

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 059**

51 Int. Cl.:

B01D 53/02 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

B01J 20/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2013 PCT/EP2013/063079**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13190135**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2013 E 13730886 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2864022**

54 Título: **Medios para la purificación de fluidos, procedimiento de su preparación y su uso**

30 Prioridad:

21.06.2012 DE 102012012367

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2017

73 Titular/es:

**FTU GMBH FORSCHUNG UND TECHNISCHE
ENTWICKLUNG IM UMWELTSCHUTZ (100.0%)
Mühlbergstrasse 1B
82319 Starnberg, DE**

72 Inventor/es:

**FICTEL, KONRAD;
FICTEL, MICHAEL y
FICTEL, ROLAND**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 625 059 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).

Medios para la purificación de fluidos, procedimiento de su preparación y su uso**Descripción**

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un mineral Trass modificada, que tiene una superficie activa ampliada en comparación con Trass nativo. La invención además se refiere al uso de Trass modificada para la eliminación de sustancias de los fluidos, en particular de gases de escape de instalaciones de combustión. También se abarca por la presente invención el uso de la Trass modificada como portador de agentes y/o materiales catalíticos que enlazan contaminantes.
- 10 **[0002]** Hoy en día los combustibles fósiles, tales como gas, petróleo y carbón se utilizan en gran medida para la producción de energía eléctrica o de calor, para la quema de desechos o para convertir o purificar sustancias, en el mineral particular. Debido a un aumento de la demanda de energía eléctrica y la retirada simultánea de funcionamiento de las centrales nucleares en países como Alemania y Japón, el carbón ha ganado una mayor atracción, ya que también está presente en los propios países industriales.
- 15 **[0003]** En China cada año se construyen centrales térmicas de carbón con una potencia prevista de alrededor de 70 GW. En Alemania, aproximadamente la mitad de la energía eléctrica se produce por la combustión de carbón, incrementándose su participación en la producción de energía eléctrica cada vez más debido a la salida prevista del uso de la energía nuclear.
- 20 **[0004]** Una desventaja bien conocida de la combustión de carbón en comparación con por ejemplo la quema de gas o incluso aceite reside en una alta emisión relativa de los contaminantes contenidos en el mismo, que comprende, aparte de dióxido de carbono también dióxido de azufre, óxido de nitrógeno, carbohidratos, ácido clorhídrico, dioxinas, furanos, polvo de combustión y negro de carbón. Esto se aplica en particular para las plantas de incineración de basura, en los que una mezcla no homogénea de una variedad de diferentes artículos se queman.
- 25 **[0005]** Otro problema en el funcionamiento de instalaciones de combustión reside en que los metales pesados altamente tóxicos, como el mercurio, que están contenidos en los materiales se queman, son emitidos en el medio ambiente.
- 30 **[0006]** Entre otros para los motivos anteriores, centrales de combustión pueden operarse únicamente cuando cuenten con un control de emisiones complejo, que aseguran una eliminación esencialmente completa de sustancias nocivas de los gases de escape. Sin embargo, a pesar de que gran esfuerzo se ha ejercido en las medidas de control, se ha demostrado que la producción mundial de mercurio se ha incrementado. Este aumento se atribuye principalmente a una quemadura aumentada de carbón en instalaciones de combustión. De acuerdo a la información proporcionada por el programa ambiental de las Naciones Unidas (UNEP) 498 toneladas de mercurio (HG) habían sido emitidas en el medio ambiente en 2005, contribuyendo Alemania a la cantidad en cerca de 6 toneladas, Estados Unidos en cerca de 50 toneladas y China, en más de 100 toneladas.
- 35 **[0007]** Los gases de escape emitidos desde instalaciones de combustión, como centrales de combustión de carbón, plantas de incineración de residuos, o plantas de combustión de minerales comprenden componentes gaseosos, pero también componentes líquidos, fluidos y sólidos. Para la eliminación de los componentes sólidos de los gases de escape procedimientos generalmente se emplean eliminación de polvo, tal como mediante el uso de medios de superficie de filtrado, precipitadores eléctricos, lavadoras de gas y separadores centrífugos. materiales gaseosos y líquidos o fluidos se eliminan esencialmente de gases de escape por medio de post-combustión térmica, conversión catalítica, absorción y/o adsorción. Debido a las limitaciones económicas los métodos de absorción y de adsorción han recibido mucha atención, ya que los gases de escape pueden ser purificados a partir de sustancias nocivas de una manera rentable.
- 40 **[0008]** Un enfoque fácil para los contaminantes que absorben consiste en la impulsar los gases de escape a través del agua, habiéndose suplementado el agua se ha complementado con aditivos químicos o absorbentes.
- 45 **[0009]** La adsorción es también un proceso eficiente y rentable para la eliminación de sustancias de un medio. En este proceso los gases de escape se llevan a cabo sobre y/o a través de un material particular, capaz de contener las sustancias presentes en los gases de escape en su superficie. Una ventaja conocida de adsorbentes reside en que puedan ser esencialmente regenerados. Las sustancias frenadas/adsorbidas en el adsorbente se retiran, por ejemplo mediante medidas térmicas y el adsorbente se pueden utilizar de nuevo. En el pasado, el carbón activado se ha vuelto a ser uno de los más prominentes adsorbentes utilizados, al presentar una superficie relativamente grande.
- 50 **[0010]** A pesar de que el carbón activado es un buen adsorbente, su uso se asocia con algunos inconvenientes.
- 55 **[0011]** Simplemente por razones de seguridad, carbón activado puede no utilizarse con gases de escape que presentan temperaturas más altas, ya que el carbono activado como tal es inherentemente combustible. También desorción térmica convencional es problemática, ya que la temperatura tiene que ser cuidadosamente seleccionada.
- 60
- 65

Por un lado, no debe ser demasiado alto para la razón anterior, por el contrario la temperatura tiene que ser lo suficientemente alta como para permitir la desorción completa de las sustancias adsorbidas, que el equilibrio es a menudo difícil de lograr.

5 **[0012]** Además, el uso de carbón activado puede influir negativamente en la utilización de las cenizas de combustión que se acumulan para fines industriales. Cenizas de combustión, por lo general recogidas de dispositivos de filtro de las plantas de energía se consideran un bien valioso, y se utilizan como un sustituto para cemento en la producción de hormigón. La calidad de las cenizas de combustión está influenciada negativamente por la adición de carbón
10 activado en el vapor del gas de la chimenea de gas/escape y pone su uso en la industria del hormigón en juego. La razón principal de la reducción de la calidad de tales cenizas de combustión reside en que el carbón activado ahora contenido en el mismo adsorbe aditivos, por ejemplo creadores de huecos de aire, que son inmensurables por buenas propiedades de congelación-rocío del hormigón. Por lo tanto, las medidas adicionales y costosas necesitan ser tomadas, a fin de eliminar el carbono activado a partir de las cenizas de combustión antes de su uso posterior.

15 **[0013]** Por esta razón, un problema de la presente invención reside en proporcionar un medio económico y eficaz para reducir la cantidad de contaminantes en los gases de escape, cuyos medios pueden utilizarse de una manera polivalente y que no deben exhibir los inconvenientes de la técnica anterior.

20 **[0014]** Este problema se ha resuelto proporcionando un mineral, a saber Trass en una forma modificada, que exhibe una superficie activa de al menos aproximadamente 60 m²/gramo.

25 **[0015]** Trass es el nombre usual de una toba volcánica, una roca fragmentada, gris o de color crema, en gran parte compuesta de polvo. Mezclado con cal y arena, o con el cemento Portland, se emplea ampliamente para obra hidráulica. Se puede encontrar en varios lugares, como en el Eifel, Francia. En Alemania existe Trass bávara, también llamada Suevit o Rheinischer Trass. Trass Bávara. Suevit exhibe un volumen de poro de aproximadamente 0,25 cm³/g, Rheinischer Trass un volumen de poro de aproximadamente 0,15 cm³/gramo. En contraste, el carbón
30 activado muestra un volumen de poros de 0,4 a 2 cm³/gramo. A pesar de que tiene un volumen de poro relativamente grande, Suevit exhibe una superficie activa para que cualesquiera sustancias se adsorban en la misma de aproximadamente 20 m²/g solamente. El carbón activado en contraste muestra una superficie activa de las sustancias a ser adsorbidas sobre la misma de hasta 400 m²/g.

35 **[0016]** JP 2006 282410 A describe una zeolita natural ([0021]: clinoptilolita o morderita como principales constituyentes cristalinos) que aparentemente se origina en una toba. Esta zeolita se hace reaccionar con el calcio para un adsorbente poroso.

40 **[0017]** E. Liebig y E. Althaus: "POZZOLANIC ACTIVITY OF VOLCANIC TUFF AND SUEVITE: EFFECTS OF CALCINATION", Cement and Concrete Research, vol. 28, n° 4 1 Abril 1998 (1998-04-01), páginas 567-575, da a conocer toba natural y suevita de áreas de superficie de hasta 51,5 m²/g, y su modificación por calcinación.

45 **[0018]** Se ha encontrado que cualquier Trass comercialmente disponible y de cualquier origen comprende constituyentes, que se puede disolver por agentes/líquidos particulares y pueden retirarse del mineral de manera que el área superficial en el mineral se excava, que no había estado accesible desde el medio ambiente hasta el momento. Además, esto obviamente se produce sin deterioro de la integridad estructural del material ni sus propiedades de adsorción, mejorando sorprendentemente dicha capacidad de adsorción en cierta medida, lo que no se espera a partir de sólo el aumento de la superficie calculada/determinada.

50 **[0019]** La preparación del mineral según la presente invención (denominada Trass modificada en lo siguiente), puede lograrse fácilmente, y no obstante eficazmente. Con este fin Trass se trata con un agente, lo que permite la disolución de determinados constituyentes de la Trass, y soluble en el agente utilizado.

55 **[0020]** La Trass utilizada en la presente invención puede ser cualquier Trass conocida derivada de cualquier región, como Trass bávara, Rheinischer Trass, Trass del Bosque Negro (Alemania), Trass de Eifel o similar, es decir, Puzzolan natural, creado durante la actividad volcánica en todo el mundo. La Trass será colocada en un recipiente adecuado y en contacto con el agente, diseñado para disolver sustancias en el mineral.

60 **[0021]** Como agente, cualquier agente se puede usar, capaz de disolver las sustancias en la Trass, de modo que las sustancias se pueden disolver.

[0022] Los ejemplos no limitantes de un agente tal son agua, preferiblemente agua destilada, o una mezcla de agua y surfactantes, o ácidos o cualquier combinación de los mismos.

65 **[0023]** El agua, como tal, ha demostrado ser eficaz en la disolución y el lavado de las sustancias de la Trass, cuya propiedad se ha visto mejorada cuando se utiliza una mezcla de agua/tensioactivo. Sin desear estar ligado por ninguna teoría, se contempla actualmente que los tensioactivos mejoran la capacidad del agua para disolver las sustancias de la Trass, ya que reducen la tensión superficial del agua de manera que el agua puede incluso

conseguirse o arrastrarse en poros cerrados originalmente por dichas sustancias solubles en agua. Las sustancias pueden de este modo ser disueltas y transportadas del mineral de manera más eficiente. Como agentes tensioactivos que puedan utilizar en la presente invención se puede utilizar cualquier tensioactivo no iónico o iónico convencional, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos o anfóteros.

5 **[0024]** Otro agente eficaz para ser usado para tratar la Trass son ácidos, por ejemplo ácidos inorgánicos u orgánicos convencionales, por medio de los cuales los componentes solubles en ácidos, tales como óxido de calcio (CaO) se pueden disolver de la Trass.

10 **[0025]** Ejemplos de ácidos inorgánicos son HBr, HCl, HClO₃, HClO₄, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, H₃PO₃, etc.. Ejemplos de ácidos orgánicos que pueden usarse en el tratamiento de la Trass son HCOOH, CH₃CO₂H, CCH₂CO₂H, Cl₃CCOOH, ácido cítrico, ácido láctico etc. Ácidos preferidos son HCl y HNO₃, ya que son capaces de formar sales solubles en agua con calcio, H₂SO₄ o ácido cítrico, ya disponible en una gran escala.

15 **[0026]** La Trass se pone en contacto con el agente durante un período de tiempo y en condiciones, suficiente para lograr un aumento deseado en el área de superficie. En este respecto, el agente seleccionado, es decir, la mezcla de agua/tensioactivo o el ácido, la concentración respectiva del agente, así como la temperatura y la duración del tratamiento son parámetros que deben ser considerados para lograr un aumento deseado de la superficie activa de la Trass.

20 **[0027]** Cuando se utiliza una mezcla de agua/tensioactivo, el tensioactivo está presente en el agua en una cantidad de aproximadamente 2 - 12 a vol.-%, preferiblemente 3 - 8 vol.-% y más preferido de aproximadamente 4 - 6 vol.-%.

25 **[0028]** En caso de utilizar un ácido, tal ácido puede estar presente en una cantidad de cerca de 5 - 50 vol.-%, preferiblemente 10 a 40 vol.-%. Las cantidades preferidas son 15% o 20% o 25% o también 30%.

30 **[0029]** La temperatura seleccionada durante el tratamiento puede ser temperatura ambiente, es decir, puede estar en un intervalo de aproximadamente 20° a 25°C, o puede estar en un intervalo superior, por ejemplo de desde 30°C o más, por ejemplo a aproximadamente 40°C, o 50°C, o 60°C, o 70°C, o 80°C o 90°C o 100°C o 110°C, o 120°C o más. Se entenderá que en el caso de que se utilicen temperaturas más altas, la persona experta seleccionará aparatos apropiados con el fin de considerar el punto del líquido, una posible evaporación de ebullición. En caso de seleccionarse la temperatura por encima del punto de ebullición de los dispositivos de reflujo apropiado o se utilizarán incluso dispositivos presurizados.

35 **[0030]** El período de tiempo para el tratamiento de la Trass será seleccionado de tal manera que el aumento deseado en la superficie activa se puede conseguir, es decir una superficie activa de al menos 60 m²/g o al menos 70 m²/g, o al menos aproximadamente 80 m²/g, o al menos aproximadamente 90 m²/g o al menos 100 m²/g o al menos 110m m²/g o al menos aproximadamente 120 m²/g, o al menos 130 m²/g, o al menos 140 m²/g, o al menos 150 m²/g, o al menos 160 m²/g, o al menos 170 m²/g, o al menos 180 m²/g o más. El período de tiempo, durante el cual se pone en contacto el agente con la Trass para lograr un aumento deseado en la superficie activa es generalmente 10 min o más, o 15 minutos o más, o 20 minutos o más, o 30 minutos o más, o 1 hora o más, o 1,5 horas o más.

45 **[0031]** El mineral a tratar, es decir, la Trass, se puede mezclar durante el tratamiento, por ejemplo, por agitación de la solución en la que el contacto se lleva a cabo, o agitando el recipiente, en el cual se compone de la solución, a fin de mejorar el contacto del agente con la Trass.

50 **[0032]** Según una realización preferida, La Trass se pone en contacto primero con un agente ácido y posteriormente con una mezcla de agua/tensioactivo o viceversa. Aquí los componentes solubles en ácido se pueden disolver y después se lavaron durante el subsiguiente tratamiento con la mezcla de agua/tensioactivo. Alternativamente, en caso de que la mezcla de agua/tensioactivo se pone en uso en una primera etapa se abrirán los poros hasta ahora obstruidos y agrandar el área superficial como tal, mientras que en una siguiente etapa, el ácido disolverá constituyentes solubles en ácido, hasta ahora no accesible para el ácido como tal.

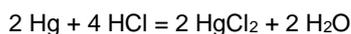
55 **[0033]** En general, el material disuelto de la Trass se separa del material sólido por etapas de lavado posteriores. Esto puede conseguirse poniendo en contacto la Trass modificada con agua desionizada a temperatura ambiente o elevada, que se refiere para el tratamiento con el agente anteriormente (mezcla de agua/tensioactivo o ácido). Según una realización preferida, el material obtenido después del tratamiento con el agente se contacta varias veces con agua desionizada, es decir, dos veces o tres veces, a fin de lograr una eliminación esencialmente completa de los componentes disueltos y los agentes utilizados en el tratamiento de la Trass.

65 **[0034]** Cuando se utiliza un agente ácido, las primeras etapas de lavado pueden llevarse a cabo utilizando una solución alcalina moderada, es decir, utilizando alcalino, por ejemplo NaOH o KOH, a un pH de aproximadamente 8 - 9. El progreso de lavado puede ser fácilmente comprobado por la determinación del pH de la solución de lavado después de la etapa de lavado. Alternativamente o posteriormente se puede usar un sistema tamponado a una alcalina moderada o pH neutro. Las etapas de lavado generalmente se repiten, hasta que el agua de lavado

presenta un pH deseado, por ejemplo un pH neutro.

5 [0035] Según una realización preferida, el proceso de lavado se detiene ya en una etapa, en la que el agua de lavado después del contacto con la Trass modificada sigue presentando un pH ácido. El pH del agua de lavado puede ser todavía aproximadamente 2, o 3, o 4, o 5 o 6, lo que indica que las cantidades residuales de ácido aún permanecen en la Trass modificada. Se ha encontrado que las trazas de ácido en la Trass es ventajoso para el depósito de mercurio. Alternativamente, para los últimos pasos de lavado o el último paso de lavado se utiliza una solución de lavado con un pH pre-preparado.

10 [0036] Como se conoce en la deposición de la técnica de mercurio está influida por una reacción con un componente presente en gases de escape/combustión, a saber, ácido clorhídrico que reacciona con mercurio en la siguiente forma:



15 [0037] Por lo tanto, en el caso de que la presente Trass modificada todavía contiene cantidades residuales del agente ácido se logrará una deposición mejorada de mercurio.

20 [0038] De acuerdo con otra realización, la invención se refiere al uso de la presente Trass modificada obtenida como se describió anteriormente para la purificación de fluidos, tales como gases de escape, emitido por instalaciones de combustión y de alimentación, o como líquidos, por ejemplo agua, etanol o hidratos de carbono, tales como gasolina, combustible para calefacción, etc.

25 [0039] La presente Trass modificada, que presenta un área de superficie incrementada/superficie activa en comparación con Trass nativa, ha demostrado ser un agente de adsorción excelente, incluso tiene una capacidad de adsorción superior a la esperada de la mera ampliación de la zona de superficie. La presente Trass modificada por lo tanto puede utilizarse como un agente adsorbente para cualquier aplicación, en la que el carbono normalmente activado se emplea.

30 [0040] Una ventaja de la presente Trass modificada reside en que muestra una capacidad de adsorción sorprendentemente alta para el mercurio y también no es inflamable como carbón activado. Por esta razón, directamente se puede introducir en gases de escape o de combustión de instalaciones de combustión sin ninguna necesidad para la refrigeración de los gases. Incluso temperaturas de 800°C no alteran la estructura de la Trass modificada, de modo que de acuerdo con una realización alternativa, la presente Trass modificada también puede ser introducida en la propia cámara de combustión con el efecto de que la Trass modificada se deposita junto con otros componentes del gas de escape en la tela o filtros eléctricos dispuestos aguas abajo y puede reaccionar con los contaminantes durante todo el pasaje a los filtros. En contraste con el carbón activado la Trass modificada es altamente resistente a la abrasión y no produce polvo fino.

40 [0041] La presente Trass modificada también se puede usar para la purificación de líquidos, como por ejemplo agua, especialmente el agua del grifo. Debido al material biológico, tales como bacterias, como las bacterias cian, presentes en el agua a purificar el carbón activado utilizado para este propósito podría hasta ahora no regenerarse. Regeneración incluyendo la eliminación y la destrucción del material biológico sigue el calentamiento del agente de adsorción a una temperatura tal que influyó negativamente en la estructura de carbón activado. En contraste, la presente Trass modificada se puede regenerar fácilmente por calentamiento a altas temperaturas, en el que el material biológico está completamente incinerado.

50 [0042] Trass y la presente Trass modificada pueden molerse a cualquier tamaño deseado usando métodos convencionales, es decir, en gránulos o en polvo. Si en un tamaño de aproximadamente <100 µm, preferiblemente <50 µm directamente se puede usar en el proceso de corriente de aire. Se puede inyectar en el gas de escape de una manera convencional y fluidizarse en él, en el que los sólidos serán recogidos en un tejido o un filtro eléctrico, que se utiliza convencionalmente en instalaciones de combustión. Alternativamente, la Trass modificada también puede utilizarse en un lecho de relleno.

55 [0043] Otra ventaja de la presente Trass modificada en comparación con, por ejemplo, el carbón activado es que presenta una capacidad de absorción de agua grande. Por lo tanto, en los gases de escape de purificación de la presente Trass modificada permite el proceso de purificación que se ejecute cerca del punto de rocío, sin que el filtro se cimente, pudiéndose ocurrir la cementación cuando se utiliza carbón activado en estas condiciones. Además, la presente Trass modificada no deteriora las propiedades de la ceniza de combustión para utilizarse para la producción de hormigón.

60 [0044] La presente Trass modificada puede utilizarse solo para el escape de purificación o gases de combustión de una instalación de combustión, lo que disminuye sustancialmente los gastos de la empresa operadora, en comparación con el uso de carbón activado. También, la presente Trass modificada se puede usar como una mezcla con cualquier otro medio conocido, tal como carbón activado.

[0045] Puesto que la presente Trass modificada también se puede mezclar con medios de alcalina sin deteriorar sus propiedades de adsorción, tales como por ejemplo hidróxido de calcio, carbonato de calcio, cal viva, dolomita, carbonato de sodio y/o carbonato de sodio, también componentes ácidos, presentes en los gases de escape y/o gases de combustión pueden eliminarse. Una mezcla preferida es la presente Trass modificada junto con compuestos carbonosos y/o derivados de cal, por ejemplo una mezcla de la presente Trass modificada con carbonato de calcio y/o carbón activado.

[0046] De acuerdo con una realización, la presente Trass modificada se utiliza en una forma ácida, es decir, que contiene cantidades restantes del agente de ácido, que se utiliza para aumentar la superficie activa y luego o bien posteriormente o al mismo tiempo con una Trass modificada neutral de acuerdo con la presente invención y/o junto con medios básicos y/o carbonosos.

[0047] De acuerdo con otra realización, la presente invención también se refiere al uso de la presente Trass modificada como un portador para los adyuvantes/aditivos adicionales, tales como por ejemplo, sulfuros, polisulfuros o azufre elemental, cuyos componentes ayudan en la eliminación de mercurio a partir de fluidos. Alternativamente, o además, agentes catalíticos se pueden incorporar en el área de superficie de la presente Trass modificada, tales como vanadio, tungsteno, titanio, paladio, rodio, platino, metal auer, níquel Raney, dióxido de manganeso, pentóxido de vanadio, samario (III)-óxido o hopcalita. Estos compuestos se pueden depositar sobre la superficie de la presente Trass modificada de acuerdo con métodos convencionales, por ejemplo impregnación, preferiblemente impregnando con sales solubles, por ejemplo, nitrato de cobre.

[0048] La presente Trass modificada que contiene cualquiera de los componentes adyuvantes por encima y/o agentes catalíticos se pueden utilizar para la purificación adsortiva de fluidos, tales como gases de escape, y también y al mismo tiempo para una conversión catalítica de contaminantes en los fluidos a purificar. Ejemplos de tales aplicaciones son una reducción SCR de óxidos de nitrógeno en gases de escape de plantas o la oxidación de material orgánico y/o hidrocarburos clorados y/o monóxido de carbono de hormigón.

[0049] Puesto que exhibe un área de superficie y también resistividad a temperatura comparable a la alúmina, la presente Trass modificada también puede utilizarse como un revestimiento delgado sobre cuerpos cerámicos de catalizadores, en los que los metales catalíticamente activos pueden estar recubiertos de una manera convencional.

[0050] Además, es posible mezclar la presente Trass modificada con carbono activado y/o HOK. A este respecto la presente Trass modificada puede ser cargada con componentes, que de otra manera obstruye los poros de carbón activado, como por ejemplo, azufre elemental o agentes catalíticos adecuados para los procesos de oxidación.

[0051] Otra forma de realización preferida reside en que el azufre elemental puede ser revestido por inmersión en caliente, o sinterizado o pegado con el vidrio soluble en la presente Trass modificada, a fin de lograr una reducción mejorada de las emisiones de mercurio. A fin de aumentar la unión de mercurio, el vaso de agua puede ser transferido a gel de sílice por medio de ácidos antes de su uso, lo que resulta en que el azufre se distribuya finamente. Con este fin el sistema que comprende la presente Trass modificada/azufre/vaso de agua se hace reaccionar con ácidos, por ejemplo ácido hidroclicórico, o gases ácidos, tales como SO₂ y/o HCL. Además, es posible proporcionar en los poros del azufre ácido de la presente Trass modificada, por ejemplo, por inmersión de la presente Trass modificada en azufre ácido, que permite abandonar el mercurio elemental en dichos poros y, finalmente, eliminarlo del fluido a purificar.

[0052] La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que no están diseñados para limitar la invención en cualquier sentido.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de Trass modificada (ácidos)

[0053] Trass bávara (obtenida comercialmente de Marcador Zement, Harburg, Alemania) se ha utilizado, que tenía la siguiente composición:

SiO ₂	50-60%
Al ₂ O ₃	10-15%
CaO	10-15%
Fe ₂ O ₃	3-6%
MgO	1-3%
SO ₃	9-13%
Densidad aparente	900 Kg/m ³
d 10	<1 μm
d 50	20 - 40 μm

d 90

100-130 μm

[0054] La superficie activa (área de superficie) de 40 g del polvo de Trass anterior se ha determinado de acuerdo con DIN ISO 9277: 2003-05 para producir una superficie activa de acuerdo con BET (método Brunauer-Emmett-Teller; Dispositivo ASAP 2420, V2.09 de Micromeritics GmbH, Alemania; determinación de 5 puntos) de 22,2 m^2/g .

[0055] Los 6 lotes de 40 g del polvo de Trass anterior, cada uno, se transfirieron en recipientes. Para 100 ml de Trass de una solución se añadieron consistente en 50 ml de HCl (15 vol.-%; Merck) o ácido nítrico (15 vol.-%, Merck), respectivamente, complementado con 50 ml de agua destilada cada uno (3/3-lotes). La mezcla se calentó bajo agitación a una temperatura de aproximadamente 50°C durante 1 hora.

[0056] Después de enfriar el líquido ácido se decantó y se puso en contacto el polvo Trass restante con 100 ml de agua destilada a una temperatura de 50°C durante 1 hora bajo agitación. El agua de lavado se cambió dos veces después de 20 minutos cada uno por decantación y reemplazándolo con nueva agua destilada (100 ml). Después de enfriar el agua de lavado se separó por decantación y se sustituyó una vez más con 100 ml de agua destilada, se agitó y el pH se determinó después de 20 minutos y se encontró que el intervalo era de aproximadamente 7-7,5. El agua de lavado se decantó de nuevo y se secó el polvo de Trass restante a 250°C durante 2 horas en un horno.

[0057] La superficie activa de la Trass resultante se ha determinado como anteriormente de acuerdo con DIN ISO 9277: 2003-05 (método BET; Dispositivo ASAP 2420, V2.09 de Micromeritics GmbH, Alemania; determinación de 5 puntos). Los siguientes resultados se han logrado:

Lote 1 (HCl)	84,2 m^2/g
2	83,9 m^2/g
3	84,7 m^2/g
4(HNO ₃)	95,8 m^2/g
5	92,9 m^2/g
6	95,7 m^2/g

Ejemplo 2: Preparación de Trass modificada (ácido y agua/tensioactivo)

[0058] 40 g de la Trass bávara mencionada en el Ejemplo 1 se pusieron en contacto en un recipiente adecuado con una solución que consiste en 50 ml de HCl (15 vol.-%; Merck) y 50 ml de agua destilada. La mezcla se calentó bajo agitación a una temperatura de aproximadamente 50°C durante 1 hora.

[0059] El sobrenadante se decantó y la Trass restante se puso en contacto durante 1 hora con 100 ml de agua destilada a una temperatura de 50°C bajo agitación. El agua de lavado se cambió dos veces después de 20 minutos cada uno por decantación y reemplazándolo con nueva agua destilada (100 ml). El agua de lavado se separó por decantación y la Trass restante se dispersa en 100 ml de una piedra urinaria convencional y removedor de cal (5 - 15% de ácidos orgánicos, <5% tensioactivos no iónicos; obtenidos de Mellerud, Brügggen, Alemania) y se agitados durante 4 horas a temperatura ambiente.

[0060] Entonces, el sobrenadante se decantó y la Trass se lavó con 50 ml de agua destilada a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente las formas de Trass resultantes se secaron a 250°C durante 2 horas en un horno y se determinó que la superficie activa de acuerdo con DIN ISO 9277: 2003-05 era 102 m^2/g .

Ejemplo 3: Preparación de Trass modificada (ácidos)

[0061] Cuatro lotes de 40 g de la Trass bávara como se describe en el Ejemplo 1, anteriormente, se pusieron en contacto, cada uno en recipientes adecuados con una solución constituida por 50 ml de HCl (15 vol.-%; Merck) o 50 ml de H₂SO₄ (20 vol.-%; Merck), respectivamente, y 50 ml de agua destilada (2/2 lotes). Las mezclas se calentaron bajo agitación a una temperatura de aproximadamente 70°C durante 1,5 horas bajo reflujo.

[0062] Después de enfriarse los sobrenadantes se decantaron y la Trass restante se puso en contacto con 100 ml de agua destilada a temperatura ambiente durante 10 minutos bajo agitación. El agua de lavado se cambió una vez después de 5 minutos por decantación y sustitución con nueva agua destilada (100 ml). El agua de lavado se decantó y se secó el polvo de Trass restante a 250°C durante 2 horas en un horno.

Lote 1 (HCl) 1	24,5 m^2/g
2	119,7 m^2/g
3 (H ₂ SO ₄)	108,6 m^2/g
4	107,5 m^2/g

Ejemplo 4: Preparación de Trass (agua) modificada

[0063] 40 g de la Trass bávara como se describe en el Ejemplo 1, anteriormente, se puso en contacto con 100 ml de agua destilada y se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. El sobrenadante se decantó y la Trass restante se secó en un horno a 250°C durante 1 hora. Las superficies activas se determinaron como anteriormente y se encontró que era 62 m²/g según BET (determinación como anteriormente en el ejemplo 1).

Ejemplo 5: Preparación de Trass modificada (agua/tensioactivo)

[0064] 40 g de la Trass bávara como se describe en el Ejemplo 1, anteriormente, se puso en contacto con 100 ml de una piedra urinaria convencional y removedor de cal (5 - 15% de ácidos orgánicos, <5% de tensioactivos no iónicos; obtenidos de Mellerud, Brügggen, Alemania), en un recipiente adecuado y se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora.

[0065] El sobrenadante se decantó y la Trass restante se lavó una vez con 100 ml de agua destilada a temperatura ambiente durante 30 minutos bajo agitación. El polvo Trass restante se secó a 250°C durante 2 horas en un horno y se determinó que la superficie activa de acuerdo con DIN ISO 9277: 2003-05 era 78 m²/g.

Ejemplo 6: Preparación de Trass modificada (agua/tensioactivo)

[0066] 40 g de la Trass bávara como se describe en el Ejemplo 1, anteriormente, se puso en contacto con 100 ml de una piedra y cal removedor urinario convencional (5 - ácidos orgánicos 15%, <5% tensioactivos no iónicos; obtuvo de Mellerud, Brügggen, Alemania), en un recipiente adecuado y se agitó a una temperatura de 70°C durante 2 horas.

[0067] El sobrenadante se decantó y la Trass restante se lavó una vez con 100 ml de agua destilada a temperatura ambiente durante 30 minutos bajo agitación. El polvo Trass queda después de la última etapa de lavado se secó a 250°C durante 2 horas en un horno y se determinó que la superficie activa de acuerdo con DIN ISO 9277: 2003-05 era 127 m²/g.

Ejemplo 7: Preparación de S-Trass modificada (mezcla)

[0068] 5 g de la Trass modificada preparada según el ejemplo 1 (HCl, área superficial de 83,9 m²/g; tamaño <60 µM), 0,2 g de azufre (polvo fino) y 0,5 g de vidrio soluble natrón (contenido de sólidos 42%) (fabricados por Merck, Alemania) se mezclaron en un mezclador (Waring) durante 5 minutos. La mezcla resultante era una mezcla en polvo seco (S-Trass designada modificada).

Ejemplo 8: El uso de la Trass modificada en la purificación de gases de escape

[0069] 27 l de un gas, que comprende los siguientes componentes pre-determinados:

nitrógeno:	90 Vol.-%
oxígeno:	10 Vol.-%
HCl	18,1 mg/l
Humedad	0,15 g/l
mercurio (Hg ₂ Cl ₂)	8,1 µg

fueron guiados a una temperatura de 180°C a través de un tubo (longitud de 27 cm, volumen de 42 ml) que contiene 250 mg de una mezcla, que comprende 240 mg de polvo de hidróxido de calcio (Marker, Harburg) y 10 mg de una Trass modificada (preparada de acuerdo con el ejemplo 1) que presenta una superficie activa de 83,9 m²/g (duración de gas que pasa a través: 12 minutos). Como control, una mezcla de 240 mg de polvo de hidróxido de calcio (Marker, Harburg) y 10 mg de una Trass bávara convencional que presenta una superficie activa de 22,2 m²/g se ha utilizado.

[0070] Después de pasar a través de los tubos (tubo de ensayo y de control), se recogió el gas y la cantidad de mercurio presente originalmente (8,1 µg; determinado por medio de un espectrómetro de absorción se determinó). Se detectaron las siguientes cantidades:

ensayo:	aproximadamente 0,7 µg (reducción de aproximadamente 92%):	
control:	aproximadamente 7 µg (reducción de aproximadamente 12%)	

[0071] Lo anterior muestra que la reducción de mercurio en el gas purificado por medio de la Trass modificada sorprendentemente excede la cantidad que se espera de acuerdo a la zona de superficie que está siendo ampliada (frente a la Trass original; de esperar un aumento de 4 veces - determinado > aumento de 7 veces).

Ejemplo 9: S-Trass en la purificación de gases de escape

[0072] 27 l de un gas, que comprende los siguientes componentes pre-determinados:

ES 2 625 059 T3

	nitrógeno:	90 Vol.-%
	oxígeno:	10 Vol.-%
	HCl	18,1 mg/l
	Humedad	0,15 g/l
5	mercurio (Hg ₂ Cl ₂)	8,1 µg

10 fueron guiados a una temperatura de 150°C a través de un tubo que contiene 250 mg de una mezcla, que comprende polvo de hidróxido de calcio 240 mg (Marker, Harburg) y 10 mg de una S-Trass modificada (preparada según el ejemplo 7) que presenta una superficie activa de 83,9 m²/g (tamaño del tubo y tiempo de contacto como en el ejemplo 8). Como control se ha utilizado una mezcla de 240 mg de polvo de hidróxido de calcio (Marker, Harburg) y 10 mg de una Trass bávara convencional que presenta una superficie activa de 22,2 m²/g.

15 **[0073]** Después de pasar a través de los tubos (de ensayo y tubo de control) se recogió el gas y se determinó la cantidad de mercurio presente originalmente (8,1 µg; determinado por medio de un espectrómetro de absorción). Se detectaron las siguientes cantidades:

	Ensayo:	aproximadamente 0,4 µg (reducción del 97%)
	Control:	aproximadamente 6,8 µg (reducción del 13%)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Reivindicaciones

- 5 **1.** Una Trass modificada que tiene una superficie activa según BET de aproximadamente 60 m²/g y siendo
obtenible por un método que comprende las etapas de:
- (a) poner en contacto Trass con una mezcla de agua/tensioactivo y/o ácidos para la disolución de
componentes en la Trass; y
- 10 (b) eliminación de los componentes disueltos de la Trass.
- 2.** La Trass modificada según la reivindicación 1, en la que la Trass utilizada para su preparación se deriva de
Trass bávara o Rheinischer Trass, Trass del bosque negro (Alemania) o Trass de Eifel (FR).
- 15 **3.** La Trass modificada de acuerdo con las reivindicaciones 1 o las reivindicaciones 2, en el que la Trass
modificada tiene una superficie activa de aproximadamente 80 m²/g, preferiblemente aproximadamente
100 m²/g, más preferiblemente aproximadamente 120 m²/g, incluso más preferido aproximadamente
140 m²/g.
- 20 **4.** La Trass modificada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que está impregnada
con un componente seleccionado del grupo que comprende sulfuros, polisulfuros, sales de metales, o
cualquier combinación de los mismos, o que se carga con un componente seleccionado del grupo que
comprende azufre elemental, cristal líquido o cualquier combinación de los mismos.
- 25 **5.** La Trass modificada según la reivindicación 4, caracterizada porque los metales o sales metálicas,
comprenden, respectivamente, vanadio, tungsteno, titanio, paladio, rodio, platino, metal Auer, níquel Raney,
óxido de manganeso, pentóxido de vanadio, samario(III)-óxido y/o hopcalita o cualquier combinación de los
mismos.
- 30 **6.** La Trass modificada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, mezclada con coque,
carbón activado y/o componentes alcalinos.
- 7.** Un procedimiento para la preparación de una Trass modificada que tiene una superficie activa que acuerda
BET de aproximadamente 60 m²/g que comprende las etapas de
- 35 (a) poner en contacto Trass con una mezcla de agua/tensioactivo y/o ácidos para la disolución de
componentes en la Trass; y
- (b) eliminación de los componentes disueltos de la Trass.
- 40 **8.** El proceso de la reivindicación 7, en el que el ácido es ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido de azufre o
una mezcla de ellos.
- 9.** El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en el que el contacto de la mezcla de agua/agente
tensioactivo y/o ácidos con la Trass se efectúa a una temperatura que oscila desde la temperatura
45 ambiente hasta 150°C.
- 10.** El uso de una Trass modificada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6 para la purificación
de fluidos.
- 50 **11.** El uso según la reivindicación 10, donde el fluido se selecciona de gases de escape o agua del grifo.
- 12.** El uso de acuerdo con las reivindicaciones 10 o 11, en el que la purificación comprende la eliminación de
contaminantes del fluido seleccionado de mercurio, metales pesados, óxido nítrico, dioxina, furanos
clorados, hidrocarburos clorados, hidrocarburos aromáticos, monóxido de carbono, ácido clorhídrico,
55 dióxido de azufre, azufre hidruro, bacterias, hongos, residuos biológicos o cualquier combinación de los
mismos.

60

65