



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 350 673**

⑫ Número de solicitud: 200902186

⑤① Int. Cl.:  
**C01B 33/158** (2006.01)  
**B01D 53/34** (2006.01)

⑫

## SOLICITUD DE ADICIÓN A LA PATENTE

A1

⑫② Fecha de presentación: **16.10.2008**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2011**

⑫③ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**26.01.2011**

⑫① Número de solicitud de la patente principal:  
**200802914**

⑦① Solicitante/s: **Universidad de Cádiz**  
**OTRI-Universidad de Cádiz**  
**c/ Ancha, 16**  
**11001 Cádiz, ES**

⑦② Inventor/es: **Esquivias Fedriani, Luis;**  
**Santos Sánchez, Alberto y**  
**Ajbary, Mohamed**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Uso de polvo de larnita en el almacenamiento y fijación de gases.**

⑤⑦ Resumen:

Uso de polvo de larnita en el almacenamiento y fijación de gases.

Se describe un procedimiento para el almacenamiento de un gas, preferentemente CO<sub>2</sub>, que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que comprende dicho gas con polvo de larnita bajo condiciones que permiten la fijación de dicho gas por dicho polvo de larnita.

ES 2 350 673 A1

## DESCRIPCIÓN

Uso de polvo de larnita en el almacenamiento y fijación de gases.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se relaciona con el empleo de minerales, en concreto silicatos, en el almacenamiento y fijación de gases, especialmente, CO<sub>2</sub>.

10 **Antecedentes de la invención**

En el almacenamiento y fijación del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), una de las tecnologías más prometedoras es la relacionada con la fijación de dicho gas en forma de carbonatos inorgánicos e insolubles. Esa fijación se consigue mediante una reacción química, conocida como carbonatación mineral.

15 En las reacciones de carbonatación, el CO<sub>2</sub> reacciona con materiales (mayoritariamente silicatos) que tienen óxidos metálicos (típicamente de metales alcalino-térreos) en su composición, formando así el correspondiente carbonato y sílice (SiO<sub>2</sub>) como sub-producto. Sin embargo, estas reacciones son muy lentas cuando transcurren en ambientes naturales, de tal manera que los estudios que implementan actualmente dichas reacciones requieren la adición de una energía intensiva (de activación), para conseguir que los minerales sean más reactivos. En definitiva, la adición de energía de activación persigue que esta tecnología de almacenamiento evolucione desde una etapa de estudio o desarrollo, a otra etapa que tenga como fin la fijación del CO<sub>2</sub> a una escala masiva y viable económicamente.

25 Dentro de esa evolución, destacan ciertos trabajos publicados recientemente (Wu *et al.* Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40:3902 y Tai *et al.* AIChE J. 2005, 52:292). En ellos se puede destacar, para diferentes protocolos experimentales, los valores obtenidos en la velocidad de conversión wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>)/calcita (CaCO<sub>3</sub>), donde wollastonita y calcita son fases minerales. Estos valores se deben interpretar como una medida de la eficacia en la fijación del CO<sub>2</sub> por parte de los minerales, a partir de la conversión del Ca del silicato en Ca del carbonato, después de ocurrida la reacción de carbonatación. Así, Wu *et al.* (citado *supra*), partiendo de una muestra de mineral wollastonita pulverizada en un reactor a presión atmosférica y temperatura ambiente, han obtenido unos valores de conversión (reacción de carbonatación) del 14% en 22 días de duración del experimento.

35 Posteriormente, se han realizado estudios comparativos analizando diferentes tipos de muestras y condiciones experimentales (Zevenhoven *et al.* Catal. Today 2006, 115:206), obteniéndose unos resultados más esperanzadores. Entre ellos, destacan los obtenidos a partir del silicato de magnesio (O' Connor *et al.* Proceeding of the 27th Int. Conf. on Coal utilization and Fuel system 2002, 819) con muestra también pulverizada, y en reactores con unas condiciones de alta presión y temperatura, llegando a valores del 80% en la reacción de conversión durante 1 h de duración del experimento. Las variables experimentales que han posibilitado que dichos protocolos obtengan tan prometedores resultados incluyen la pulverización de la muestra, las especies químicas presentes en la solución acuosa donde ocurre la reacción con el CO<sub>2</sub>, así como las condiciones de alta presión y temperatura.

45 Por otra parte, el empleo de silicato dicálcico (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), conocido como larnita o bellita (fase mineral) según distintos autores, en la fijación de gases tipo CO<sub>2</sub>, está referenciado por diferentes autores. Dichos estudios de fijación de gases (Young *et al.* J. Am. Ceram. Soc. 1974, 57:394; Bukowski *et al.* Cem. Conc. Res. 1979, 9:57; Goodbrake *et al.* J. Am. Ceram. Soc. 1979, 62:168; Goto *et al.* J. Am. Ceram. Soc. 1995, 78:2867; Shtepenkov *et al.* Chem. Eng. J. 2006, 118:107) fueron realizados con ese mineral (larnita o bellita), bien como un componente más del cemento o bien como componente mineral individual. En el último artículo citado, la síntesis se realiza a partir de la mezcla en grado reactivo de sílice y carbonato, posteriormente sinterizada a 1.400-1.500°C, esto es, densificada por tratamiento térmico; dicha mezcla, en presencia de agua, es colocada en una cámara de carbonatación a una presión de 2 bares (2x10<sup>5</sup> Pa), y durante 60 minutos es sometida a un flujo de CO<sub>2</sub>. El material resultante es secado y molido. Este procedimiento es repetido 5 veces hasta conseguir que la totalidad de la muestra de toda la mezcla haya reaccionado.

55 Además de esto, y de cara a un método de síntesis alternativo al método de fabricación de los componentes del cemento, existen varias referencias sobre síntesis de larnita a partir del método sol-gel. En una de dichas referencias, la más reciente, sólo se describe el procedimiento experimental y el producto obtenido (Chrysafi *et al.* J. Eur. Ceram. Soc. 2007, 27:1707). El procedimiento comprende la obtención de un gel a partir de la mezcla de diferentes reactivos o bien de tetraetoxisilano (TEOS) y nitrato de calcio tetrahidrato o de un sol de sílice al 30% en agua y nitrato de calcio tetrahidrato y posterior calentamiento a 1.000°C del gel amorfo para obtener larnita.

60 **Descripción detallada de la invención**

*Polvo de larnita*

65 El término "larnita", tal como aquí se utiliza, se refiere a silicato dicálcico (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), también conocido como bellita, un mineral escaso en medios naturales y, junto con el silicato tricálcico, uno de los componentes fundamentales del cemento Portland.

## ES 2 350 673 A1

En una realización particular, el polvo de larnita utilizado en la puesta en práctica del procedimiento de la invención es un polvo de larnita sintética, es decir, un polvo obtenido a partir de la síntesis de larnita, ya que este mineral es escaso en la naturaleza.

5 El polvo de larnita sintética puede obtenerse mediante diferentes métodos, entre los que se encuentra el método sol-gel (Chrysafi *et al.* J Eur Ceram Soc 2007, 27:1707). No obstante, en una realización particular, el polvo de larnita sintético se obtiene mediante un procedimiento que comprende:

- 10 a) mezclar una fuente de silicio con una fuente de calcio, en presencia de un disolvente;
- b) eliminar el disolvente utilizado en la etapa a);
- c) secar el producto obtenido en la etapa b);
- 15 d) triturar el producto obtenido en la etapa c); y
- e) someter al producto obtenido en la etapa d) a un tratamiento térmico para obtener polvo de larnita sintética.

20 En la etapa a) una fuente de silicio se mezcla con una fuente de calcio, en presencia de un disolvente. Prácticamente cualquier fuente de silicio apropiada puede ser utilizada para obtener polvo de larnita sintética según el procedimiento anterior. En una realización particular, dicha fuente de silicio es dióxido de silicio (sílice), típicamente en forma de una solución coloidal, tal como una solución coloidal acuosa de sílice. La concentración de sílice presente en dicha solución coloidal puede variar dentro de un amplio intervalo, típicamente entre el 25% y el 40% en peso. En una realización concreta, se utiliza una solución coloidal acuosa de sílice al 30% (Ejemplo 1). En otra realización particular, dicha  
25 fuente de silicio es aerosil, normalmente en forma de una solución acuosa coloidal de aerosil. Alternativamente, la fuente de silicio es un producto resultante de la hidrólisis de un alcoxisilano.

Asimismo, cualquier fuente de calcio apropiada puede ser utilizada para obtener polvo de larnita sintética según el procedimiento anterior. Ejemplos ilustrativos, no limitativos de fuentes de calcio incluyen las sales cálcicas, e.g.,  
30 nitrato cálcico, cloruro cálcico, etc. En una realización particular, como fuente de calcio se utiliza una solución acuosa de nitrato cálcico tetrahidrato.

Las fuentes de silicio y de calcio se mezclan, en las cantidades estequiométricas apropiadas, en función del polvo de larnita sintética a obtener, eligiéndose, en general, relaciones molares entre dichas fuentes de sílice y de calcio que  
35 permitan obtener polvos de larnita sintética con una composición química próxima a la de la fase natural. En este sentido, aunque la relación molar Si/Ca en el polvo de larnita sintética puede variar dentro de un amplio intervalo, en una realización particular, el polvo de larnita sintética tiene una relación molar Si/Ca comprendida entre 0,5 y 1. Así, en una realización particular, se obtiene un polvo de larnita sintética con una relación molar Si/Ca de 0,5; en otra realización particular, se obtiene un polvo de larnita sintética con una relación molar Si/Ca de 1.  
40

La mezcla de dichas fuentes de silicio y de calcio se lleva a cabo en presencia de un disolvente apropiado, opcionalmente, con la ayuda de ultrasonidos. Ejemplos ilustrativos, no limitativos, de dichos disolventes incluyen etilenglicol (EG), polivinil alcohol (PVA), un polietilenglicol (PEG), etc., y sus mezclas con agua, preferentemente, EG en solución acuosa. En una realización particular, la mezcla de las fuentes de sílice y de calcio se lleva a cabo en presencia  
45 de una solución acuosa de etilenglicol. En general, el empleo de dichos disolventes tiene como finalidad garantizar la presencia de grupos hidroxilo con el fin de inhibir el contacto entre cationes y evitar la aglomeración y precipitación. Opcionalmente, si se desea, pueden utilizarse ultrasonidos con el fin de reducir, en cierta medida, el empleo de dicho disolvente. El empleo de EG permite obtener polvos de larnita con menor componente amorfo lo que es indicativo de que la reacción entre la fuente de silicio y la fuente de calcio es más completa.  
50

Una vez efectuada la mezcla entre la fuente de sílice y la fuente de calcio se procede a eliminar el disolvente utilizado [etapa b)]. La eliminación de dicho disolvente, que se puede llevar a cabo por métodos convencionales, por ejemplo, mediante evaporación bajo condiciones adecuadas, da lugar a un producto que, típicamente, es un gel. En una realización particular, cuando el disolvente comprende una solución acuosa de EG, la eliminación del disolvente  
55 se realiza calentando a una temperatura de 100°C aproximadamente, con agitación, con el fin de evaporar todo el disolvente.

A continuación, en la etapa c), se procede a secar el producto (gel) obtenido tras la eliminación del disolvente en la etapa b). En general, el secado se realiza en un equipo convencional bajo condiciones que no alteran al producto.  
60 En una realización particular, dicho gel se seca en estufa a una temperatura de aproximadamente 100°C durante 48 h aproximadamente.

Seguidamente, el producto obtenido tras secar el gel se tritura [etapa d)] hasta obtener un polvo amorfo con una granulometría del orden de decenas de micras, por ejemplo, entre 10 y 100 micras, y, finalmente, dicho material (polvo amorfo) se somete a un tratamiento térmico para eliminar residuos orgánicos eventualmente presentes y obtener la fase cristalina de larnita. En una realización particular, dicho tratamiento térmico comprende calentar dicho material (polvo amorfo), con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, hasta una temperatura de 600°C aproximadamente y mantenerlo a dicha temperatura durante 1 hora aproximadamente, con lo que se obtiene un polvo cuya caracterización  
65

tanto a nivel de composición como a nivel mineralógico pone de manifiesto que se trata de polvos de larnita sintética (Ejemplo 1).

Los polvos de larnita sintéticos así obtenidos se pueden caracterizar a nivel textural, de composición y mineralógico, mediante el empleo de técnicas convencionales, tales como, por ejemplo, Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), método Brunauer-Emmet-Teller (BET) y análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplado a un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

## *Aplicaciones del polvo de larnita*

Ensayos realizados por los inventores han puesto de manifiesto que el polvo de larnita puede ser utilizado para fijar, almacenar o eliminar gases, por ejemplo,  $\text{CO}_2$ , mediante una reacción de carbonatación (Ejemplo 2). Otros tipos de gases emitidos a la atmósfera tales como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{S}$  también podrían ser fijados, almacenados o eliminados por dicho polvo de larnita. Asimismo, otros ensayos realizados por los inventores han puesto de manifiesto que el producto carbonatado resultante de someter el polvo de larnita a una reacción de carbonatación también puede ser utilizado para recuperar larnita (Ejemplo 3).

Por tanto, en un aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento para el almacenamiento de un gas, en adelante procedimiento de almacenamiento de gas de la invención, que comprende el empleo de polvo de larnita. De forma más concreta, el procedimiento de almacenamiento de gas de la invención, comprende poner en contacto una corriente gaseosa que comprende dicho gas con polvo de larnita bajo condiciones que permiten la fijación de dicho gas por el polvo de larnita.

En una realización particular, el procedimiento de almacenamiento de gas de la invención, comprende, poner en contacto una corriente de dicho gas con una suspensión (dispersión) acuosa de polvo de larnita bajo condiciones de temperatura y presión apropiadas.

Ejemplos ilustrativos, no limitativos, de gases que pueden ser almacenados según el procedimiento de almacenamiento de gas de la invención incluyen gases emitidos a la atmósfera tales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc., así como sus mezclas. De este modo, mediante el procedimiento de almacenamiento de gas de la invención pueden almacenarse y, en consecuencia, eliminarse, gases potencialmente nocivos para el medio ambiente.

El polvo de larnita a utilizar puede ser polvo de larnita natural o bien polvo de larnita sintética, el cual puede obtenerse según como se ha indicado previamente. Asimismo, las características del polvo de larnita ya han sido previamente definidas.

Las condiciones de temperatura y presión se elegirán entre aquellas que resulten apropiadas para facilitar la fijación del gas por el polvo de larnita; aunque dichas condiciones de temperatura y presión pueden variar dentro de un amplio intervalo, en una realización particular, dichas condiciones de temperatura y presión apropiadas consisten en temperatura ambiente y presión atmosférica. Ventajosamente, el procedimiento de almacenamiento de gas de la invención se lleva a cabo manteniendo la agitación.

La reacción de fijación del gas por el polvo de larnita según el procedimiento de almacenamiento de gas de la invención puede llevarse a cabo en un reactor apropiado, por ejemplo, en un reactor que comprende una válvula para la entrada de gas y otra para la salida del gas, controlando el tiempo y el pH de la reacción. Si se desea, los productos resultantes de someter el polvo de larnita a dicha reacción de fijación de gas pueden ser analizados inmediatamente después de finalizado el procedimiento, sin necesidad de tener que ser mantenidos en reposo en el reactor durante un periodo tiempo. El análisis de dichos productos mediante técnicas apropiadas, por ejemplo, DRX, permite comprobar la eficacia de la reacción de fijación del gas, es decir, de la transformación de larnita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) en el producto correspondiente en función del gas fijado. El producto resultante de someter polvo de larnita a una reacción de fijación de un gas, tal como se ha descrito previamente, constituye un aspecto adicional de la presente invención.

Aunque el procedimiento de almacenamiento de gas de la invención permite almacenar y, en consecuencia, eliminar, gases emitidos a la atmósfera potencialmente nocivos para el medio ambiente, tales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc., en una realización particular, el gas a almacenar según el procedimiento de almacenamiento de gas de la invención, debido a su especial relevancia, es el  $\text{CO}_2$ .

Por tanto, en una realización concreta, la invención proporciona un procedimiento para el almacenamiento de  $\text{CO}_2$  que comprende el empleo de polvo de larnita. De forma más concreta, dicho procedimiento comprende poner en contacto una corriente de un gas que comprende  $\text{CO}_2$  con polvo de larnita. Para ello, brevemente, se pone en contacto una corriente de un gas que comprende  $\text{CO}_2$  con una suspensión (dispersión) acuosa de polvo de larnita bajo condiciones de temperatura y presión apropiadas. En una realización concreta, dicho gas que comprende  $\text{CO}_2$  es un gas compuesto mayoritariamente, es decir, prácticamente en su totalidad, por  $\text{CO}_2$ ; en otra una realización concreta, dicho gas que comprende  $\text{CO}_2$  es un gas que contiene  $\text{CO}_2$  junto con otros gases en diferentes proporciones relativas.

Las características del polvo de larnita ya han sido previamente definidas. Las condiciones de temperatura y presión se elegirán entre aquellas que resulten apropiadas para facilitar la fijación del  $\text{CO}_2$  por el polvo de larnita; aunque dichas condiciones de temperatura y presión pueden variar dentro de un amplio intervalo, en una realización particu-

lar, dichas condiciones de temperatura y presión apropiadas consisten en temperatura ambiente y presión atmosférica. Ventajosamente, el procedimiento de almacenamiento de CO<sub>2</sub> proporcionado por esta invención se lleva a cabo manteniendo la agitación.

La reacción de carbonatación del procedimiento alternativo de almacenamiento de CO<sub>2</sub> proporcionado por esta invención (basado en el empleo de polvo de larnita) puede llevarse a cabo en un reactor apropiado, por ejemplo, en un reactor que comprende una válvula para la entrada de gas y otra para la salida del gas, controlando el tiempo y el pH de la reacción. Si se desea, los productos carbonatados, es decir, los productos resultantes de someter el polvo de larnita a dicha reacción de carbonatación, pueden ser analizados inmediatamente después de finalizado el procedimiento, sin necesidad de tener que mantenerlos en reposo en el reactor durante un periodo de tiempo. El análisis de dichos productos carbonatados mediante DRX permite comprobar la eficacia de la reacción de carbonatación, es decir, de la transformación de larnita (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) en CaCO<sub>3</sub> (véase el Ejemplo 2). Utilizando esa técnica se observan velocidades de carbonatación muy elevadas, ya que en tan sólo un periodo de tiempo de 15 minutos aproximadamente no se detecta larnita sino únicamente minerales de carbonato cálcico (e.g., vaterita y calcita). La presencia de SiO<sub>2</sub> no puede ser determinada mediante DRX debido a su carácter amorfo, por lo que se recurre a otras técnicas, por ejemplo, EDX-MEB; en este sentido, el análisis de dicho producto carbonatado mediante EDX-MEB revela la presencia de Si, elemento que en el análisis EDX (para cualquier tipo de material utilizado) se expresa en forma de óxido, SiO<sub>2</sub>. La proporción de sílice frente a CaCO<sub>3</sub> es variable en función de la relación Si/Ca presente en la materia prima (polvo de larnita).

Dicho producto carbonatado, resultante de someter polvo de larnita a una reacción de carbonatación, constituye un aspecto adicional de la presente invención.

En otro aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento para recuperar larnita a partir de un producto carbonatado obtenible mediante el procedimiento de almacenamiento de CO<sub>2</sub> de la invención, que comprende someter dicho producto carbonatado a un tratamiento térmico apropiado con el fin de obtener un material que comprende larnita.

El producto carbonatado obtenible mediante el procedimiento de almacenamiento de CO<sub>2</sub> de la invención puede ser obtenido sometiendo polvo de larnita a una reacción de carbonatación, tal como se ha descrito previamente.

El tratamiento térmico a aplicar se elegirá en función de diversos factores, incluyendo la naturaleza del producto a tratar, aunque estará dirigido a obtener un material que comprende larnita. Aunque dicho tratamiento térmico puede variar, en una realización particular, dicho tratamiento térmico comprende el calentamiento de dicho producto carbonatado obtenible mediante el procedimiento de almacenamiento de CO<sub>2</sub> de la invención, a una temperatura de 900°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y mantenerlo a dicha temperatura (900°C) durante 1 hora, con el fin de obtener un material que comprende larnita.

En una realización particular, dicho producto carbonatado resultante de someter polvo de larnita a una reacción de carbonatación, se seca y los componentes del subproducto obtenido (e.g., calcita y sílice) se mezclan y la mezcla resultante se trata térmicamente en una estufa a aproximadamente 900°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto aproximadamente, y se mantiene a dicha temperatura durante aproximadamente 1 hora, obteniéndose un material que, analizado por DRX, resulta estar constituido mayoritariamente por larnita y cantidades menores de otros minerales, e.g., wollastonita (Ejemplo 3).

Como puede apreciarse, alternativamente, la invención permite cerrar un ciclo ya que partiendo de polvo de larnita que posteriormente se somete a una reacción de fijación de un gas (CO<sub>2</sub>) (e.g., mediante una reacción de carbonatación) para dar lugar a un producto (e.g., un producto carbonatado) que, tras tratamiento térmico, da lugar a un material que comprende mayoritariamente larnita, es decir, el material inicial.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención y no deben ser considerados en sentido limitativo del alcance de la misma.

#### Ejemplo 1

##### *Producción de polvos de larnita sintética*

Se sintetizaron distintos polvos de larnita con 2 relaciones molares Si/Ca diferentes.

##### *1.1 Polvos de larnita sintética con una relación molar Si/Ca de 0,5*

A una solución 0,46 M de Ludox<sup>®</sup> [solución coloidal acuosa de sílice al 30%] (disolución de 6 g de Ludox<sup>®</sup> en 56 ml de agua destilada) se añadió una solución acuosa de nitrato de calcio tetrahidrato 1 M (disolución de 14,152 g de nitrato de calcio tetrahidrato en 60 ml de agua destilada). Tras 10 minutos de agitación, se añadieron 104 ml de una solución acuosa de etilenglicol al 5%. Bajo condiciones de agitación magnética, la mezcla se calentó a 100°C hasta la evaporación total del disolvente. Este modo de operación implica la obtención de un gel con una relación molar Si/Ca de 0,5 en el producto obtenido.

## ES 2 350 673 A1

El gel obtenido se secó en estufa a 100°C durante 48 h, posteriormente se trituró, y, a continuación, el polvo obtenido fue tratado térmicamente a 600°C (velocidad de calentamiento de 5°C/min) durante 1 h. Una vez tratado, el polvo obtenido (identificado en la Tabla 1 como “polvo de larnita Si/Ca (molar): 0,5”) fue caracterizado tanto a nivel de su composición como a nivel mineralógico. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- composición [determinada mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX)]: 65-67% en peso de CaO y 34-32% en peso de SiO<sub>2</sub>; y
- caracterización mineralógica [determinada mediante Difracción de Rayos X (DRX)]: larnita (silicato dicálcico).
- superficie específica área [determinada mediante método BET]: 39 m<sup>2</sup>/g.

### 1.2 Polvos de larnita sintética con una relación molar Si/Ca de 1

Operando de forma similar a como se ha descrito en el Ejemplo 1.1 pero variando la proporción de nitrato de calcio tetrahidrato (disolución de 7,07 g de nitrato de calcio tetrahidrato en 60 ml de agua destilada) y de la solución acuosa de etilenglicol al 5% (67 ml), se obtuvo un gel en el que la relación molar Si/Ca es 1. A continuación, el gel se secó, se trituró y el polvo obtenido fue tratado térmicamente tal como se ha indicado en el Ejemplo 1.1. La caracterización tanto a nivel de la composición como mineralógico del polvo obtenido (identificado en la Tabla 1 como “polvo de larnita Si/Ca (molar): 1”) proporcionó los siguientes resultados:

- composición (mediante FRX): 55-50% en peso de CaO y en 45-50% peso de SiO<sub>2</sub>; y
- caracterización mineralógica (mediante DRX): larnita (silicato dicálcico).

### Ejemplo 2

#### *Procedimiento de carbonatación*

Para monitorizar la fijación de CO<sub>2</sub> (carbonatación) se ensayó la siguiente muestra:

- a) polvos de larnita sintética (67% en peso de CaO, relación molar Si/Ca de 0,5).

Brevemente, se introdujeron 0,5 g de la muestra en un reactor que contenía 25 ml de agua destilada. El pH de la dispersión obtenida era superior a 10,5. A continuación, dicha dispersión se sometió a un flujo de CO<sub>2</sub> durante 15 minutos bajo agitación permanente. En ese periodo de tiempo, el pH descendió hasta un valor de 6,5-7. El producto resultante de la reacción ocurrida en el reactor se analizó e identificó. La identificación de los carbonates fue realizada mediante DRX, que reveló sólo la presencia de vaterita y calcita, dos minerales de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) que pertenecen a la misma familia estructural. La sílice (SiO<sub>2</sub>) se identificó mediante la detección de Si por análisis EDX-MEB ya que mediante DRX no es posible debido a su carácter amorfo. No se identificó larnita en la muestra analizada. Por tanto, la ausencia (no presencia) de larnita, por DRX, tras el procedimiento de carbonatación conduce a la conclusión de que la eficacia de la reacción de transformación del silicato en carbonato fue del 100%, para un periodo de tiempo de flujo y de reacción con el CO<sub>2</sub> de 15 minutos. Aunque no se desea estar vinculado a ninguna hipótesis, esta elevada eficacia puede justificarse en base a que la muestra es analizada inmediatamente después de haber finalizado el experimento, sin necesidad de tener que mantenerla en reposo en el reactor.

### Ejemplo 3

#### *Recuperación de la larnita*

Se realizó este ensayo de tratamiento térmico para el experimento descrito en el procedimiento de carbonatación (Ejemplo 2), de acuerdo con el protocolo que se describe a continuación. Una vez secados los componentes del subproducto obtenido (calcita y sílice), se mezclaron y la mezcla se trató térmicamente en una estufa a 900°C (velocidad de calentamiento de 5°C/min) durante 3 horas. La muestra se analizó por DRX, identificando mayoritariamente larnita y cantidades menores de wollastonita.

De este modo, se cierra el ciclo, es decir, a partir de una materia prima (larnita), cuyo procesado permite obtener polvos de larnita, que sometidos a un flujo de CO<sub>2</sub> y mediante una reacción de carbonatación de 15 minutos, generan un subproducto (calcita y sílice) que, tratado térmicamente, rinde un material final en el que la parte mayoritaria es el producto inicial (larnita).

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para el almacenamiento de un gas que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que comprende dicho gas con polvo de larnita bajo condiciones que permiten la fijación de dicho gas por dicho polvo de larnita.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho gas se selecciona del grupo formado por CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, y sus mezclas.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 2, que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que comprende CO<sub>2</sub> con una suspensión acuosa de polvo de larnita, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

4. Empleo de polvo de larnita para el almacenamiento de un gas.

15 5. Empleo según la reivindicación 4, en el que dicho gas se selecciona del grupo formado por CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, y sus mezclas.

20 6. Un procedimiento para la recuperación de larnita a partir de un producto carbonatado obtenible mediante carbonatación de polvo de larnita, que comprende someter dicho producto carbonatado a un tratamiento térmico adecuado para obtener un material que comprende larnita.

25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho tratamiento térmico comprende calentar dicho producto carbonatado, a una temperatura de 900°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y mantenerlo a dicha temperatura durante 1 hora aproximadamente.



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200902186

②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.10.2008

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B33/158** (01.01.2006)  
**B01D53/34** (01.01.2006)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SANTOS et al., Chemically active silica aerogel-Wollastonite composites for CO <sub>2</sub> fixation by carbonation reactions, Ind. Eng. Chem. vol. 46, página 103-107, (2007).	1-7
A	AHMED et al, Multi-metal oxide aerogel for capture of pollution gases from air, Applied Thermal Engineering vol.18, páginas 787-797, (1998).	1-7

#### 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  
29.12.2010

Examinador  
M. Ojanguren Fernández

Página  
1/4



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

C01B, B01D

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

INVENES, EPODOC, WPI, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.12.2010

**Declaración****Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1-7  
Reivindicaciones

SI  
NO

**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones 1-7  
Reivindicaciones

SI  
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	SANTOS et al, Chemically active silica aerogel-Wollastonite composites for CO <sub>2</sub> fixation by carbonation reactions, Ind. Eng. Chem. vol.46, página 103-107, (2007)	
D02	AHMED et al, Multi-metal oxide aerogel for capture of pollution gases from air, Applied Thermal Engineering vol. 18, páginas 787-797, (1998)	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un procedimiento para el almacenamiento de un gas mediante su fijación a polvo de larnita y la posterior recuperación de dicho polvo de larnita .

El documento D1 divulga un procedimiento de obtención de composites de aerogeles de wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>), que también son utilizados para la fijación y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. La superficie de los polvos de wollastonita está modificada químicamente con 3-aminopropilmetoxisilano y posteriormente son añadidos a un sol de TEOS previamente elaborado.

El documento D2 divulga el empleo de un aerogel que contiene CaO, MgO y SiO<sub>2</sub> obtenido por tecnología sol-gel para capturar gases contaminantes como CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y H<sub>2</sub>S.

Por lo tanto, a la vista de los documentos citados ,la presente invención tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 7, es nueva y tiene actividad inventiva (art. 6.1 y 8.1 LP).