

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 744**

51 Int. Cl.:

**C01D 7/12** (2006.01)

**B01D 53/50** (2006.01)

**B01D 53/52** (2006.01)

**B01D 53/56** (2006.01)

**B01D 53/60** (2006.01)

**B01D 53/68** (2006.01)

**B01D 53/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.1998 E 98200210 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 0881194**

54 Título: **Compuesto reactivo para la eliminación de compuestos ácidos de los humos o gases a alta temperatura y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

**26.05.1997 IT MI971225**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**08.10.2013**

73 Titular/es:

**CONSORZIO NAZIONALE PER LA RACCOLTA, IL  
RICICLAGGIO E IL RECUPERO DEGLI  
IMBALLAGGI IN PLASTICA (100.0%)  
Via del Vecchio Politecnico, 3  
20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**LACQUANITI, LUIGI;  
LIUZZO, GIUSEPPE;  
PALITTO, MARCELLO y  
VERDONE, NICOLA**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 424 744 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Compuesto reactivo para la eliminación de compuestos ácidos de los humos o gases a alta temperatura y procedimiento para su preparación.

5 La presente invención se refiere a un compuesto reactivo para la eliminación de compuestos ácidos de los humos o gases a alta temperatura, y al procedimiento para su preparación.

10 Se conocen varios procedimientos para la preparación de compuestos reactivos, en particular carbonatos a partir de bicarbonatos, que permiten obtener productos para su utilización como absorbentes alcalinos en los procesos de eliminación de humos ácidos en la fase gaseosa.

15 El documento " The Development of Cogasification for Coal Biomass and for other Coal/Waste Mixtures and the Reduction of Emissions from the Utilization of the Derived Fuel Gas", informe final del proyecto "Coal/Biomass Cogasification and High Temperature Gas Cleaning" de la Netherlands Energy Research Foundation ENC por J.A. Kiel et al., proporciona un exhaustivo estudio y análisis de los diferentes productos utilizados como absorbentes alcalinos en los procesos de eliminación de haluros. En particular, con respecto a los procesos de eliminación de haluros, se centró la atención en los procesos que operan a temperaturas entre 350 y 400 °C.

20 Las pruebas de laboratorio han demostrado que el absorbente más eficaz es carbonato sódico,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , cuya actividad sin embargo disminuye drásticamente a temperaturas que exceden de aproximadamente 400 °C (página 18, líneas 10-13).

25 Pruebas posteriores en un sistema de lecho fluidizado demostraron que un carbonato sódico,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , obtenido por calcinación de  $\text{NaHCO}_3$  a 100-150 °C en  $\text{N}_2$  hasta que cesa por completo el desarrollo de  $\text{CO}_2$ , tiene una actividad decididamente superior a temperaturas de aproximadamente 250 °C. Esta actividad disminuye gradualmente a medida que aumenta la temperatura de operación del proceso de eliminación de gases ácidos (página 18, último párrafo). Estas observaciones están de completo acuerdo con la que se conoce en la bibliografía en relación con aumento de la actividad de carbonato sódico a temperaturas de entre 150 y 300 °C.

30 La utilización comercial de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como material de partida, se ha encontrado, asimismo, que más allá de 300 °C, la capacidad absorbente disminuye a medida que aumenta la temperatura.

35 En conclusión, este documento indica que el carbonato sódico es un absorbente muy válido para la eliminación de gas ácido hasta una temperatura máxima de alrededor de 400 °C.

40 El documento EP-A-0463367 describe un procedimiento para la eliminación de los gases ácidos HCl y HF a partir de fuel gas en contacto con una mezcla de  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a altas temperaturas, es decir, a temperaturas de entre 350 y 700 °C. La mezcla absorbente utilizada no se trata previamente de ninguna manera.

Como se sabe a partir de la bibliografía y a partir de la termodinámica de esta reacción que la capacidad absorbente disminuye considerablemente al aumentar la temperatura del proceso de eliminación, esta eliminación es de baja eficiencia si se utilizan productos no activados.

45 La patente US nº 4.105.744 describe un procedimiento de neutralización de gas ácido utilizando un lecho de carbonato activo de un metal alcalino, el carbonato activo que se obtiene por ejemplo a partir de una mezcla de  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tratada a una temperatura de entre 30 y 200 °C (columna 2) con un gas activador formado, por ejemplo, por aire.

50 El producto obtenido de esta manera se utiliza en un proceso de eliminación de gas llevado a cabo sin embargo a una temperatura de entre 100 y 200 °C.

55 El documento GB-A-1176679 da a conocer un procedimiento para la producción de carbonato sódico de alta densidad a partir de bicarbonato sódico. En particular, el producto de la primera etapa del proceso es el carbonato sódico activo, que es un producto intermedio obtenido a una temperatura de hasta 265 °C y en presencia de vapor de agua (205 mm de Hg). El producto así obtenido se convierte a continuación por tratamiento térmico adicional (300-800 °C) en carbonato sódico denso.

60 El documento NL-A-9101793 da a conocer un procedimiento para la eliminación de cloruro de hidrógeno y fluoruro de hidrógeno a partir de gases de combustión procedentes de la gasificación del carbón a temperaturas superiores a 300 °C, utilizando un adsorbente de carbonato sódico. La descripción es sin embargo muy genérica y no respaldada por ningún ejemplo específico.

65 Los productos activados y no activados descritos en la técnica conocida, por tanto no permiten obtener resultados válidos desde el punto de vista de eficacia de eliminación de compuestos ácidos a temperaturas superiores a 400 °C. Según la presente invención, un procedimiento para preparar un compuesto reactivo y un producto activado

que se puede obtener por este procedimiento ahora se ha descubierto que supera los inconvenientes del estado actual de la técnica.

5 Específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de carbonato sódico activo a temperaturas superiores a 400 °C, de conformidad con la reivindicación 1.

Este tratamiento térmico puede llevarse a cabo en la presencia, en contacto con el sólido, de un gas de activación con una fracción molar de H<sub>2</sub>O y/o CO<sub>2</sub> de entre 0,13 y 1.

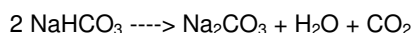
10 La invención proporciona, además, un carbonato sódico como se define en las reivindicaciones 4 a 6. Los compuestos ácidos extraíbles utilizando el carbonato obtenido por el procedimiento de la invención pueden ser, por ejemplo HCl, HF, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>.

15 El carbonato sódico según la invención se puede utilizar en un procedimiento para la eliminación de compuestos ácidos de los humos o gases a alta temperatura que comprende poner en contacto dichos compuestos con el compuesto activado de la invención en un reactor de lecho fijo o lecho fluidizado, consiguiéndose dicho contacto, en particular corriente arriba de la etapa de de recuperación de calor de los humos o de los gases.

20 Un ejemplo de un procedimiento de eliminación en el que se puede utilizar el compuesto activado de la invención se describe en la patente italiana nº 1272205.

La principal ventaja del compuesto reactivo obtenido por el procedimiento de la invención es su alta eficiencia en la eliminación de compuestos ácidos a temperaturas superiores a 400 °C y en su economía de utilización como consecuencia del alto rendimiento de la reacción.

25 El procedimiento de la invención transforma bicarbonato sódico en carbonato sódico según la siguiente reacción heterogénea:



30 Como se sabe por las leyes de la termodinámica, en esta reacción la presión de disociación o presión de equilibrio ejercida por los gases liberados por la reacción aumenta al aumentar la temperatura de equilibrio entre el reactivo y los productos de reacción. Según la invención, la temperatura a la que se lleva a cabo este procedimiento se encuentra entre la temperatura a la que la presión de equilibrio de la reacción es igual a la presión a la que se lleva a cabo el procedimiento y una temperatura de 50 °C más alta que esta última.

A modo de ejemplo, la siguiente Tabla A muestra diversas presiones a las que puede llevarse a cabo el procedimiento de la invención, y el intervalo de temperatura dentro del cual operan a las distintas presiones, en ausencia de gas de activación.

40

Tabla A			
Presión de trabajo (bar abs)	(bar)	Temperatura de equilibrio (°C)	Temperatura máxima (°C)
1 (comparativo)		120	170
2		134	184
4		148	198
6		158	208
8		164	214
10		170	220
12		174	224
14		178	228
16		182	232

45 El gas de activación que puede ser utilizado en el procedimiento de preparación de la invención consiste en un aire y/o gas inerte, H<sub>2</sub>O<sub>vap</sub> y/o una mezcla de dióxido de carbono. El contenido en agua y CO<sub>2</sub> puede representar, por ejemplo, un total del 35% de volumen.

Con el gas de activación ausente y operando a la presión atmosférica anterior, el intervalo de temperatura preferido está entre las temperaturas de equilibrio mostradas en la Tabla A y una temperatura de 20 °C más alta que dichas temperaturas de equilibrio.

50

Con la activación de gas presente y operando a la presión atmosférica anterior, el intervalo de temperatura preferido está comprendido entre las temperaturas de equilibrio mostradas en la Tabla A y una temperatura de 20°C inferior a dichas temperaturas de equilibrio, con una fracción molar de agua y/o dióxido de carbono de entre 0,26 y 0,60.

5 En general, si en el procedimiento de la invención, el tratamiento térmico se efectúa a una temperatura próxima a la temperatura de equilibrio, se requieren tiempos más largos, pero se obtienen productos que son más activas a una temperatura más alta.

10 Los compuestos reactivos se pueden utilizar en una reacción de eliminación de compuestos ácidos a una temperatura de entre 400 y 600°C de humos o gases.

15 En particular, el compuesto reactivo se puede utilizar como tal o mezclado con un material inerte, que puede ser, por ejemplo sílice o alúmina a elección. La relación en peso de compuesto reactivo a inerte puede variar desde 1:03 a 3:17, en función del procedimiento de poner en contacto el gas y el sólido.

Los humos o gases tratados por el procedimiento de eliminación son productos de la combustión, gasificación y/o pirólisis de material combustible.

20 Las características y ventajas del producto de la invención serán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada proporcionada a modo de ejemplo no limitativo.

25 El carbonato sódico activo obtenido por el procedimiento de la invención comprende partículas micrónicas aglomerados en una estructura muy porosa, como se muestra por un microscopio electrónico de barrido en las figuras 1A y 1B. Éste tiene, por lo tanto, una estructura que es considerablemente diferente de la estructura de un grano de bicarbonato sódico antes de la reacción de descarbonatación (Figuras 2A y 2B).

30 En particular, esta estructura se caracteriza por la presencia de grandes poros, una superficie específica de 4,37 m<sup>2</sup>/g, una densidad aparente de 0,82 g/cc, una relación de vacío de 37% y un tamaño de partícula de aproximadamente dos micras.

Es precisamente la estructura que se muestra en las figuras 1A y 1B, que puede obtenerse sólo por el tratamiento de descarbonatación de la invención, lo que permite que el carbonato sea eficaz a alta temperatura en el proceso de eliminación de compuesto de ácido, en particular, para el ácido clorhídrico.

35 Las figuras 1A, 1B y 2A, 2B muestran micrografías SEM a 600x y 2980x de la superficie de una partícula de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> obtenida por el procedimiento de la invención, y de la superficie de una partícula de bicarbonato sódico comercial (bicarbonato farmacéutico BICAR CODEX de Solvay), respectivamente.

40 Los parámetros que han demostrado ser críticos para la producción eficaz de un reactivo en la reacción posterior de eliminación son la composición del gas en contacto con el sólido, la temperatura de descarbonatación sólido y la velocidad de reacción consiguiente.

45 A este respecto, se ha verificado (y se reseña en el Ejemplo Comparativo 2) que los productos obtenidos con diferentes parámetros de la reacción de descarbonatación tienen diferentes estructuras, caracterizadas por una gran superficie específica que proceden de la formación de muy numerosos poros de pequeño diámetro, y no son activos en la eliminación de compuestos ácidos a temperaturas superiores a 400°C, mostrando su actividad máxima alrededor de 200°C.

50 El compuesto activo se puede preparar en reactores de varios tipos, en condiciones estáticas o dinámicas, con un lecho fluidizado continuo o discontinuo.

55 En particular, el procedimiento de preparación de carbonato puede llevarse a cabo en el sistema A mostrado en la Figura 3, que consiste en un reactor de lecho fluidizado 11 formado a partir de un cilindro de vidrio Pyrex de 77 mm de diámetro con una base cónica 12, aislado externamente con fibra cerámica 13. Un vidrio sinterizado poroso 14 se coloca a 130 mm desde el extremo del reactor. Una corriente gaseosa de aire, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O calentada a aproximadamente la temperatura de reacción mediante un intercambiador de calor eléctrico que utiliza glicol como fluido intermedio se alimenta al extremo inferior del reactor 15 (diámetro 8 mm). Tan pronto como el sistema alcanza la temperatura de reacción, el reactor se carga con el bicarbonato. El control de caudal y de temperatura se efectúan mediante un sistema informático.

60 El proceso de preparación también puede llevarse a cabo en el sistema B mostrado en la Figura 4, en el que el reactor 21 se compone de un recipiente de vidrio pyrex 22 de 200 mm de altura útil y que tiene un diámetro de 135 mm con una camisa exterior 23 de 180 mm de diámetro. El glicol circula en circuito cerrado entre la camisa 23 y serpentines de calentamiento adecuados. La temperatura se controla mediante un controlador electrónico que actúa sobre los elementos de calentamiento por resistencia, con un recipiente de expansión 24 que compensa la variación de volumen a medida que varía la temperatura.

Una corriente gaseosa de aire, CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O<sub>vap</sub> de caudal conocido precalentada a la temperatura de reacción se alimenta en la parte inferior del reactor 25, que está separada de la parte superior por una placa porosa 26. Cuando el sistema alcanza la temperatura establecida, el reactor 21 se carga por su extremo superior con NaHCO<sub>3</sub>.

El proceso de preparación también puede llevarse a cabo en un sistema C mostrado en la Figura 4b, en el que el reactor 30 se compone de un recipiente de metal 31 resistente a la presión de altura útil de 150 mm y diámetro de 55 mm, equipado con un sistema de presurización 32, un agitador mecánico 33 y un sistema 34 para medir la corriente absorbida por el motor del agitador 33. El reactor 30 está situado dentro de un horno 34 con calefacción eléctrica y con un sistema de control de la temperatura, no mostrados en la figura. La temperatura dentro del reactor 30 se mide por un termopar 35, la señal de que se registra por un sistema electrónico de adquisición de datos, no se muestra en la figura. La presión de trabajo del reactor viene fijada por el sistema de presurización 32 mediante el reductor de presión 36 de un cilindro de nitrógeno que alimenta una corriente de este gas a través de una tubería conectada al recipiente a presión 37 del agitador mecánico 33. El eje 38 del agitador mecánico 33 está colocado dentro de un tubo metálico 39 conectado al reactor 30.

El gas que circula por el tubo 39 se une al gas producido por descomposición del bicarbonato contenido en el reactor 30 y es expulsado a la atmósfera, junto con este último de gas, por la válvula 40.

La temperatura del horno 34 se fija según la presión ajustada por el sistema de presurización 32.

El material de partida utilizado era bicarbonato sódico comercial, que se tamizó para obtener una sustancia reaccionante con buenas características de fluidificación para obtener un producto sin finos, que podría separarse del gas con ciclones, según lo previsto, por ejemplo, en el procedimiento reivindicado en la patente italiana nº 1272205.

Específicamente, se utilizó NaHCO<sub>3</sub> con un tamaño de partícula de entre 53 y 125 micras.

A título ilustrativo se proporcionan los siguientes ejemplos.

#### **Ejemplo 1 (comparativo)**

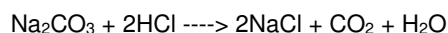
Un material de partida que consiste en 474 g de NaHCO<sub>3</sub> que tiene un tamaño de partícula de entre 75 y 125 micras se descarbonató en el reactor de lecho fluidizado mostrado en la Figura 4, a una temperatura de entre 112°C y 118°C, durante un tiempo de 8,5 horas, por fluidificación con una corriente de aire, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> de 41,5 lN/min de caudal total, y con una composición volumétrica de 65% de aire, 17,5% de H<sub>2</sub>O y 17,5% de CO<sub>2</sub>, y una presión parcial de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> de 266 mm Hg.

La evolución de la descarbonatación en función del tiempo y de la temperatura en función del tiempo se muestran en la figura 5.

El producto obtenido, que consiste en más de 98% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y que tiene la morfología mostrada en la Figura 6a, tiene poros grandes y un tamaño de partícula de aproximadamente dos micras. Su superficie específica, medida con un Carlo Erba Sorpomatic 1900, es 4,37 m<sup>2</sup>/g. Después de calentar a 500°C durante 1 hora su superficie específica es de 2,80 m<sup>2</sup>/g.

Se utilizó a continuación en un proceso de eliminación de compuestos ácidos.

Específicamente, el carbonato activo se ensayó en un reactor en el que se llevó a cabo la siguiente reacción a temperatura fija:



La actividad de dicho producto como compuesto ácido absorbente a alta temperatura se determinó mediante un ensayo técnico normalizado según el siguiente procedimiento: una cantidad conocida del producto a ensayar (3 g), se mezcla con 17 g de SiO<sub>2</sub> con un tamaño de partícula de entre 53 y 180 micras, se coloca en el reactor de temperatura controlada mostrado en la figura 7, que está a una temperatura de 500°C. En concreto, la planta de pruebas de reactividad mostrada en la figura 7 comprende tres unidades principales, a saber, una primera unidad (71) para alimentar y dosificar el HCl gaseoso; una segunda unidad que consta de un reactor de lecho fluidizado que consiste en un tubo cilíndrico 73 de cuarzo (diámetro 20 mm, longitud 750 mm) con un vidrio sinterizado poroso 74 de 3 mm colocada 390 mm del extremo inferior del reactor, y provista de un sistema de calentamiento y el aislamiento 72, la temperatura dentro del reactor, medida por un termopar colocado adecuadamente, que está fijada, controlada y registrada por un sistema informatizado, y, por último, una tercera unidad consistente en un sistema de lavado 75 para el gas que sale del reactor 76, y un sistema de medición de pH 77.

Un caudal de aire de 0,5 IN/min se alimenta a continuación al reactor. Después de unos 2 a 8 minutos, es decir, una vez que la temperatura del reactor se ha estabilizado, se dosifica ácido clorhídrico gaseoso con el eudiómetro 71. Una cantidad de ácido clorhídrico equivalente a un caudal de 0,025 IN/min se alimenta transfiriendo 2000 cc de aceite con la bomba peristáltica. Los equivalentes de ácido clorhídrico gaseoso alimentados son 1,47 veces los equivalentes contenidos en el carbonato sódico ensayado, para poder observar la aparición de ácido clorhídrico en la columna en la que el gas se lava con agua, incluso si el gas ácido es eliminado estequiométricamente por el absorbente ensayado.

El porcentaje de carbonato convertido por el ácido alimentado y por lo tanto la reactividad de carbonato puede obtenerse midiendo el pH de la solución acuosa en la que se absorbe el ácido clorhídrico no convertido, y por análisis de cloruros al final del ensayo.

La curva de pH demuestra que éste se mantiene en un valor alto (superior a 4) durante todo el tiempo durante el cual el carbonato sódico es eficaz contra el ácido clorhídrico. Cuando éste ya no es retenido completamente por el absorbente sólido y se disuelve en agua, hay una disminución consiguiente del pH de la solución. La figura 8 muestra la variación en el pH de la solución de lavado en función de la cantidad de ácido clorhídrico alimentado.

La actividad del carbonato obtenido en este ejemplo se ensayó como ya se ha descrito, es decir, una corriente de aire de 0,5 IN/min mezclado con una corriente de ácido clorhídrico de 0,025 IN/min se alimentó al reactor a la temperatura de reacción, donde la reacción descrita se llevó a cabo.

El gas efluente se alimentó a un barboteador y luego se liberó a la atmósfera, llegando a disolverse el ácido no retenido por el sólido en la solución acuosa presente en el barboteador y determinándose por la reducción en el pH de la solución.

El carbonato obtenido en este ejemplo es sumamente reactivo, eliminando todo el ácido alimentado hasta aproximadamente el 77% de la cantidad estequiométrica. El análisis del producto de reacción al final de la prueba mostró un contenido de NaCl de 86,3%

### 30 **Ejemplo 2 (comparativo)**

Un material de partida que consiste en 60 g de  $\text{NaHCO}_3$  de tamaño de partícula entre 75 y 125 micras se descarbonata por tratamiento térmico en un lecho fluidizado en el reactor mostrado en la Figura 3, a una temperatura de entre 120 °C y 130 °C durante 5 horas utilizando sólo aire a un caudal de 20 IN/min. El producto, cuya morfología se muestra en la Figura 6b, tiene numerosos poros de pequeña dimensión y tiene una superficie específica grande, de 8,24 m<sup>2</sup>/g. Este valor desciende a 1,84 m<sup>2</sup>/g después de calentar el producto a 500 °C durante 1 hora.

Cuando se somete a análisis termogravimétrico, el producto muestra un pico exotérmico a una temperatura de aproximadamente 400 °C, lo que no se encuentra en el producto del Ejemplo 1. Este diferente comportamiento indica claramente un cambio estructural.

Cuando se utiliza en un procedimiento de eliminación de compuesto de ácido análogo al descrito en el Ejemplo 1, este producto dio los siguientes resultados:

- ácido retenido antes del descenso del pH: 13% del valor estequiométrico;
- composición sólida al final de la prueba: 18% de NaCl.

La poca reactividad a alta temperatura del producto obtenido en el Ejemplo 2 procede de la reducción de la superficie específica como consecuencia de los cambios estructurales observados por el análisis termogravimétrico.

### 60 **Ejemplo 3 (comparativo)**

Un material de partida que consiste en 475 g de  $\text{NaHCO}_3$  de tamaño de partícula entre 75 y 125 micras se descarbonata por tratamiento térmico en el reactor de lecho fluidizado mostrado en la Figura 4, a una temperatura de entre 110 °C y 115 °C durante 5 horas por fluidificación con aire y corriente de  $\text{H}_2\text{O}$  a un caudal total de 31 IN/min y con una composición volumétrica de 65% de aire y 35% de  $\text{H}_2\text{O}$ , a una presión parcial de  $\text{H}_2\text{O}$  de 266 mm de Hg.

El producto obtenido tiene una morfología similar a la mostrada en la Figura 6a. Cuando se utiliza en el sistema de eliminación de compuestos ácidos descrito en el Ejemplo 1, a una temperatura de 500 °C, este carbonato dio los siguientes resultados:

- ácido retenido antes del descenso del pH: 96,15% del valor estequiométrico;
- composición sólida al final de la prueba: 98,99% de NaCl.

**Ejemplo 4**

5 Un material de partida que consiste en 400 g de  $\text{NaHCO}_3$  de tamaño de partícula entre 53 y 500 micras se descarbonata por tratamiento térmico en el reactor presurizable mostrado en la Figura 4b, a una temperatura de entre 170°C y 200°C durante 18 horas, manteniéndose la presión en el reactor a 10 bares absolutos, y manteniéndose el producto en contacto sólo con sus productos de descomposición gaseosos.

10 El producto obtenido tiene una morfología similar a la mostrada en la Figura 6a. Cuando se utiliza en el sistema de eliminación de compuesto de ácido clorhídrico descrito en el Ejemplo 1, a una temperatura de 550°C, este carbonato dio los siguientes resultados:

- ácido retenido antes del descenso de pH: 89,4% del valor estequiométrico;
- 15 - composición sólida al final de la prueba: 95,68% de NaCl.

**Ejemplo 5**

20 Un material de partida que consiste en 400 g de  $\text{NaHCO}_3$  de tamaño de partícula entre 75 y 180 micras se descarbonata por tratamiento térmico en el reactor presurizable mostrado en la Figura 4b, a una temperatura de entre 180°C y 195°C durante 20 horas, manteniéndose la presión en el reactor a 16 bares absolutos, y manteniéndose el producto en contacto sólo con sus productos de descomposición gaseosos.

25 El producto obtenido tiene una morfología similar a la mostrada en la Figura 6a. Cuando se utiliza en el sistema de eliminación de compuesto de ácido clorhídrico descrito en el Ejemplo 1, a una temperatura de 550°C, este carbonato dio los siguientes resultados:

- ácido retenido antes del descenso del pH: 87,20% del valor estequiométrico;
- 30 - composición sólida al final de la prueba: 89,09% de NaCl.

**Ejemplo 6**

35 Un material de partida que consiste en 120 g de  $\text{NaHCO}_3$  de tamaño de partícula entre 106 y 125 micras se descarbonata por tratamiento térmico en el reactor presurizable mostrado en la Figura 4b, con el agitador en funcionamiento, a una temperatura de entre 170°C y 175°C durante 20 horas, manteniéndose la presión en el reactor a 10 bares absolutos, y manteniéndose el producto en contacto sólo con sus productos de descomposición gaseosos.

40 El producto obtenido tiene una morfología similar a la mostrada en la Figura 6a. Cuando se utiliza en el sistema de eliminación de compuesto de ácido clorhídrico se describe en el Ejemplo 1, a una temperatura de 550°C, este carbonato dio los siguientes resultados:

- ácido retenido antes del descenso del pH: 97,59% del valor estequiométrico;
- 45 - composición sólida al final de la prueba: 99,81% de NaCl.

50 Cuando se utiliza en el sistema de eliminación de compuesto de ácido clorhídrico descrito en el Ejemplo 1 a una temperatura de 580°C, el mismo carbonato dio los siguientes resultados:

- ácido retenido antes del descenso del pH: 78,96% del valor estequiométrico;
- composición sólida al final de la prueba: 82,85% de NaCl.

**Ejemplo 7 (comparativo)**

60 Un material de partida que consiste en 60 g de  $\text{NaHCO}_3$  de tamaño de partícula entre 53 y 500 micras se descarbonata por tratamiento térmico en el reactor de lecho fluidizado mostrado en la Figura 3, a una temperatura de entre 105°C y 120°C durante 22 horas por fluidificación con una corriente de 11 lN/min de caudal total, que consiste en 54,6% de volumen de aire, 22,7% de volumen de  $\text{H}_2\text{O}$  y 22,7% de volumen de  $\text{CO}_2$ .

65 El producto obtenido tiene una morfología similar a la mostrada en la Figura 6a. Cuando se utiliza en el sistema de eliminación de compuesto de ácido clorhídrico descrito en el Ejemplo 1, a una temperatura de 500°C, este carbonato dio los siguientes resultados:

- ácido retenido antes del descenso de pH: 75,0% del valor estequiométrico;

- composición sólida al final de la prueba: 79,33% de NaCl.

5 La Tabla B a continuación muestra las características físicas medidas para los productos activados obtenidos en los Ejemplos 1 y 2.

Tabla B

Compuesto	Densidad aparente g/cc	Superficie específica m <sup>2</sup> /g	Relación al vacío %	Tamaño de partículas micras
Bicarbonato	1,30	-	-	53-125
Carbonato C. Erba por análisis	1,24	0,40	18	53-125
Carbonato (Ej. 1)	0,82	4,37	37	75-125
Carbonato (Ej. 1) calentado a 500 °C		2,80		
Carbonato (Ej. 2)	0,82	8,24	37	75-125
Carbonato (Ej. 2) calentado a 500 °C		1,84		

10 El gráfico de la Figura 9 muestra una comparación entre la reactividad a 500 °C de los compuestos de los Ejemplos 1 a 3 y 7, la reactividad a 550 °C de los compuestos de los Ejemplos 4, 5 y 6, y la reactividad a 580 °C del compuesto del Ejemplo 6.

15 Este gráfico muestra claramente que el producto de la invención tiene una actividad considerablemente mayor que el producto preparado por los procedimientos del estado de la técnica.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de carbonato sódico, activo para la eliminación de compuestos ácidos de los humos o gases a una temperatura superior a 400 °C, caracterizado porque el bicarbonato sódico  $\text{NaHCO}_3$  es tratado térmicamente a una temperatura comprendida entre 134 y 250 °C y a una presión de trabajo entre 2 y 20 bar abs, en ausencia de gas de activación, y a una temperatura comprendida entre 114 °C y 250 °C y a una presión de trabajo comprendida entre 2 y 20 bar abs, en presencia de un gas de activación y en el que dicho tratamiento térmico es llevado a cabo en ausencia o en presencia, en contacto con el sólido, de un gas de activación, que consiste en una mezcla de aire y/o gas inerte,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}$  y/o  $\text{CO}_2$ , con una fracción molar de  $\text{H}_2\text{O}$  y/o  $\text{CO}_2$  comprendida entre 0,26 y 0,60.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de  $\text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}$  y  $\text{CO}_2$  es un total de aproximadamente el 35% en volumen.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carbonato sódico de partida tiene un tamaño de partícula comprendido entre 53 y 125 micras.
4. Carbonato sódico que puede obtenerse mediante el procedimiento según la reivindicación 1, en el que el bicarbonato sódico  $\text{NaHCO}_3$ , que tiene un tamaño de partícula entre 53 y 500 micras es tratado térmicamente a una temperatura comprendida entre 170 y 200 °C, a una presión de trabajo de 10 bar abs durante un tiempo de reacción de 18 horas, en ausencia de un gas de activación, siendo dicha reacción realizada en un reactor que consiste en un recipiente metálico 31 resistente a la presión, de 150 mm de altura útil y 55 m de diámetro, equipado con un sistema de presurización 32, un agitador mecánico 33 y un sistema 34 para medir la corriente absorbida por el motor del agitador 33.
5. Carbonato sódico que puede obtenerse mediante el procedimiento según la reivindicación 1, en el que el bicarbonato sódico  $\text{NaHCO}_3$ , que tiene un tamaño de partícula comprendido entre 75 y 180 micras es tratado térmicamente a una temperatura comprendida entre 180 y 195 °C, a una presión de trabajo de 16 bar abs durante un tiempo de reacción de 20 horas, en ausencia de un gas de activación, siendo dicha reacción realizada en un reactor que consiste en un recipiente metálico 31 resistente a la presión, de 150 mm de altura útil y 55 m de diámetro, equipado con un sistema de presurización 32, un agitador mecánico 33 y un sistema 34 para medir la corriente absorbida por el motor del agitador 33.
6. Carbonato sódico que puede obtenerse mediante el procedimiento según la reivindicación 1, en el que el bicarbonato sódico  $\text{NaHCO}_3$ , que tiene un tamaño de partícula comprendido entre 106 y 125 micras es tratado térmicamente a una temperatura comprendida entre 170 y 175 °C, a una presión de trabajo de 10 bar abs durante un tiempo de reacción de 20 horas, en ausencia de un gas de activación, siendo dicha reacción realizada en un reactor que consiste en un recipiente metálico 31 resistente a la presión, de 150 mm de altura útil y 55 m de diámetro, equipado con un sistema de presurización 32, un agitador mecánico 33 y un sistema 34 para medir la corriente absorbida por el motor del agitador 33.

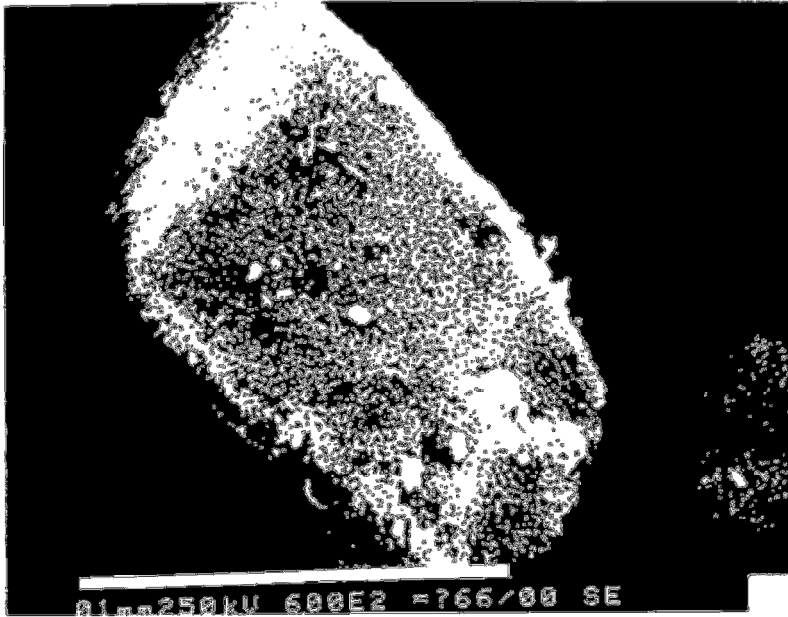


Fig.1A

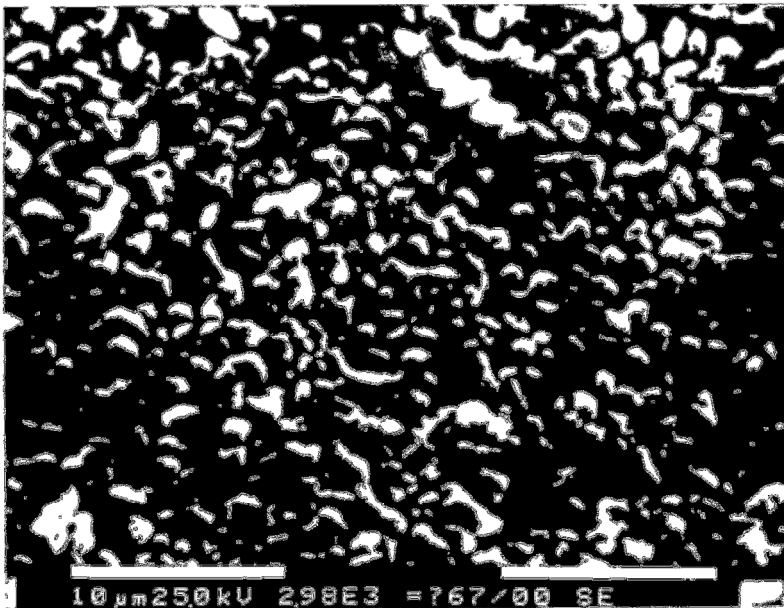


Fig.1B

Micrografías S.E.M. a 600x y 2980x de la superficie de un grano de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, obtenido por el procedimiento de la presente invención

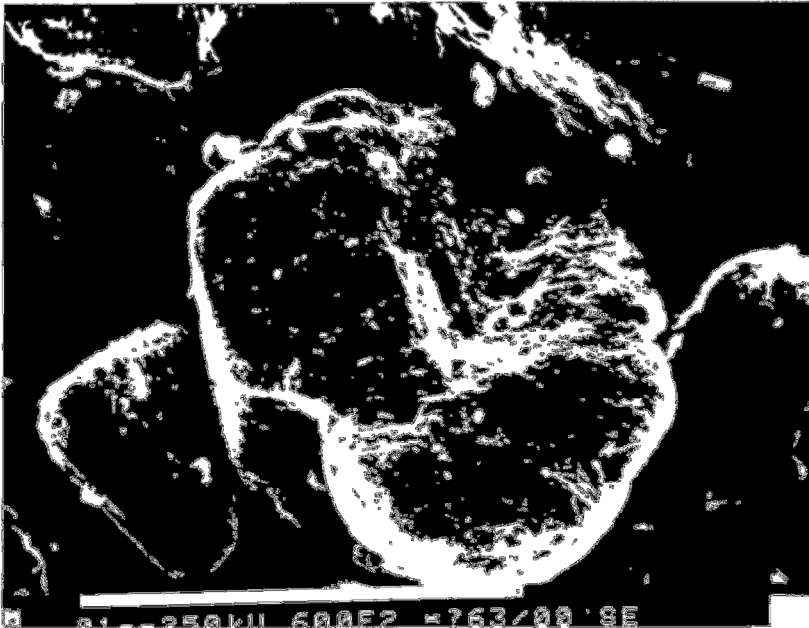


Fig.2A

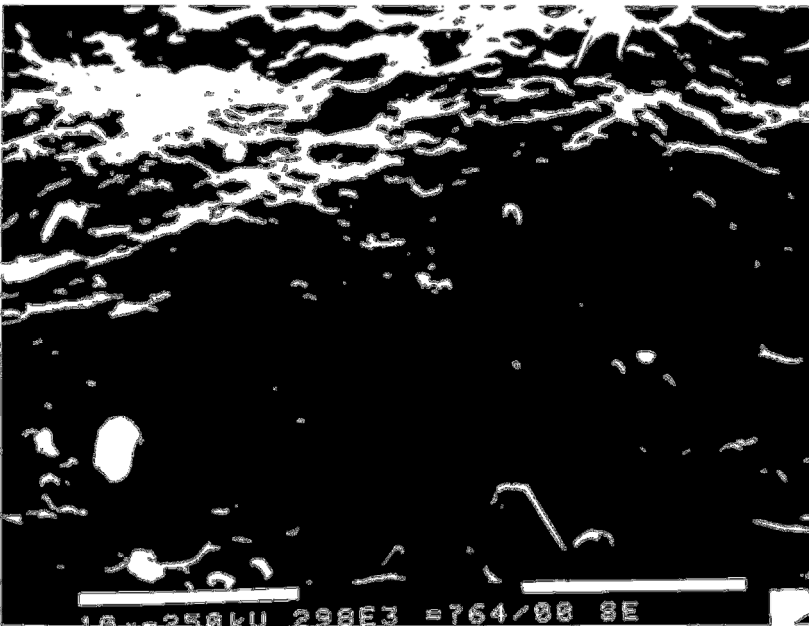
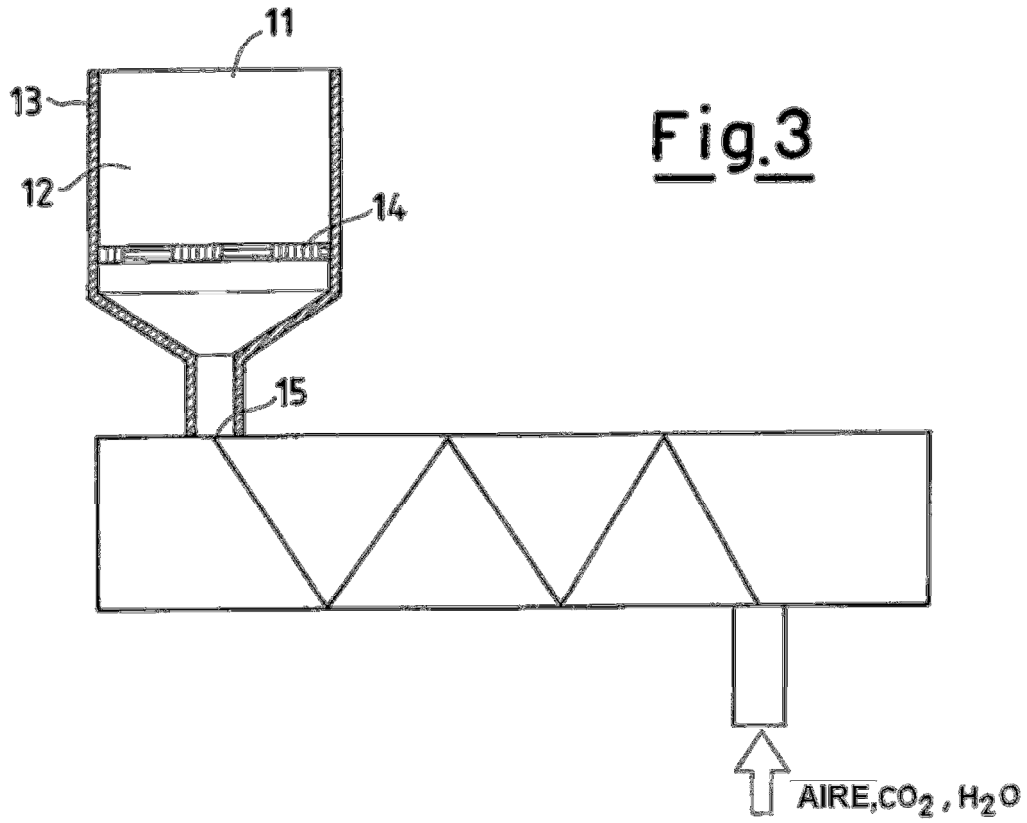
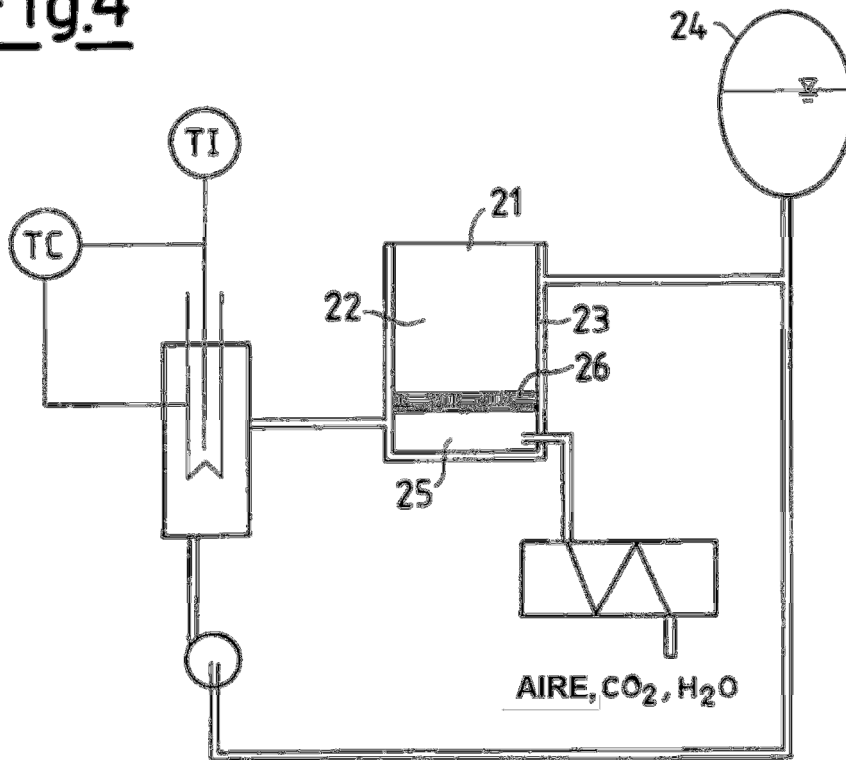


Fig.2B

Micrografías S.E.M. a 600x y 2980x de la superficie de un grano de bicarbonato sódico comercial;



**Fig.4**



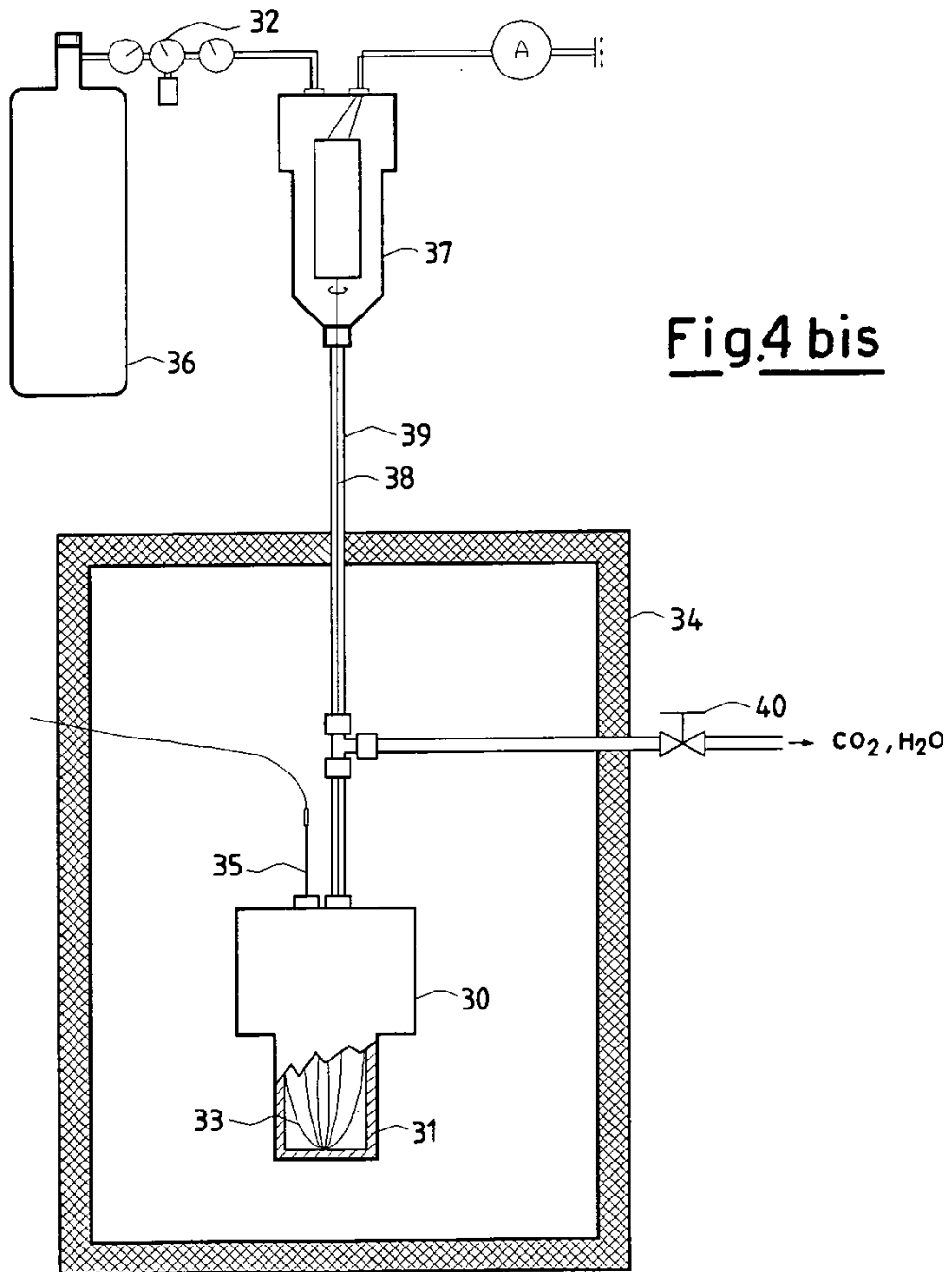


Fig.4 bis

**Fig.5**

Descarbonatación en lecho fluido termostatzado

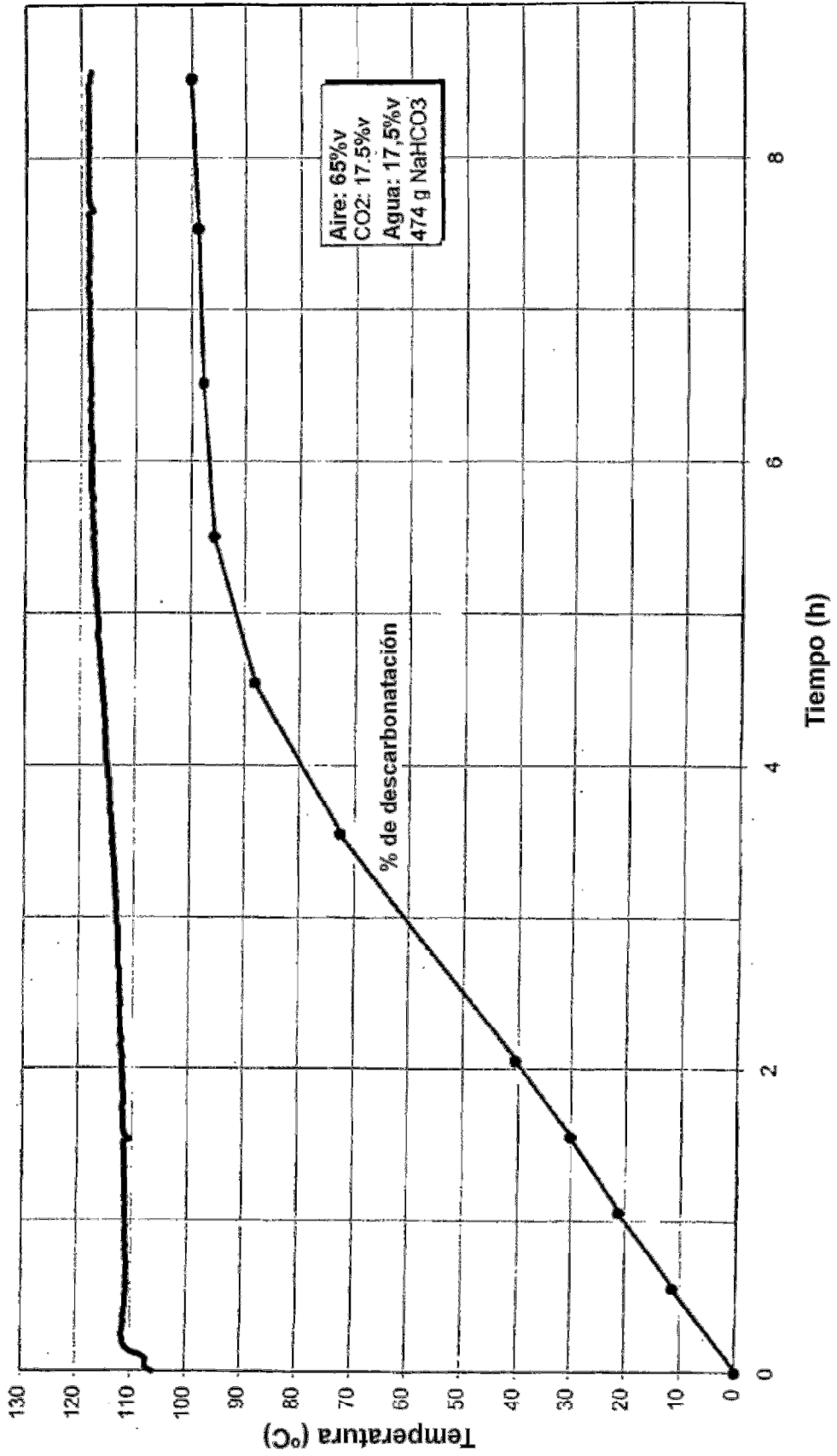




Fig.6A

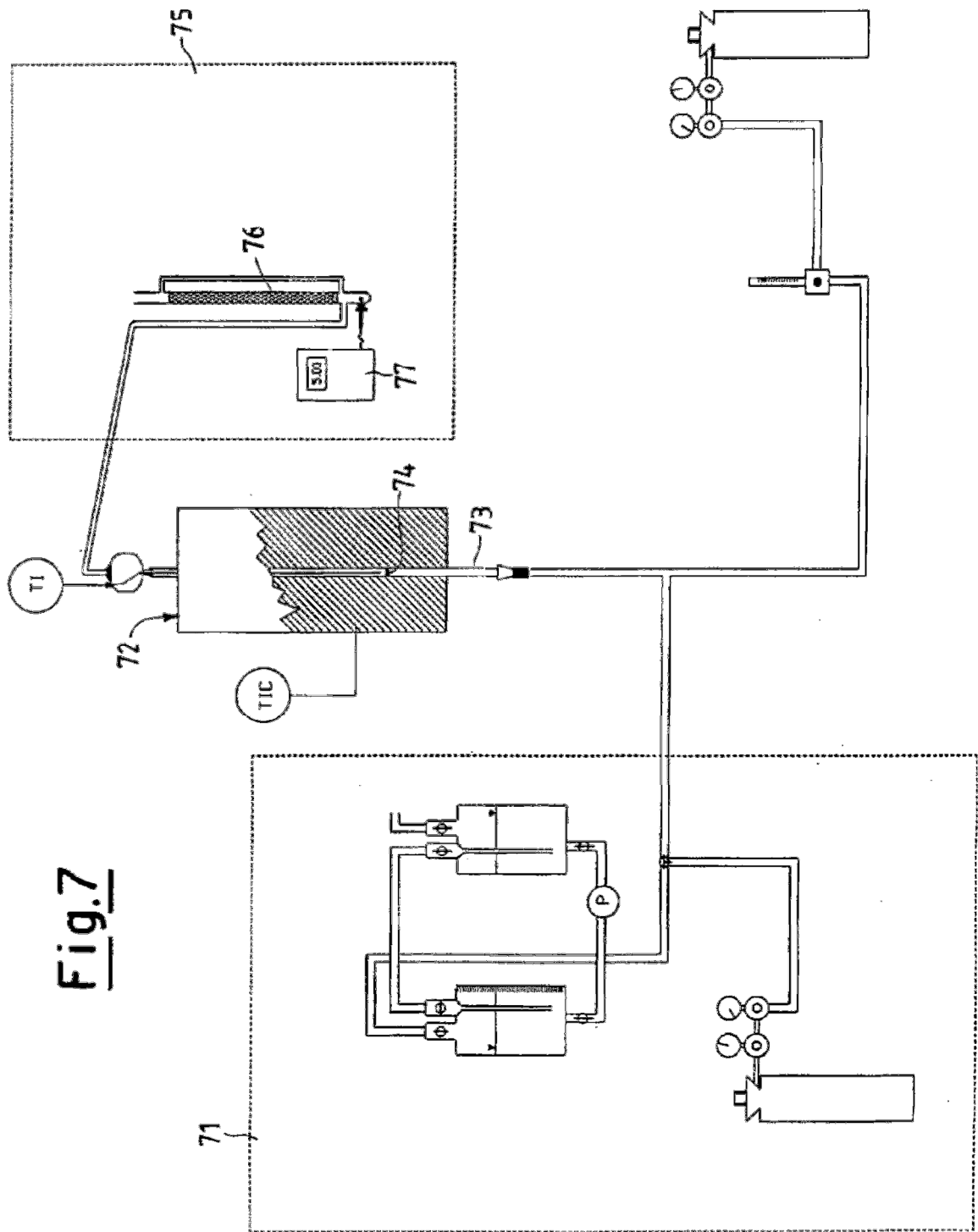
a) Lecho fluido – presión parcial  $H_2O + CO_2$ :  
35% vol. - 266 mm Hg



Fig.6B

b) Lecho fluido – sólo aire

Morfología de la superficie de dos tipos diferentes de carbonato



**Fig. 7**



Reactividad a 500°C de bicarbonato descarbonatado en lecho fluido termostatzado

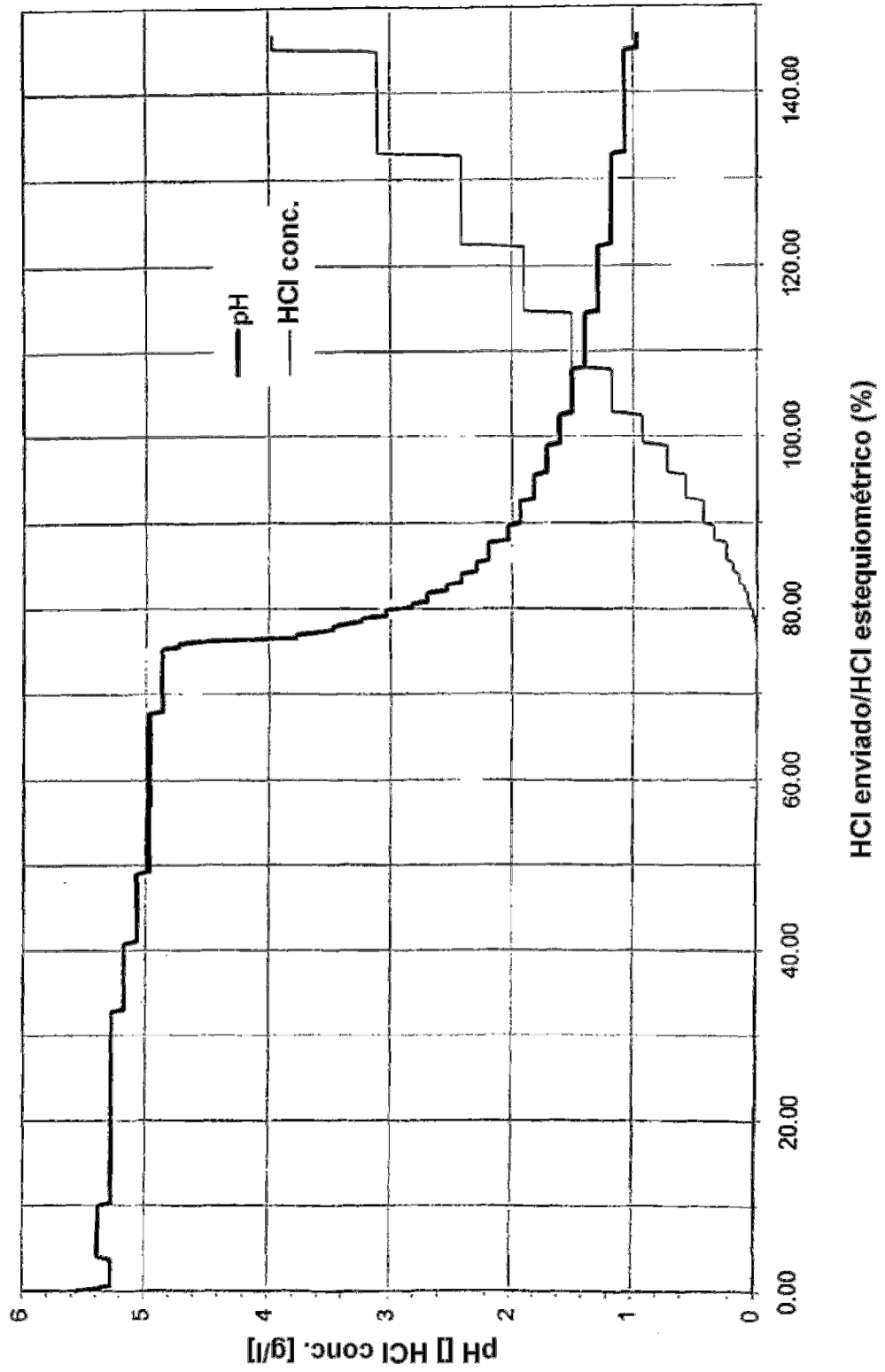


Fig.8

Fig.9

