

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 971**

51 Int. Cl.:

C10G 75/00 (2006.01)
C01B 31/18 (2006.01)
C01B 31/20 (2006.01)
F16L 58/04 (2006.01)
C10G 9/36 (2006.01)
C10G 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2011 E 11724335 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2585560**

54 Título: **Procedimiento para convertir carbón**

30 Prioridad:

28.06.2010 CN 201010212803

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

07.07.2015

73 Titular/es:

GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)
1 River Road
Schenectady, NY 12345, US

72 Inventor/es:

DENG, ZHIGANG;
PENG, WENQING;
LIN, CHUAN;
WANG, SHIZHONG;
FU, QIJIA;
GU, YANFEI;
WU, ZHAOPING;
LIANG, YANGANG y
SHE, MINGGANG

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 539 971 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

Procedimiento para convertir carbón

Antecedentes

La invención se refiere, en general, a procedimientos para convertir el carbón en óxido de carbono.

- 5 En la industria petroquímica, hidrocarburos tales como el metano, propano, butano, heptano, gas licuado de petróleo, nafta, y gasóleo se someten a craqueo en aparatos, en presencia del 30 % en peso aproximadamente al 70 % en peso aproximadamente de vapor de agua, a temperaturas de entre 700 °C aproximadamente y 870 °C aproximadamente para producir olefinas ligeras tales como etileno y propileno. Algunas veces, hidrocarburos tales como los productos de cola de la destilación atmosférica y al vacío de aceite en bruto se someten a craqueo en aparatos a una temperatura en el intervalo de 480 °C aproximadamente a 600 °C aproximadamente en presencia del 1 % en peso aproximadamente al 2 % en peso aproximadamente de vapor de agua.

- 10 Durante los procedimientos de craqueo de hidrocarburos, normalmente se produce la acumulación de depósitos carbonosos (es decir, depósitos de coque) sobre las superficies de contacto de los componentes del aparato, por ejemplo, las superficies internas de los tubos radiantes del equipo del horno. Las superficies internas de los tubos radiantes quedan recubiertas gradualmente con una capa de coque que incrementa la temperatura del metal del tubo radiante (TMT) e incrementa la caída de temperatura a través de los serpentines radiantes. Además, la acumulación de coque afecta perjudicialmente a las características físicas de los componentes del aparato, tales como los tubos radiantes, al deteriorar las propiedades mecánicas como la rotura por tensión, la fatiga térmica, y la ductilidad.

- 15 Para descoquizar los componentes del aparato, el aparato se tiene que dejar fuera del servicio periódicamente. Normalmente, la descoquización se realiza mediante la combustión de los depósitos de coque con vapor de agua/aire a temperaturas de hasta 1000 °C. Dichas operaciones de descoquización son necesarias cada 10 a 80 días aproximadamente, dependiendo del modo de operación, los tipos de hidrocarburos, y dan lugar a una pérdida en la producción puesto que para dicha operación de descoquización se debe detener la introducción de hidrocarburos.

- 20 Para superar las desventajas de la acumulación de coque sobre los componentes del aparato, tales como las superficies internas del tubo del horno, se han considerado diferentes procedimientos. Estos enfoques incluyen: por ejemplo, la gasificación catalítica de coque para producir óxido de carbono (CO/CO₂) e hidrógeno como en el documento de Estados Unidos 2009/0166259. No obstante, hasta la fecha se sigue buscando un procedimiento eficaz para la gasificación del coque, es decir, la conversión de carbón en óxido de carbono (CO y/o CO₂). En el documento de Estados Unidos 3.733.186 se desvela un procedimiento de gasificación de flujo controlado en dos etapas.

- 25 Por tanto, es deseable proporcionar un procedimiento para la conversión de carbón en óxido de carbono y un procedimiento y un aparato para el craqueo de hidrocarburos, en el que se reduzca/mitigue eficazmente la acumulación de depósitos de coque.

- 30 La carnegeita es la forma a alta temperatura de la Na[AlSiO₄]-nefelina, que se puede preparar recociendo la nefelina por encima de 1530 K (1256,85 °C) con la posterior inactivación a temperatura ambiente. Se ha informado del intercalado de óxido de calcio en la Na[AlSiO₄]-carnegeita para obtener compuestos (Na₂O)_{≤0.33}Na[AlSiO₄] en un artículo titulado "Interstitial Cristobalite-type Compounds (Na₂O)_{≤0.33}Na[AlSiO₄]" y publicado en el JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 61, 40-46 (1986). También se ha informado de Na₈Al₄Si₄O₁₈ en Beitrage zur Beaktionsfahigkeit der silicate bei niedrigen temperaturen, II. Mitteilung., Die Strukturen Na₂O-reicher carnegeite., Von Werner Borchert und Jurgen Keidel, Heidelberg, Mit 6 Textabbildungen, (Eingegangen am 17, Marz 1947). No obstante, parece haber pocos (si es que lo hay) o ningún informe acerca de cómo usar esta clase de materiales de tipo carnegeita intercalados con o ricos en Na₂O.

45 **Breve descripción**

En un aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la conversión de carbón en un óxido de carbono, que comprende: la puesta en contacto de carbón con vapor de agua en presencia de un material de tipo carnegeita de fórmula (Na₂O)_xNa₂[Al₂Si₂O₈], en la que 0 < x ≤ 1.

Dibujos

- 50 Estas y otras características, aspectos, y ventajas de la presente invención se comprenderán mejor después de la lectura de la descripción detallada con referencia a los dibujos acompañantes, en los que:

la Figura 1 muestra los porcentajes de reducción en peso del negro de carbón en la muestra 1 y la muestra 2 después de que la muestra 1 y la muestra 2 se hayan expuesto a la mezcla de helio-vapor de agua comparado antes de su exposición a diferentes temperaturas;

la Figura 2 muestra la concentración de dióxido de carbono generado después de que la muestra 1 y la muestra 2 se hayan expuesto a la mezcla de helio-vapor de agua a diferentes temperaturas;

la Figura 3 muestra una parte de un tubo de horno usado de acuerdo con una realización de la presente invención; y

la Figura 4 muestra una vista en sección transversal a lo largo de la línea A-A de la Figura 3.

5 **Descripción detallada**

En un aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la conversión de carbón en un óxido de carbono, que comprende: la puesta en contacto con vapor de agua en presencia de un material de tipo carnegeita de fórmula $(\text{Na}_2\text{O})_x\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, en la que $0 < x \leq 1$.

10 En algunas realizaciones, el contacto se produce a una temperatura en el intervalo de 400 °C aproximadamente a 1000 °C aproximadamente, o preferentemente de 450 °C aproximadamente a 950 °C aproximadamente, o de 500 °C aproximadamente a 950 °C aproximadamente, o preferentemente de 750 °C aproximadamente a 950 °C aproximadamente. El óxido de carbono comprende dióxido de carbono y/o monóxido de carbono.

En algunas realizaciones, el material de tipo carnegeita está cubierto a la superficie de contacto.

En algunas realizaciones, la superficie de contacto comprende un recubrimiento de $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ de tipo carnegeita.

15 El recubrimiento del material de tipo carnegeita se puede aplicar usando diferentes procedimientos, por ejemplo, pulverización de plasma al aire, recubrimiento en suspensión, recubrimiento de sol-gel, y recubrimiento en solución. En algunas realizaciones, el material de carnegeita se recubre usando el procedimiento de recubrimiento en suspensión.

20 El aparato puede ser cualquier aparato en el que se realice el craqueo de hidrocarburos. En algunas realizaciones, el aparato comprende al menos uno de un tubo de horno, un empalme tubular, un recipiente de reacción, y un tubo radiante.

En referencia a la Figura 3 y Figura 4, un tubo de horno 10 usado de acuerdo con una realización de la invención comprende una superficie de contacto 12 accesible a al menos un hidrocarburo (no mostrado) que fluye a través de su cavidad 14.

25 En algunas realizaciones, el material de tipo carnegeita tiene la fórmula $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$.

En algunas realizaciones, el material de tipo carnegeita es una mezcla de materiales de fórmula $(\text{Na}_2\text{O})_x\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

Definiciones

30 Como se usa en este documento, el término "aparato" se refiere pero no está limitado a al menos uno de un tubo de horno, un empalme tubular, un recipiente de reacción, y un tubo radiante, usado en procedimientos petroquímicos.

35 Como se usa en este documento, el término "craqueo de hidrocarburos" se refiere, pero sin estar limitado a, procedimientos en los que hidrocarburos tales como el metano, propano, butano, heptano, gas licuado de petróleo, Nafta y gasóleo se someten a craqueo en aparatos, en presencia del 30 % en peso aproximadamente al 70 % en peso aproximadamente de vapor de agua, a temperaturas de entre 700 °C aproximadamente y 870 °C aproximadamente para producir olefinas ligeras tales como etileno y propileno. Algunas veces, hidrocarburos como los productos de cola de la destilación atmosférica y al vacío de aceite en bruto se someten a craqueo en aparatos a una temperatura en el intervalo de 480 °C aproximadamente a 600 °C aproximadamente en presencia del 1 % en peso aproximadamente al 2 % en peso aproximadamente de vapor de agua.

40 Como se usa en este documento, el término "coque" se refiere, pero sin estar limitado a, sólidos o líquidos o particulados o macromoléculas carbonosas que forman el sólido o líquido carbonoso, que proceden del carbón, petróleo, madera, hidrocarburos y otros materiales que contienen carbono y que incluyen, por ejemplo, negro de carbón, alquitrán y coque pirolítico existente en los hornos de craqueo de hidrocarburos.

45 Como se usa en este documento, el término "material de tipo carnegeita" se refiere, pero sin estar limitado a, el material que tiene una estructura cristalina de tipo carnegeita con un alto contenido (o intercalada o rica) en Na_2O estabilizado, es decir, una estructura con una cierta cantidad de Na_2O intercalado en una red hospedadora cúbica con una simetría del grupo P2_13 o $\text{F} 4 3m$.

50 Cualquier valor numérico mencionado en este documento incluye todos los valores entre el valor inferior y el valor superior en incrementos de una unidad siempre que exista una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. A modo de ejemplo, si se indica que la cantidad de un componente o un valor de un procedimiento variable tal como, por ejemplo, la temperatura, la presión, el tiempo y similar se encuentra, por ejemplo, entre 1 y 90, preferentemente entre 20 y 80, más preferentemente entre 30 y 70, se

pretende que valores tales como de 15 a 85, de 22 a 68, de 43 a 51, de 30 a 32, etc., sean incluidos de forma expresa en esta memoria descriptiva. Para valores que son inferiores a uno, se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea adecuado. Estos únicamente son ejemplos de lo que está previsto específicamente y se debe considerar que todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más elevado enumerados quedan indicados expresamente de forma similar en esta solicitud.

Como se usa en el presente documento en toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones, se pueden aplicar términos de aproximación para modificar cualquier representación cuantitativa que se pudiese modificar de forma permisible sin dar lugar a un cambio en la función básica a la que se refiere. Por consiguiente, un valor modificado por un término o términos tales como "aproximadamente", no debe quedar limitado al valor preciso especificado. En algunos casos, el término de aproximación puede corresponder a la precisión del instrumento para medir el valor.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se incluyen para proporcionar una guía adicional a los expertos en la materia para la puesta en práctica de la invención reivindicada. Por consiguiente, estos ejemplos no limitan la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Se obtuvo caolín en la Sigma-Aldrich Corp., St Louis, Missouri (MO), EE.UU. y se usó sin tratamiento adicional. El NaNO_3 , Na_2CO_3 , ácido cítrico, trietilenglicol y etanol se obtuvieron en Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., Shanghai, China. Se obtuvo negro de carbón (contenido en carbón del 99,99 %, ACE Black, AB 50) a partir de aceite sintético y lubricante de Texas, Inc., Houston, TX, EE.UU. La composición del material se caracterizó con un analizador de fluorescencia de rayos X de onda dispersiva (WD XRF) (Rigaku ZSX 100e, Rigaku Industrial Corporation, Tokio, Japón). La estructura cristalina se analizó usando un difractómetro de rayos X (XRD) (Bruker D8 Advance, Bruker Axs GmbH Karlsruhe, Alemania).

Ejemplo 1

Se preparó el material de tipo carnegeita $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ con una reacción sólida típica de la forma siguiente. Se mezclaron juntos caolín (12,9 g), 10,6 g de Na_2CO_3 y 20 g de etanol y a continuación se molieron en un molino de bolas a 500 revoluciones por minuto (rpm) durante 24 horas hasta formar una pasta.

La pasta se secó a 80 °C para obtener un polvo. El polvo se calcinó a 850 °C durante 6 horas con una velocidad de incremento de la temperatura de 5 °C/minuto.

Después de la calcinación, el polvo se analizó usando tanto el analizador WD XRF como el XRD. Obsérvense los resultados del WD XRF en la Tabla 1; la relación de la composición de este material era Na:Si:Al=2:1:1. El análisis de XRD identificó la fase de tipo carnegeita con un alto contenido (o intercalada o rica) en Na_2O estabilizado de polvo de $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$.

Tabla 1

elemento	Na	Si	Al
cantidad (moles)	1,00	0,50 ± 0,01	0,50 ± 0,01

Ejemplo 2

Se molieron polvos de $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ (300 mg) obtenidos en el ejemplo 1 en un mortero de ágata y a continuación se mezclaron completamente con polvo de negro de carbón (30 mg) (relación ponderal 10:1) a usar como muestra 1. El polvo de negro de carbón (30 mg) se usó como muestra 2. Cada una de las muestras 1 y 2 se colocó en un crisol de cuarzo, que a continuación se colgó verticalmente en la zona de reacción de un horno analizador termogravimétrico (TGA) (TG 151, de Cahn Instruments, Inc., Cerritos, CA, EE.UU.). Se pasa una corriente constante de helio a través de un horno precalentado a 700 °C y que lleva el 50 % en peso de vapor de agua destilada para introducirla en el horno TGA. La temperatura en el horno TGA se incrementó linealmente a una velocidad de 10 °C/minuto desde 25 °C y se mantuvo a una temperatura constante de 400 °C hasta que se eliminó la alteración del equilibrio como consecuencia del vapor de agua y se alcanzó un registro de peso constante. A continuación se prosiguió con el incremento de temperatura hasta 950 °C a un incremento programado de temperatura de 5 °C/minuto.

Los pesos de las muestras se registraron a temperaturas diferentes después de que se hubo alcanzado un registro de peso constante. Se calcularon los porcentajes de reducción del peso del negro de carbón en las muestras durante el experimento y se presentan en la Figura 1. En la Figura 1, la línea discontinua 1 representa los porcentajes de reducción del peso del negro de carbono en la muestra 1 a temperaturas diferentes mientras que la línea continua 2 representa los porcentajes de reducción del peso del negro de carbono en la muestra 2 a temperaturas diferentes. Los gases procedentes del horno TGA se pasaron a través de un refrigerador y un recipiente de desecación (empaquetado con CaCl_2) conectado a una célula de gases montada en un espectrómetro

de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) (espectrómetro Nicolet™ 380 FT-IR de Thermo Electron Scientific Instruments Corp., Madison, WI, EE.UU.). Las concentraciones de dióxido de carbono en los gases obtenidos mediante el espectrómetro FT-IR a diferentes temperaturas se presentan en la Figura 2. En la Figura 2, la línea discontinua 1 representa concentraciones de dióxido de carbono generadas a partir de la muestra 1 a temperaturas diferentes mientras que la línea continua 2 representa concentraciones de dióxido de carbono generado a partir de la muestra 2 a temperaturas diferentes.

Como se muestra en la Figura 1, los porcentajes de reducción de peso del negro de carbono en la muestra 1 (mezcla de $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ -negro de carbono) aumentan con el incremento de la temperatura, en particular en el intervalo de temperaturas de entre 500 °C aproximadamente y 950 °C aproximadamente. No obstante, los porcentajes de reducción del peso del negro de carbón en la muestra 2 permanecen a cero aproximadamente durante el experimento. Como se muestra en la Figura 2, la concentración de dióxido de carbono generado en la muestra 1, en el intervalo de temperaturas del experimento entre 400 °C y 950 °C, en particular entre 450 °C aproximadamente y 950 °C aproximadamente, cuando se exponen en la mezcla de helio-vapor de agua, aumentan con el incremento de temperatura, mientras que la concentración de dióxido de carbono generado a partir de la muestra 2 permanece a cero aproximadamente durante el experimento. Las Figuras 1 y 2 demuestran que la reducción en peso del negro de carbón y la concentración de dióxido de carbono de la muestra 1 se incrementan drásticamente con el aumento de la temperatura en el intervalo de entre 750 °C aproximadamente y 950 °C aproximadamente.

Este experimento sugiere que el $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ de tipo carnegeita con un alto contenido (o intercalado o rico) en Na_2O estabilizado es eficaz para catalizar la reacción entre carbón y vapor de agua en el intervalo de temperatura de 400 °C a 950 °C, en especial entre 450 °C aproximadamente y 950 °C aproximadamente, para convertir el carbón en dióxido de carbono, y en especial es eficaz en el intervalo de temperaturas de entre 750 °C aproximadamente y 950 °C aproximadamente.

Ejemplo 3

Dos discos de 1 mm de espesor y 10 mm de diámetro comprimidos a partir de polvos de $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ de tipo carnegeita con un alto contenido (o intercalado o rico) en Na_2O estabilizado obtenidos en el ejemplo 1 y una pieza de granúlos de Al_2O_3 (5 mm × 5 mm × 1 mm) se usaron como muestras y permanecieron en un horno de craqueo a escala de laboratorio relleno con una mezcla de heptano/vapor de agua (relación ponderal 1:1) a 800 °C +/- 5 °C durante 8 horas. El tiempo de residencia de la mezcla de heptano/vapor de agua en el horno de craqueo fue de 1,5 segundos. No se observaron depósitos de coque sobre las superficies de los dos discos de $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$, mientras que se observaron depósitos de coque sobre los granúlos de Al_2O_3 . Este experimento sugiere que se puede usar $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ de tipo carnegeita con un alto contenido (o intercalado o rico) en Na_2O estabilizado para el craqueo de hidrocarburos en los que no se desea depósitos de coque.

Los resultados del XRD de los discos de $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ antes y después del experimento demuestran que este material de tipo carnegeita con un alto contenido (o intercalado o rico) en Na_2O estabilizado era bastante estable durante el experimento.

Ejemplo 4

Se usó como sustrato un lingote fabricado a partir de una aleación de 310S (cuya composición se muestra en la Tabla 2) con unas dimensiones de 10 × 30 × 1 mm³. Antes del recubrimiento, el sustrato se limpió con cuidado de la forma siguiente. Agitación ultrasónica en acetona y etanol durante 30 minutos, respectivamente, para eliminar los contaminantes orgánicos, agitación ultrasónica en HCl (3,3 % en peso) durante 30 minutos para atacar químicamente la superficie del sustrato, aclarado ultrasónico en agua desionizada, y por último secado completo mediante aire comprimido.

Tabla 2

	(% p)	(% p)	(% p)	(% p)	(% p)	(% p)	(% p)	(% p)	(% p)	(% p)	(% p)	(% p)
310S	25,6	18,9	52	1,6	0,4	-	-	-	-	-	-	1,5

Polvos de $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ de tipo carnegeita con un alto contenido (o intercalado o rico) en Na_2O estabilizado (2 g) obtenidos en el ejemplo 1 se molieron en un molino de bolas hasta un polvo con un tamaño de partícula promedio de 1,7 µm y se mezclaron con 2,5 g de agua desionizada. Se añadió glicerol (0,4 g) a la mezcla. A continuación la mezcla se combinó en una mezcladora de alta velocidad (Speedmixer™ DAC 150FVC, Flacktek Inc., Landrum, South Carolina, EE.UU.) a 4000 rpm durante 1 minuto y se formó una suspensión. El sustrato de aleación se sumergió en la suspensión para recubrir la superficie del lingote a recubrir con la suspensión. El lingote se secó al aire durante 2 horas y a continuación se calcinó a 800 °C en atmósfera de argón durante 2 horas. Los resultados del XRD identificaron la fase de tipo carnegeita con un alto contenido (o intercalada o rica) en Na_2O estabilizado de $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ en la película sobre el sustrato de aleación.

Ejemplo 5

5 A continuación se usó como muestra el lingote de aleación recubierto obtenido en el ejemplo 4 y se dejó en el horno de craqueo a 860 °C durante 5 horas en la mezcla de heptano/vapor de agua (relación ponderal 1:1). El tiempo de residencia de la mezcla de heptano/vapor de agua en el horno de craqueo fue de 1,5 segundos. No se observaron depósitos de coque sobre la película de $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ después del experimento. Se realizó un análisis de espectroscopía de energía dispersa (EDS, Inca X-sight, Oxford Instruments, Oxfordshire, RU) después del experimento y se confirmó que no se puede identificar carbón sobre la superficie de la película de $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$. Este experimento sugiere que la película de $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ es eficaz para eliminar los depósitos de coque cuando el heptano se somete a craqueo en presencia de vapor de agua.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para convertir carbón en óxido de carbono, que comprende la puesta en contacto de carbón con vapor de agua en presencia de un material de tipo carnegeita de fórmula $(\text{Na}_2\text{O})_x\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, en la que $0 < x \leq 1$.
- 5 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto se produce a una temperatura en el intervalo de 400 °C a 1000 °C.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto se produce a una temperatura en el intervalo de 450 °C a 950 °C.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto se produce a una temperatura en el intervalo de 500 °C a 950 °C.
- 10 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto se produce a una temperatura en el intervalo de 750 °C a 950 °C.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de tipo carnegeita tiene la fórmula $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de tipo carnegeita es una mezcla de materiales con la fórmula $(\text{Na}_2\text{O})_x\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.
- 15 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de carbono comprende dióxido de carbono.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el óxido de carbono comprende monóxido de carbono.

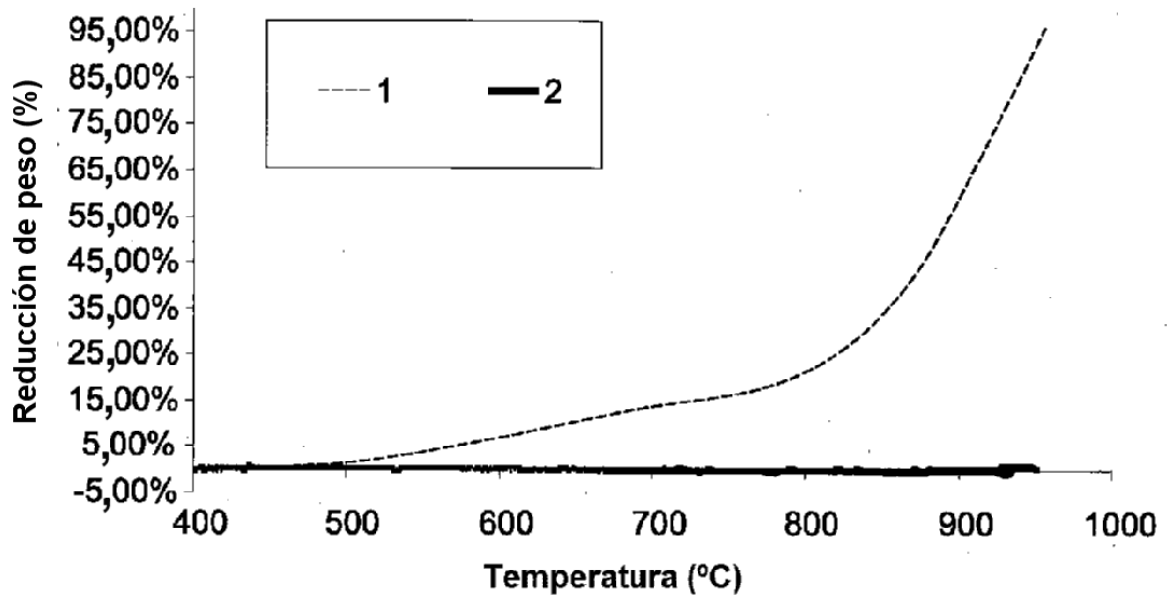


FIG. 1

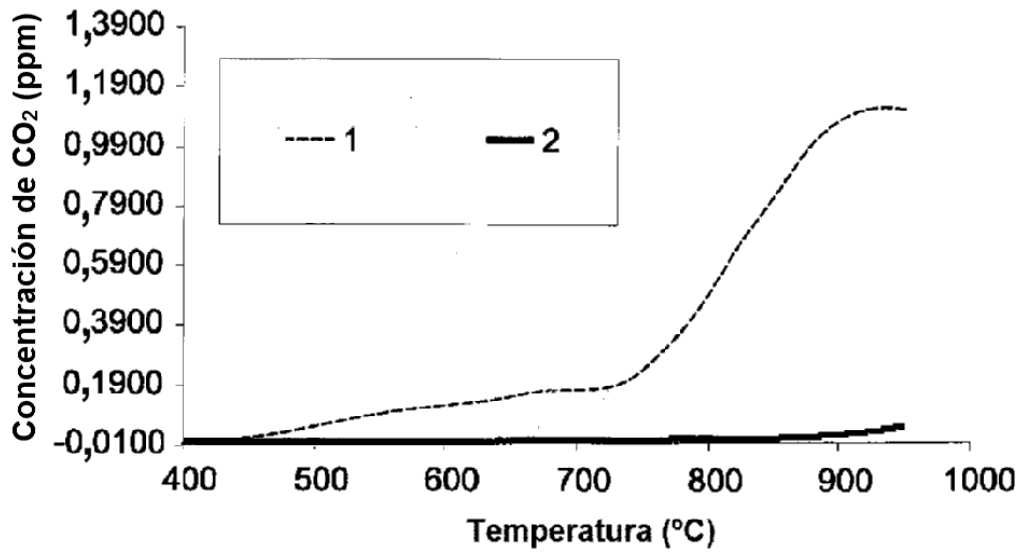


FIG. 2

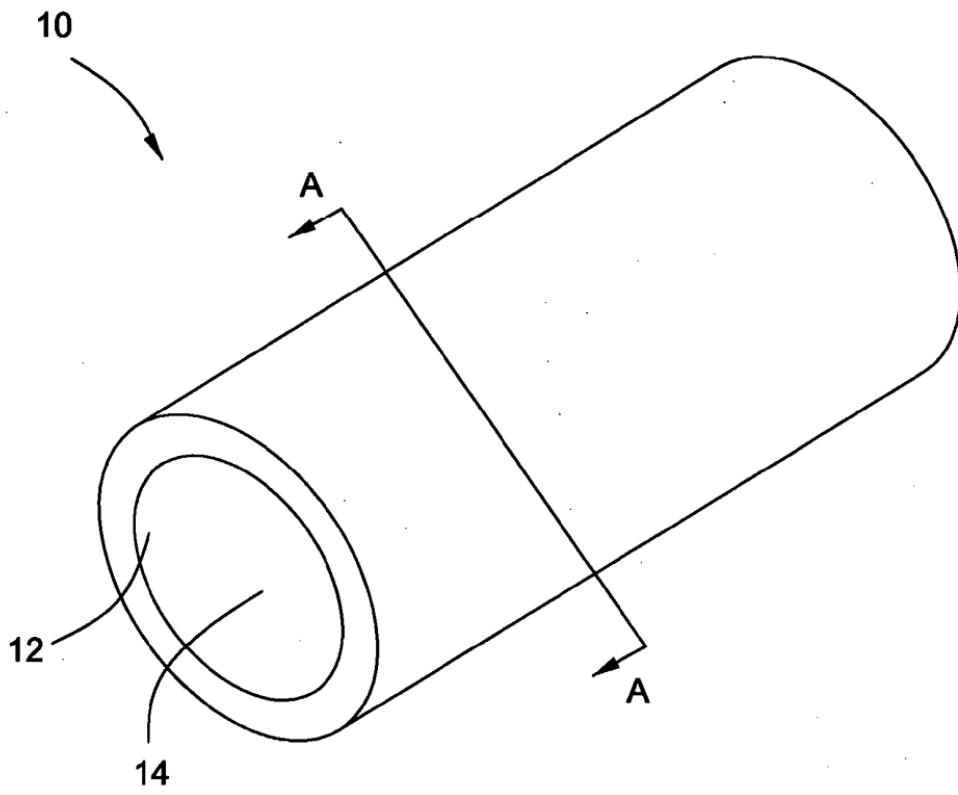


FIG. 3

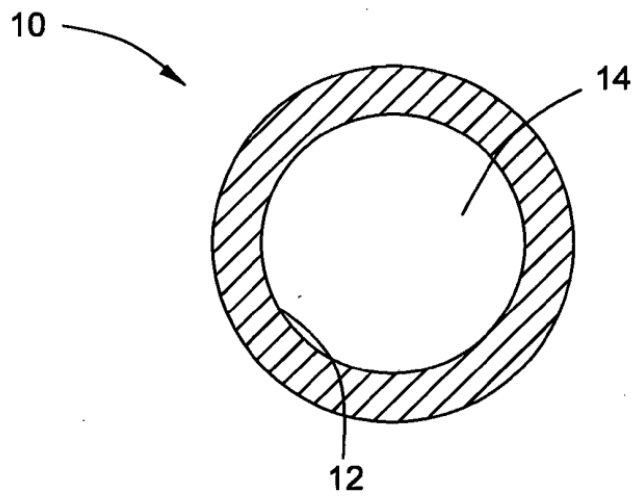


FIG. 4