10 minutos con agitación mecánica hasta una caramelización de la glucosa;
 - e2) añadir surfactante, entre 1 y 5 cm³ de surfactante, por gramo de mezcla
 - 25 glucosa/escoria introducido inicialmente;
 - e3) enfriar la mezcla homogénea precursor/surfactante; y
 - e4) calentar la mezcla a 170 – 180 °C durante 30 – 60 minutos hasta caramelización completa de la glucosa.
- 30 14. El método para la fabricación de un filtro cerámico según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, donde el método comprende además las etapas:
 - g) poner en contacto un material activo en el filtro mediante impregnación húmeda durante un tiempo de contacto entre 0,5 y 4 h;
 - h) extraer el filtro impregnado de la disolución;
 - 35 i) lavar el filtro impregnado con el disolvente empleado en la impregnación; y
 - j) secar el filtro impregnado.

15. El método para la fabricación de un filtro cerámico, según la reivindicación 14, donde el material activo es un material del tipo MOF.
- 5 16. El método para la fabricación de un filtro cerámico según la reivindicación 15, donde el material tipo MOF presenta una estructura tipo ZIF-8.
17. El método para la fabricación de un filtro cerámico según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16, donde la impregnación del filtro cerámico se realiza en el
10 mismo medio en el que se está preparando el material tipo MOF.
18. El método para la fabricación de un filtro cerámico según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16, donde la solución de MOF a impregnar se sintetiza previamente a partir de los precursores $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2-metilimidazol disueltos en
15 metanol.
19. El método para la fabricación de un filtro cerámico según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16, donde la solución de MOF a impregnar se sintetiza previamente a partir de los precursores $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2-metilimidazol disueltos en
20 N,N-dimetilformamida.
20. Un filtro cerámico obtenido según el método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19.



(a)



(b)

Fig. 1



Fig. 2

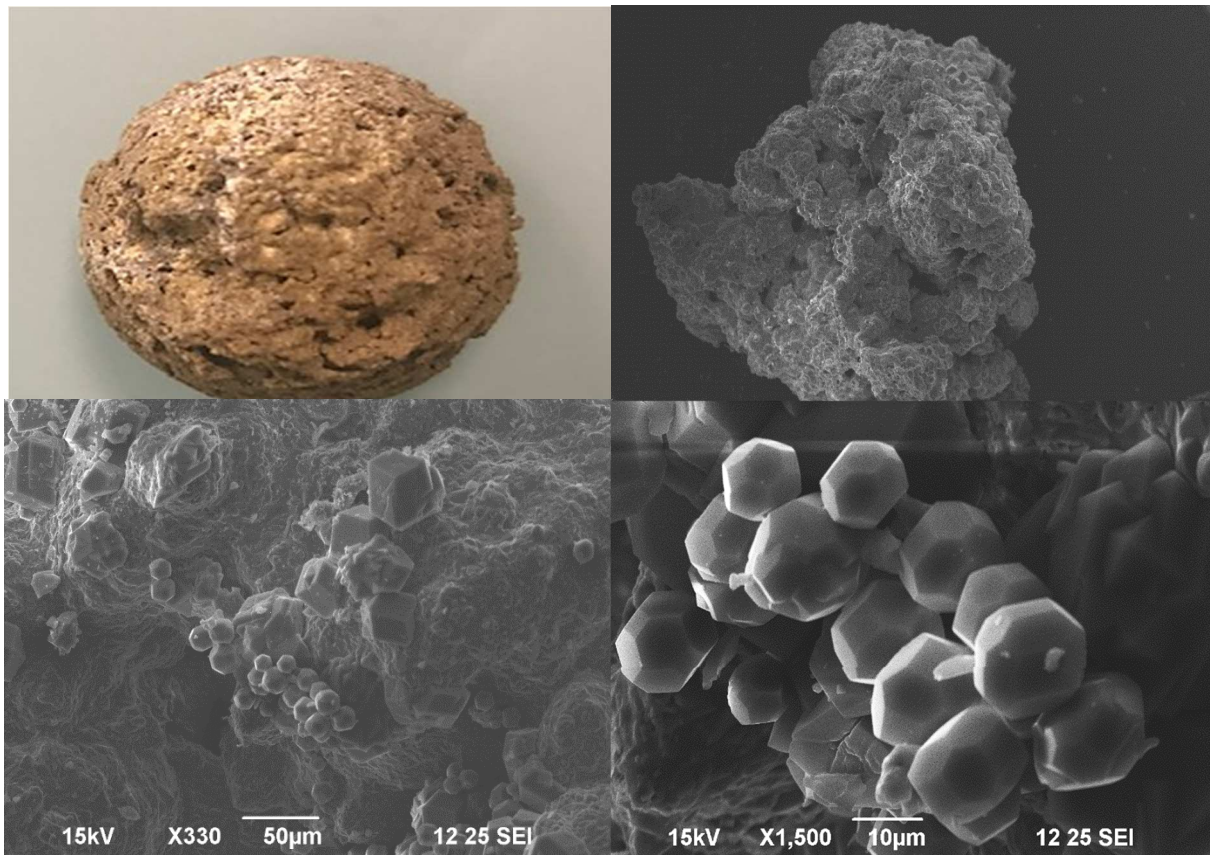


Fig. 3

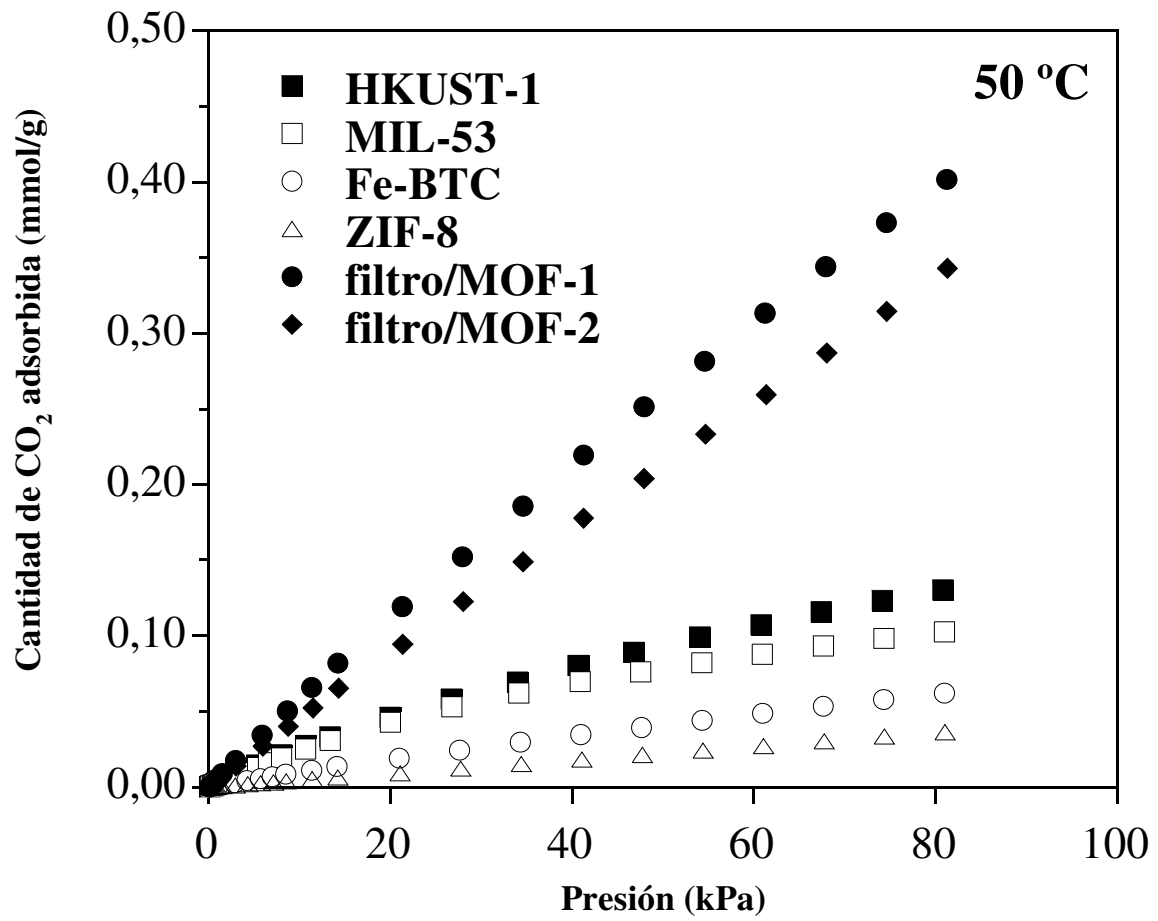


Fig. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202330116

②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.02.2023

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 111974093 A (ZHENGZHOU JINGWEI TECH INDUSTRY CO LTD) 24/11/2020, reivindicación 1, resumen.	1-20
A	TW 201914681 A (HAN KUN LONG CHEN TAI HONG) 11/06/2018, reivindicación 1, resumen.	1-20
A	CN 109970456 A (UNIV NANCHANG) 05/07/2019, reivindicación 1, resumen.	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
25.10.2023

Examinador
J. A. Peces Aguado

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01D39/20 (2006.01)

C04B35/10 (2006.01)

C04B38/00 (2006.01)

C04B38/06 (2006.01)

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

B01D, C04B

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

INVENES, EPODOC, WPI