



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 336 996**

② Número de solicitud: 200802914

⑤ Int. Cl.:
C01B 33/158 (2006.01)
B01D 53/34 (2006.01)

⑫ PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **16.10.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **19.04.2010**

Fecha de la concesión: **06.09.2010**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **20.09.2010**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
20.09.2010

⑰ Titular/es: **Universidad de Cádiz**
OTRI-Universidad de Cádiz - c/ Ancha, 16
11001 Cádiz, ES

⑱ Inventor/es: **Santos Sánchez, Alberto;**
Esquivias Fedriani, Luis;
Ajbary, Mohamed y
Piñero de los Ríos, Manuel

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Material compuesto de aerogel de sílice y polvo de larnita y su uso en el almacenamiento y fijación de gases.**

㉒ Resumen:

Material compuesto de aerogel de sílice y polvo de larnita y su uso en el almacenamiento y fijación de gases.

Se describe un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita, obtenible mediante la mezcla de polvo de larnita (cuya superficie está modificada químicamente con un aminosilano) con un sol obtenido mediante hidrólisis y policondensación de un silano. Dicho material puede ser utilizado en el almacenamiento y fijación de gases, especialmente, CO₂.

ES 2 336 996 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Material compuesto de aerogel de sílice y polvo de larnita y su uso en el almacenamiento y fijación de gases.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se relaciona con un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita, un procedimiento para su obtención y sus aplicaciones; en particular, con su empleo en el almacenamiento y fijación de gases, especialmente, CO₂.

10 **Antecedentes de la invención**

En el almacenamiento y fijación del dióxido de carbono (CO₂), una de las tecnologías más prometedoras es la relacionada con la fijación de dicho gas en forma de carbonatos inorgánicos e insolubles. Esa fijación se consigue mediante una reacción química, conocida como carbonatación mineral.

En las reacciones de carbonatación, el CO₂ reacciona con materiales (mayoritariamente silicatos) que tienen óxidos metálicos (típicamente de metales alcalino-térreos) en su composición, formando así el correspondiente carbonato y sílice (SiO₂) como sub-producto. Sin embargo, estas reacciones son muy lentas cuando transcurren en ambientes naturales, de tal manera que los estudios que implementan actualmente dichas reacciones requieren la adición de una energía intensiva (de activación), para conseguir que los minerales sean más reactivos. En definitiva, la adición de energía de activación persigue que esta tecnología de almacenamiento evolucione desde una etapa de estudio o desarrollo, a otra etapa que tenga como fin la fijación del CO₂ a una escala masiva y viable económicamente.

Dentro de esa evolución, destacan ciertos trabajos publicados recientemente (Wu *et al.* Ind. Eng. Chem. Res. 2001,40:3902 y Tai *et al.* AIChE J. 2005, 52:292). En ellos se puede destacar, para diferentes protocolos experimentales, los valores obtenidos en la velocidad de conversión wollastonita (CaSiO₃)/calcita (CaCO₃). donde wollastonita y calcita son fases minerales. Estos valores se deben interpretar como una medida de la eficacia en la fijación del CO₂ por parte de los minerales, a partir de la conversión del Ca del silicato en Ca del carbonato, después de ocurrida la reacción de carbonatación. Así, Wu *et al.* (citado *supra*), partiendo de una muestra de mineral wollastonita pulverizada en un reactor a presión atmosférica y temperatura ambiente, han obtenido unos valores de conversión (reacción de carbonatación) del 14% en 22 días de duración del experimento.

Posteriormente, se han realizado estudios comparativos analizando diferentes tipos de muestras y condiciones experimentales (Zevenhoven *et al.* Catal. Today 2006, 115:206), obteniéndose unos resultados más esperanzadores. Entre ellos, destacan los obtenidos a partir del silicato de magnesio (O' Connor *et al.* Proceeding of the 27th Int. Conf. on Coal utilization and Fuel system 2002, 819) con muestra también pulverizada, y en reactores con unas condiciones de alta presión y temperatura, llegando a valores del 80% en la reacción de conversión durante 1 h de duración del experimento. Las variables experimentales que han posibilitado que dichos protocolos obtengan tan prometedoros resultados incluyen la pulverización de la muestra, las especies químicas presentes en la solución acuosa donde ocurre la reacción con el CO₂, así como las condiciones de alta presión y temperatura.

También se han realizado ensayos con muestras sintetizadas. Estudios previos (Ahmed *et al.* App. Thermal. Eng. 1998, 18:787) han demostrado la utilidad de los aerogeles en la fijación del CO₂. Para ello han seguido la preparación de alcogeles (geles cuya hidrólisis se produce en medio alcohólico) mediante procesado sol-gel (procesado de soluciones que suponen la polimerización a través de reacciones de hidrólisis y policondensación de silicatos), conteniendo CaO, MgO y SiO₂, y posterior secado supercrítico (método de extracción del solvente contenido en los poros del gel, que aprovecha las condiciones supercríticas donde desaparece la interfaz gas-líquido y las consiguientes tensiones sobre las paredes del poro). En ese artículo, sólo se hace referencia a que los aerogeles (geles generalmente de sílice secados en las condiciones anteriormente descritas) son adsorbentes eficaces en la captura de una mezcla de gases a partir de un sistema simulado de flujo de emisión.

Posteriormente, el grupo de investigación de los inventores (Santos *et al.* Ind. Eng. Chem. 2007, 46:103), ha sintetizado un material compuesto con un contenido de CaO del 40% en peso, que consiste en polvos sintéticos de wollastonita (CaSiO₃) modificados químicamente con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) encapsulados en una matriz de aerogel de sílice. El material compuesto, introducido en un reactor a presión y temperatura atmosférica, permite obtener unos valores en la velocidad de conversión wollastonita/calcita superiores al 80%, en un periodo de tiempo aproximado de 40 minutos de flujo de CO₂. Posteriormente, las muestras atacadas se dejaron en reposo en el reactor hasta que fueron analizadas. El factor relevante del proceso fue el tamaño de grano nanométrico del polvo y la superficie reactiva del material compuesto, actuando los polvos de wollastonita como fase activa para desencadenar la reacción.

Aparte de los resultados aportados y obtenidos, la diferencia entre los trabajos de Ahmed *et al.* 1998 (citado *supra*) y Santos *et al.* 2007 (citado *supra*) radica en que el material sintetizado para la reacción con el CO₂ es diferente. En el primero se sintetiza directamente el aerogel, mientras que en el segundo, se utilizaron polvos sintéticos de wollastonita, que posteriormente se añadieron a un sol de sílice polimerizante previamente preparado, y, como resultado final, se obtuvo un material compuesto en el que los polvos están encapsulados en una matriz de aerogel de sílice. Por su parte, la diferencia con respecto a los primeros trabajos citados (Wu *et al.* 2001, Tai *et al.* 2005, Zevenhoven *et al.*

2006 y O' Connor *et al.* 2002, citados *supra*), reside en que dichos estudios se realizaron con muestras naturales pulverizadas y en condiciones de alta presión y temperatura. Sin embargo, en el caso de Santos *et al.* 2007 (citado *supra*), todos los componentes de las muestras son sintéticos, de tal forma que permite actuar sobre la características texturales (porosidad, superficie específica del compuesto y tamaño de grano de los polvos del mineral) y la reacción de carbonatación transcurre a presión atmosférica y temperatura ambiente.

En otro trabajo publicado por el grupo de investigación de los inventores (Santos *et al.* J. Sol-Gel Sci. Tech. 2008, 45:261), cuyo objetivo consiste en la optimización de los costes en el procesado del material compuesto, se describe la obtención de unos materiales compuestos añadiendo a un sol de sílice, polvos de wollastonita modificados con APTMS. No obstante, en ese procedimiento experimental se siguió una doble ruta; en la primera, se añadieron polvos de wollastonita natural modificados con APTMS al sol de sílice, obteniéndose un material compuesto cuyo contenido en CaO era del 29% en peso; y, en la segunda, se añadieron polvos sintéticos de wollastonita modificados con APTMS a dicho sol de sílice, obteniéndose un material compuesto con un contenido en CaO del 19% en peso. En ambos casos se han obtenido resultados equivalentes en la velocidad de la reacción para un tiempo de flujo de CO₂ de 30 minutos. Las muestras también fueron dejadas en el reactor en reposo durante unas horas hasta ser analizadas.

Finalmente en un trabajo posterior a los anteriores, y aún en versión digital (Santos *et al.* J. Sol-Gel Sci. Tech. 2008, DOI: 10.1007/s10971-008-1719-y), se matizan algunos detalles que complementan los estudios anteriores. Las muestras son equivalentes a las ya descritas. Solamente se explica la variación de la velocidad de la reacción durante el tiempo que las muestras fueron sometidas a un flujo de CO₂ de 15, 30 y 40 min. En este estudio, se obtienen valores de velocidad comparables a los estudios anteriores, pero se detalla que la mayor velocidad se obtiene en los primeros 15 minutos de flujo, y cuando las muestras atacadas permanecen en el reactor en condiciones de reposo durante unas horas (12 horas), antes de ser analizadas.

Aunque en los artículos publicados por el grupo de investigación de los inventores se hace mención al subproducto obtenido en la reacción de carbonatación, identificando sus componentes, no se hace referencia a ningún tratamiento posterior aplicado sobre dicho subproducto ni al resultado obtenido con ese tratamiento.

Por otra parte, el empleo de silicato dicálcico (Ca₂SiO₄), conocido como larnita o bellita (fase mineral) según distintos autores, en la fijación de gases tipo CO₂, está referenciado por diferentes autores. Dichos estudios de fijación de gases (Young *et al.* J. Am. Ceram. Soc. 1974, 57:394; Bukowski *et al.* Cem. Conc. Res. 1979, 9:57; Goodbrake *et al.* J. Am. Ceram. Soc. 1979, 62:168; Goto *et al.* J. Am. Ceram. Soc. 1995, 78:2867; Shtepencko *et al.* Chem. Eng. J. 2006,118:107) fueron realizados con ese mineral (larnita o bellita), bien como un componente más del cemento o bien como componente mineral individual. En el último artículo citado, la síntesis se realiza a partir de la mezcla en grado reactivo de sílice y carbonato, posteriormente sinterizada a 1.400-1.500°C, esto es, densificada por tratamiento térmico; dicha mezcla, en presencia de agua, es colocada en una cámara de carbonatación a una presión de 2 bares (2x10⁵ Pa), y durante 60 minutos es sometida a un flujo de CO₂. El material resultante es secado y molido. Este procedimiento es repetido 5 veces hasta conseguir que la totalidad de la muestra de toda la mezcla haya reaccionado.

Además de esto, y de cara a un método de síntesis alternativo al método convencional de fabricación a alta temperatura de los componentes del cemento, existen varias referencias sobre síntesis de larnita (Hong *et al.* J. Am. Ceram. Soc. 1999, 82:1681; Chrysafi *et al.* J. Eur. Ceram. Soc. 2007, 27:1707). En ambas y en relación a la síntesis, sólo se describe el procedimiento experimental y el producto obtenido. En concreto, en la más reciente, el procedimiento comprende la obtención de un gel a partir de la mezcla de diferentes reactivos o bien de tetraetoxisilano (TEOS) y nitrato de calcio tetrahidrato o de un sol de sílice al 30% en agua y nitrato de calcio tetrahidrato y posterior calentamiento a 1,000°C del gel amorfo para obtener larnita.

Descripción detallada de la invención

1. Definiciones

El término "larnita", tal como aquí se utiliza, se refiere a silicato dicálcico (Ca₂SiO₄), también conocido como bellita, un mineral escaso en medios naturales y, junto con el silicato tricálcico, los componentes fundamentales del cemento Portland.

El término "aerogel", tal como aquí se utiliza, se refiere a un material mesoporoso obtenido mediante un proceso sol-gel seguido de secado en condiciones supercríticas.

El término "condiciones supercríticas", tal como aquí se utiliza, se refiere a unas condiciones de presión y temperatura superiores al punto crítico de una sustancia dada, de tal modo que dicha sustancia adquiere propiedades intermedias entre un líquido y un gas; así, por ejemplo, un fluido supercrítico tiene una difusividad alta como los gases y un elevado poder de solvatación como los líquidos. Las condiciones supercríticas para extraer el etanol según la presente invención corresponden a una temperatura superior a 243°C y una presión superior a 63,6 bares (63,6x10⁵ Pa). En una realización particular, las condiciones supercríticas utilizadas para formar el material compuesto de la invención corresponden a 255°C y 90 bares (90x10⁵ Pa) (Ejemplo 2).

ES 2 336 996 B2

El término “sol”, tal como aquí se utiliza, se refiere a un sistema coloidal cuyo medio de dispersión es un líquido o un gas; concretamente, en la presente invención, el producto de hidrólisis y policondensación de tetraetoxisilano (TEOS) se dispersa en un medio líquido de hidrólisis.

5

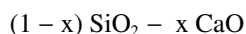
2. Material compuesto de aerogel de sílice y polvo de larnita

En un aspecto, la invención se relaciona con un material compuesto por aerogel de sílice y polvo de larnita, en adelante “material compuesto de la invención”, obtenible mediante la mezcla de polvo de larnita cuya superficie ha sido modificada químicamente con un aminosilano seleccionado entre (3-aminopropil)-trietoxisilano (APTES), (3-aminopropil)-dimetil-etoxisilano (APMES), (3-aminopropil)-trimetoxi-silano (APTMS), (3-aminopropil)-dietoximetilsilano (APDEMS) y sus mezclas, con un sol obtenido mediante hidrólisis y policondensación de tetraetoxisilano (TEOS).

En una realización particular, dicho aminosilano se selecciona entre APTES, APMES y sus mezclas; preferentemente, dicho aminosilano es APTES.

En una realización particular, dicho material compuesto de la invención presenta la siguiente composición:

20



donde x es un número comprendido entre 0,34 y 0,62.

25

El valor superior de dicho intervalo (“x” = 0,62) indica una composición química que se encuentra dentro del rango de la fase mineral natural. En este sentido, un mayor porcentaje en peso de CaO implica una mayor cantidad del catión divalente disponible a reaccionar con el CO₂, y, por tanto, un mayor consumo (fijación) de dicho gas por kg de material.

30

En una realización particular, la invención proporciona un material compuesto de la invención en el que “x” es 0,34. En otra realización particular, la invención proporciona un material compuesto de la invención en el que “x” es 0,44. En otra realización particular, la invención proporciona un material compuesto de la invención en el que “x” es 0,62.

35

Ejemplos ilustrativos, no limitativos de materiales compuestos de la invención incluyen:

- un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con APTES, y cuya composición química comprende entre 62% y 61% en peso de CaO y entre 38% y 39% en peso de SiO₂;

40

- un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con APTES, y cuya composición química comprende 44% en peso de CaO y 54,98% en peso de SiO₂;

45

- un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con APTES, y cuya composición química comprende 40,48% en peso de CaO y 58,38% en peso de SiO₂; y

- un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con APTES, y cuya composición química comprende 34,33% en peso de CaO y 64,70% en peso de SiO₂.

50

3. Procedimiento para la obtención de material compuesto de aerogel de sílice y polvo de larnita (material compuesto de la invención)

En otro aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento para la obtención del material compuesto de la invención, en adelante “procedimiento de la invención”, que comprende poner en contacto polvo de larnita, cuya superficie está modificada químicamente con un aminosilano seleccionado entre (3-aminopropil)-trietoxisilano (APTES), (3-aminopropil)-dimetil-etoxisilano (APMES), (3-aminopropil)-trimetoxisilano (APTMS), (3-aminopropil)-dietoximetilsilano (APDEMS) y sus mezclas, con un sol obtenido mediante hidrólisis y policondensación de tetraetoxisilano (TEOS).

60

65

ES 2 336 996 B2

3.1 Polvo de larnita

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

El polvo de larnita sintética puede obtenerse mediante diferentes métodos (Hong *et al.* J. Am. Ceram. Soc. 1999, 82:1681; Chrysafi *et al.* J Eur Ceram Soc 2007, 27:1707). No obstante, en una realización particular, el polvo de larnita sintético se obtiene mediante un procedimiento que comprende:

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

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

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

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

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

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

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

Seguidamente, el producto obtenido tras secar el gel se tritura [etapa d)] hasta obtener un polvo amorfo con una granulometría del orden de decenas de mieras, por ejemplo, entre 10 y 100 mieras, y, finalmente, dicho material (polvo amorfo) se somete a un tratamiento térmico para eliminar residuos orgánicos eventualmente presentes y obtener la fase cristalina de larnita. En una realización particular, dicho tratamiento térmico comprende calentar dicho material

(polvo amorfo), con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, hasta una temperatura de 600°C aproximadamente y mantenerlo a dicha temperatura durante 1 hora aproximadamente, con lo que se obtiene un polvo cuya caracterización tanto a nivel de composición como a nivel mineralógico pone de manifiesto que se trata de polvos de larnita sintética (Ejemplo 1).

5

3.2 Modificación química de la superficie del polvo de larnita

Para su empleo en el procedimiento de la invención, el polvo de larnita se somete a un tratamiento destinado a modificar químicamente su superficie con un agente modificador de superficie, tal como un aminosilano habitualmente utilizado en este sector de la técnica, por ejemplo, APTES, APMES, APTMS, APDEMS, etc., o sus mezclas con el fin de estabilizar su dispersión a escala coloidal. En una realización particular, dicho aminosilano se selecciona entre APTES, APMES y sus mezclas; preferentemente, dicho aminosilano es APTES.

Para modificar químicamente la superficie del polvo de larnita, este se pone en contacto con dicho aminosilano en presencia de un disolvente, tal como un alcohol, por ejemplo, metanol o etanol. La mezcla del aminosilano con el polvo de larnita se lleva a cabo bajo condiciones que facilitan su contacto íntimo, por ejemplo, mediante el empleo de ultrasonidos o mediante el empleo de un dispositivo de agitación mecánica, un dispersor de alta velocidad (10.000 rpm), etc. En una realización particular, la mezcla del aminosilano con el polvo de larnita se lleva a cabo mediante el empleo de ultrasonidos, por ejemplo, suministrando una potencia de $0,6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$ aproximadamente, durante un tiempo de insonación de 10 minutos aproximadamente (Ejemplo 2).

La suspensión de partículas sólidas (slurry) obtenida tras la mezcla del aminosilano con el polvo de larnita se centrifuga y se seca en condiciones apropiadas, por ejemplo, a 100°C durante 48 horas en un equipo convencional (e.g., estufa), condiciones que permiten obtener polvo de larnita cuya superficie ha sido químicamente modificada con un agente modificador de superficie, tal como un aminosilano (e.g. APTES, APMES, APTMS, APDEMS, etc., o sus mezclas), es decir, a una reacción entre los grupos hidroxilo presentes en la superficie del polvo de larnita y los grupos alcoxi, e.g., etoxi (APTES, APMES, APDEMS) o metoxi (APTMS) para dar lugar a modificaciones superficiales que impiden estéricamente el acercamiento a otras partículas de polvo, estabilizando el tamaño coloidal de éstas. Dicho producto obtenible mediante la modificación química de la superficie del polvo de larnita con un aminosilano seleccionado entre APTES, APMES, APTMS, APDEMS y sus mezclas, constituye un aspecto adicional de la presente invención. En una realización particular, dicho aminosilano se selecciona entre APTES, APMES y sus mezclas; preferentemente, dicho aminosilano es APTES.

35

3.3 Procedimiento de la invención

El polvo de larnita cuya superficie ha sido modificada químicamente con dicho agente modificador de superficie, tal como un aminosilano habitualmente utilizado en este sector de la técnica, por ejemplo, APTES, APMES, APTMS, APDEMS, etc., o sus mezclas, se pone en contacto con un sol obtenido por hidrólisis y policondensación controladas de TEOS. La hidrólisis consiste en la ruptura de la molécula de TEOS por la acción del agua, seguida de polimerización de unidades resultantes para dar lugar a una red tridimensional de sílice, base de la estructura de la partícula coloidal.

En una realización particular, la hidrólisis y policondensación de TEOS se realiza en presencia de un ácido, tal como un ácido inorgánico, e.g., ácido nítrico (ya que actúa como catalizador de la reacción), etc., y un disolvente, tal como un alcohol, e.g., etanol (ya que favorece la mezcla entre el alcóxido y el agua, inicialmente inmiscibles), etc., bajo condiciones que permiten la formación de dicho sol, por ejemplo, mediante el empleo de ultrasonidos, o, alternativamente, en ausencia de ultrasonidos, mediante agitación mecánica, aunque en este caso el tiempo de reacción suele ser más largo. En una realización particular, la hidrólisis y policondensación de TEOS se realiza con la ayuda de ultrasonidos, por ejemplo, suministrando una potencia de aproximadamente $0,6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$, durante un tiempo de insonación de 20 minutos aproximadamente (Ejemplo 2).

En una realización particular, la hidrólisis y policondensación de TEOS se realiza en presencia de una solución acuosa de ácido nítrico y etanol; en una realización concreta, se obtiene un sol que mantiene una relación estequiométrica $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{EtOH} = 1:4:0,03:1,6$.

En otra realización particular, la hidrólisis y policondensación de TEOS se realiza en medio básico, en presencia de un disolvente, tal como un alcohol, e.g., metanol.

Alternativamente, la hidrólisis y policondensación de TEOS se puede realizar utilizando ultrasonidos, sin necesidad de tener que utilizar ningún disolvente.

En una realización particular y preferida, la mezcla del polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con un agente modificador de superficie, tal como un aminosilano habitualmente utilizado en este sector de la técnica, por ejemplo, APTES, APMES, APTMS, APDEMS, etc., o sus mezclas, con el sol resultante de la hidrólisis y policondensación controladas de TEOS se realiza bajo la acción de ultrasonidos, ventajosamente, ultrasonidos de alta potencia (radiación ultrasónica en el rango de frecuencias de 20 KHz) con el fin de que el tiempo de gelificación sea lo suficientemente corto como para evitar la decantación de la fase sólida dispersa.

ES 2 336 996 B2

Tras la mezcla del polvo de larnita cuya superficie ha sido modificada químicamente con dicho agente modificador de superficie, tal como un aminosilano habitualmente utilizado en este sector de la técnica, por ejemplo, APTES, APMES, APTMS, APDEMS, etc., o sus mezclas, con el sol obtenido por hidrólisis y policondensación controladas de TEOS, se obtiene un gel húmedo que se trata adecuadamente para eliminar el disolvente utilizado en la producción del sol con el fin de obtener el aerogel. La eliminación de dicho disolvente puede llevarse a cabo por métodos convencionales en función del disolvente a eliminar. En una realización particular, la eliminación del disolvente se realiza en un autoclave bajo condiciones supercríticas para la extracción del disolvente. En una realización concreta, el disolvente es etanol y las condiciones supercríticas comprenden calentamiento a 255°C y 90 bares (90x10⁵ Pa).

El material resultante de la eliminación del disolvente (e.g., el material extraído del autoclave), es sometido a un tratamiento térmico apropiado para obtener el material compuesto de la invención. En una realización particular, dicho tratamiento térmico comprende calentar dicho material resultante de la eliminación del disolvente a una temperatura de 600°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y mantenerlo a dicha temperatura (600°C) durante aproximadamente 1 hora, con lo que se obtiene el material compuesto de la invención, es decir, un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita.

Dependiendo de la cantidad de polvo de larnita con la superficie modificada químicamente con dicho agente modificador de superficie, tal como un aminosilano habitualmente utilizado en este sector de la técnica, por ejemplo, APTES, APMES, APTMS, APDEMS, etc., o sus mezclas, añadido al sol resultante de la hidrólisis y policondensación controladas de TEOS se obtienen materiales compuestos de la invención de distinta composición. En una realización particular, se han añadido distintas cantidades (2,5 g; 5 g y 10 g), respectivamente, de polvo de larnita sintética con una relación molar Si/Ca de 1, cuya superficie había sido modificada con APTES, a dicho sol obtenido por hidrólisis y policondensación controladas de TEOS (Ejemplo 2.1). En otra realización particular, se han añadido 15 g de polvo de larnita sintética con una relación molar Si/Ca de 0,5, cuya superficie había sido modificada con APTES, a dicho sol obtenido por hidrólisis y policondensación controladas de TEOS (Ejemplo 2.2).

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

Ejemplos ilustrativos, no limitativos de materiales compuestos de la invención incluyen:

- un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con APTES, y cuya composición química comprende 62-61% en peso de CaO y 38-39% en peso de SiO₂;
- un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con APTES, y cuya composición química comprende 44% en peso de CaO y 54,98% en peso de SiO₂;
- un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con APTES, y cuya composición química comprende 40,48% en peso de CaO y 58,38% en peso de SiO₂; y
- un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con APTES, y cuya composición química comprende 34,33% en peso de CaO y 64,70% en peso de SiO₂.

4. Aplicaciones del material compuesto de la invención

El material compuesto de la invención puede ser obtenido para fijar, almacenar o eliminar gases, por ejemplo, CO₂, mediante una reacción de carbonatación. Otros tipos de gases emitidos a la atmósfera tales como SO₂, NO_x, CO y H₂S también podrían ser fijados, almacenados o eliminados por dicho material compuesto de la invención.

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

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

Ejemplos ilustrativos, no limitativos, de gases que pueden ser almacenados según el procedimiento de almacenamiento de gas (A) de la invención incluyen gases emitidos a la atmósfera tales como CO₂, SO₂, NO_x, CO, H₂S, etc., así como sus mezclas. De este modo, mediante el procedimiento de almacenamiento de gas (A) de la invención pueden almacenarse y, en consecuencia, eliminarse, gases potencialmente nocivos para el medio ambiente.

Las características del material compuesto de la invención ya han sido previamente definidas.

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

La reacción de fijación del gas por el material compuesto de la invención según el procedimiento de almacenamiento de gas (A) de la invención puede llevarse a cabo en un reactor apropiado, por ejemplo, en un reactor que comprende una válvula para la entrada de gas y otra para la salida del gas, controlando el tiempo y el pH de la reacción. Si se desea, los productos resultantes de someter los materiales compuestos de la invención a dicha reacción de fijación de gas pueden ser analizados inmediatamente después de finalizado el procedimiento, sin necesidad de tener que ser mantenidos en reposo en el reactor durante un periodo de tiempo. El análisis de dichos productos mediante técnicas apropiadas, por ejemplo, DRX, permite comprobar la eficacia de la reacción de fijación del gas, es decir, de la transformación de larnita (Ca₂SiO₄) en el producto correspondiente en función del gas fijado. El producto resultante de someter un material compuesto de la invención a una reacción de fijación de un gas, tal como se ha descrito previamente, constituye un aspecto adicional de la presente invención.

Aunque el procedimiento de almacenamiento de gas (A) de la invención permite almacenar y, en consecuencia, eliminar, gases emitidos a la atmósfera potencialmente nocivos para el medio ambiente, tales como CO₂, SO₂, NO_x, CO, H₂S, etc., en una realización particular, el gas a almacenar según el procedimiento de almacenamiento de gas (A) de la invención, debido a su especial relevancia, es el CO₂.

Por tanto, en una realización concreta, la invención proporciona un procedimiento para el almacenamiento de CO₂ (A) que comprende el empleo del material compuesto de la invención. De forma más concreta, dicho procedimiento comprende poner en contacto una corriente de un gas que comprende CO₂ con el material compuesto de la invención. Para ello, brevemente, se pone en contacto una corriente de un gas que comprende CO₂ con una suspensión (dispersión) acuosa del material compuesto de la invención bajo condiciones de temperatura y presión apropiadas. En una realización concreta, dicho gas que comprende CO₂ es un gas compuesto mayoritariamente, es decir, prácticamente en su totalidad, por CO₂; en otra una realización concreta, dicho gas que comprende CO₂ es un gas que contiene CO₂ junto con otros gases en diferentes proporciones relativas.

Las características del material compuesto de la invención ya han sido previamente definidas. Las condiciones de temperatura y presión se elegirán entre aquellas que resulten apropiadas para facilitar la fijación del CO₂ por el material compuesto de la invención; aunque dichas condiciones de temperatura y presión pueden variar dentro de un amplio intervalo, en una realización particular, dichas condiciones de temperatura y presión apropiadas consisten en temperatura ambiente y presión atmosférica. Ventajosamente, el procedimiento de almacenamiento de CO₂ (A) proporcionado por esta invención se lleva a cabo manteniendo la agitación.

La reacción de carbonatación del procedimiento de almacenamiento de CO₂ (A) proporcionado por esta invención puede llevarse a cabo en un reactor apropiado, por ejemplo, en un reactor que comprende una válvula para la entrada de gas y otra para la salida del gas, controlando el tiempo y el pH de la reacción. Si se desea, los productos carbonatados, es decir, los productos resultantes de someter los materiales compuestos de la invención a dicha reacción de carbonatación, pueden ser analizados inmediatamente después de finalizado el procedimiento, sin necesidad de tener que mantenerlos en reposo en el reactor durante un periodo de tiempo. El análisis de dichos productos carbonatados mediante DRX permite comprobar la eficacia de la reacción de carbonatación, es decir, de la transformación de larnita (Ca₂SiO₄) en CaCO₃ (véase el Ejemplo 3). Utilizando esa técnica se observan velocidades de carbonatación muy elevadas, ya que en tan sólo un periodo de tiempo de 15 minutos aproximadamente no se detecta larnita sino únicamente minerales de carbonato cálcico (e.g., vaterita y calcita). La presencia de SiO₂ no puede ser determinada mediante DRX debido a su carácter amorfo, por lo que se recurre a otras técnicas, por ejemplo, EDX-MEB; en este sentido, el análisis de dicho producto carbonatado mediante EDX-MEB revela la presencia de Si, elemento que en el análisis EDX (para cualquier tipo de material utilizado) se expresa en forma de óxido, SiO₂. La proporción de sílice frente a CaCO₃ es variable en función de la relación Si/Ca presente en la materia prima (polvo de larnita).

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

En otro aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento para recuperar larnita (A) a partir de un producto carbonatado obtenible mediante el procedimiento de almacenamiento de CO₂ (A) de la invención, que comprende someter dicho producto carbonatado a un tratamiento térmico apropiado con el fin de obtener un material que comprende larnita.

ES 2 336 996 B2

El producto carbonatado obtenible mediante el procedimiento de almacenamiento de CO₂ (A) de la invención puede ser obtenido sometiendo un material compuesto de la invención a una reacción de carbonatación, tal como se ha descrito previamente.

5 El tratamiento térmico a aplicar se elegirá en función de diversos factores, incluyendo la naturaleza del producto a tratar, aunque estará dirigido a obtener un material que comprende larnita. Aunque dicho tratamiento térmico puede variar, en una realización particular, dicho tratamiento térmico comprende el calentamiento de dicho producto carbonatado obtenible mediante el procedimiento de almacenamiento de CO₂ (A) de la invención, a una temperatura de 900°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y mantenerlo a dicha temperatura (900°C) durante 1 hora, con el fin de obtener un material que comprende larnita.

15 En una realización particular, dicho producto carbonatado resultante de someter un material compuesto de la invención a una reacción de carbonatación, se seca y los componentes del subproducto obtenido (e.g., calcita y sílice) se mezclan y la mezcla resultante se trata térmicamente en una estufa a aproximadamente 900°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto aproximadamente, y se mantiene a dicha temperatura durante aproximadamente 1 hora, obteniéndose un material que, analizado por DRX, resulta estar constituido mayoritariamente por larnita y cantidades menores de otros minerales, e.g., wollastonita (Ejemplo 4).

20 Como puede apreciarse, la invención permite cerrar un ciclo ya que partiendo de larnita como materia prima se obtiene en primer lugar un material compuesto de aerogel y polvo de larnita (cuya superficie ha sido modificada químicamente), que posteriormente se somete a una reacción de fijación de un gas (CO₂) (e.g., mediante una reacción de carbonatación) para dar lugar a un producto (e.g., un producto carbonatado) que, tras tratamiento térmico, da lugar a un material que comprende mayoritariamente larnita, es decir, el material inicial.

25 5. Aplicaciones del polvo de larnita

Ensayos realizados por los inventores han puesto de manifiesto que el polvo de larnita también puede ser utilizado para fijar, almacenar o eliminar gases, por ejemplo, CO₂, mediante una reacción de carbonatación (Ejemplo 3). Otros tipos de gases emitidos a la atmósfera tales como SO₂, NO_x, CO y H₂S también podrían ser fijados, almacenados o eliminados por dicho polvo de larnita. Asimismo, otros ensayos realizados por los inventores han puesto de manifiesto que el producto carbonatado resultante de someter el polvo de larnita a una reacción de carbonatación también puede ser utilizado para recuperar larnita (Ejemplo 4).

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

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

45 Ejemplos ilustrativos, no limitativos, de gases que pueden ser almacenados según el procedimiento de almacenamiento de gas de la invención incluyen gases emitidos a la atmósfera tales como CO₂, SO₂, NO_x, CO, H₂S, etc., así como sus mezclas. De este modo, mediante el procedimiento de almacenamiento de gas (B) de la invención pueden almacenarse y, en consecuencia, eliminarse, gases potencialmente nocivos para el medio ambiente.

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

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

60 La reacción de fijación del gas por el polvo de larnita según el procedimiento de almacenamiento de gas (B) de la invención puede llevarse a cabo en un reactor apropiado, por ejemplo, en un reactor que comprende una válvula para la entrada de gas y otra para la salida del gas, controlando el tiempo y el pH de la reacción. Si se desea, los productos resultantes de someter el polvo de larnita a dicha reacción de fijación de gas pueden ser analizados inmediatamente después de finalizado el procedimiento, sin necesidad de tener que ser mantenidos en reposo en el reactor durante un periodo tiempo. El análisis de dichos productos mediante técnicas apropiadas, por ejemplo, DRX, permite comprobar la eficacia de la reacción de fijación del gas, es decir, de la transformación de larnita (Ca₂SiO₄) en el producto correspondiente en función del gas fijado. El producto resultante de someter polvo de larnita a una reacción de fijación de un gas, tal como se ha descrito previamente, constituye un aspecto adicional de la presente invención.

Aunque el procedimiento de almacenamiento de gas (B) de la invención permite almacenar y, en consecuencia, eliminar, gases emitidos a la atmósfera potencialmente nocivos para el medio ambiente, tales como CO₂, SO₂, NO_x, CO, H₂S, etc., en una realización particular, el gas a almacenar según el procedimiento de almacenamiento de gas (B) de la invención, debido a su especial relevancia, es el CO₂.

Por tanto, en una realización concreta, la invención proporciona un procedimiento para el almacenamiento de CO₂ (B) que comprende el empleo de polvo de larnita. De forma más concreta, dicho procedimiento comprende poner en contacto una corriente de un gas que comprende CO₂ con polvo de larnita. Para ello, brevemente, se pone en contacto una corriente de un gas que comprende CO₂ con una suspensión (dispersión) acuosa de polvo de larnita bajo condiciones de temperatura y presión apropiadas. En una realización concreta, dicho gas que comprende CO₂ es un gas compuesto mayoritariamente, es decir, prácticamente en su totalidad, por CO₂; en otra una realización concreta, dicho gas que comprende CO₂ es un gas que contiene CO₂ junto con otros gases en diferentes proporciones relativas.

Las características del polvo de larnita ya han sido previamente definidas. Las condiciones de temperatura y presión se elegirán entre aquellas que resulten apropiadas para facilitar la fijación del CO₂ por el polvo de larnita; aunque dichas condiciones de temperatura y presión pueden variar dentro de un amplio intervalo, en una realización particular, dichas condiciones de temperatura y presión apropiadas consisten en temperatura ambiente y presión atmosférica. Ventajosamente, el procedimiento de almacenamiento de CO₂ (B) proporcionado por esta invención se lleva a cabo manteniendo la agitación.

La reacción de carbonatación del procedimiento alternativo de almacenamiento de CO₂ proporcionado por esta invención (basado en el empleo de polvo de larnita) puede llevarse a cabo en un reactor apropiado, por ejemplo, en un reactor que comprende una válvula para la entrada de gas y otra para la salida del gas, controlando el tiempo y el pH de la reacción. Si se desea, los productos carbonatados, es decir, los productos resultantes de someter el polvo de larnita a dicha reacción de carbonatación, pueden ser analizados inmediatamente después de finalizado el procedimiento, sin necesidad de tener que mantenerlos en reposo en el reactor durante un periodo de tiempo. El análisis de dichos productos carbonatados mediante DRX permite comprobar la eficacia de la reacción de carbonatación, es decir, de la transformación de larnita (Ca₂SiO₄) en CaCO₃ (véase el Ejemplo 3). Utilizando esa técnica se observan velocidades de carbonatación muy elevadas, ya que en tan sólo un periodo de tiempo de 15 minutos aproximadamente no se detecta larnita sino únicamente minerales de carbonato cálcico (e.g., vaterita y calcita). La presencia de SiO₂ no puede ser determinada mediante DRX debido a su carácter amorfo, por lo que se recurre a otras técnicas, por ejemplo, EDX-MEB; en este sentido, el análisis de dicho producto carbonatado mediante EDX-MEB revela la presencia de Si, elemento que en el análisis EDX (para cualquier tipo de material utilizado) se expresa en forma de óxido, SiO₂. La proporción de sílice frente a CaCO₃ es variable en función de la relación Si/Ca presente en la materia prima (polvo de larnita).

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

En otro aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento para recuperar larnita (B) a partir de un producto carbonatado obtenible mediante el procedimiento de almacenamiento de CO₂ (B) de la invención, que comprende someter dicho producto carbonatado a un tratamiento térmico apropiado con el fin de obtener un material que comprende larnita.

El producto carbonatado obtenible mediante el procedimiento de almacenamiento de CO₂ (B) de la invención puede ser obtenido sometiendo polvo de larnita a una reacción de carbonatación, tal como se ha descrito previamente.

El tratamiento térmico a aplicar se elegirá en función de diversos factores, incluyendo la naturaleza del producto a tratar, aunque estará dirigido a obtener un material que comprende larnita. Aunque dicho tratamiento térmico puede variar, en una realización particular, dicho tratamiento térmico comprende el calentamiento de dicho producto carbonatado obtenible mediante el procedimiento de almacenamiento de CO₂ (B) de la invención, a una temperatura de 900°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y mantenerlo a dicha temperatura (900°C) durante 1 hora, con el fin de obtener un material que comprende larnita.

En una realización particular, dicho producto carbonatado resultante de someter polvo de larnita a una reacción de carbonatación, se seca y los componentes del subproducto obtenido (e.g., calcita y sílice) se mezclan y la mezcla resultante se trata térmicamente en una estufa a aproximadamente 900°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto aproximadamente, y se mantiene a dicha temperatura durante aproximadamente 1 hora, obteniéndose un material que, analizado por DRX, resulta estar constituido mayoritariamente por larnita y cantidades menores de otros minerales, e.g., wollastonita (Ejemplo 4).

Como puede apreciarse, alternativamente, la invención permite cerrar un ciclo ya que partiendo de polvo de larnita que posteriormente se somete a una reacción de fijación de un gas (CO₂) (e.g., mediante una reacción de carbonatación) para dar lugar a un producto (e.g., un producto carbonatado) que, tras tratamiento térmico, da lugar a un material que comprende mayoritariamente larnita, es decir, el material inicial.

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

ES 2 336 996 B2

Ejemplo 1

Producción de polvos de larnita sintética

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

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

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

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

- 20 - composición [determinada mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX)]: 65-67% en peso de CaO y 34-32% en peso de SiO₂; y
- 25 - caracterización mineralógica [determinada mediante Difracción de Rayos X (DRX)]: larnita (silicato dicálcico).

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

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

- 35 - composición (mediante FRX): 55-50% en peso de CaO y en 45-50% peso de SiO₂; y
- 40 - caracterización mineralógica (mediante DRX): larnita (silicato dicálcico).

Ejemplo 2

Síntesis de material compuesto de aerogel de sílice y polvo de larnita

45 Se sintetizaron dos tipos de materiales compuestos de aerogel de sílice y polvo de larnita según los polvos de larnita sintética utilizados como fase activa; en concreto, dichos polvos de larnita sintética utilizados fueron (i) “polvo de larnita Si/Ca (molar): 0,5” y (ii) “polvo de larnita Si/Ca (molar): 1” (Ejemplos 1.1 y 1.2, respectivamente).

50 No obstante, previamente, la superficie de ambos tipos de polvos de larnita, independientemente, fue modificada con 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES). La mezcla APTES/polvo de larnita se dispersó en etanol (EtOH) en una proporción de 17 ml de EtOH y 1 ml de APTES por cada gramo de polvo de larnita sintética con la asistencia de ultrasonidos (la potencia suministrada fue de 0,6 W·cm⁻³ y el tiempo de insonación fue de aproximadamente 10 min).
55 A continuación, se procedió a centrifugar la suspensión de partículas sólidas (slurry) y después a su secado a 100°C durante 48 horas en un equipo convencional (estufa).

2.1 Material compuesto 1

60 Para la obtención de este “material compuesto 1” (el número indica la relación molar Si/Ca del polvo de larnita sintética de partida) se partió del “polvo de larnita Si/Ca (molar): 1” (Ejemplo 1.2). Se obtuvieron distintos materiales compuestos 1, dependiendo de la cantidad utilizada de polvo de larnita sintética con una relación molar Si/Ca de 1, cuya superficie había sido modificada con APTES según el procedimiento descrito previamente. Para ello, procesándose por separado, se pesaron 3 cantidades diferentes (2,5 g; 5 g y 10 g, respectivamente) de dicho polvo de larnita sintética con una relación molar Si/Ca de 1, cuya superficie había sido modificada con APTES, y se añadieron bajo condiciones de ultrasonidos (potencia suministrada: 0,6 W·cm⁻³ y tiempo de insolación: 18 minutos aproximadamente) a un sol, que previamente se había preparado mediante hidrólisis en medio ácido (HNO₃) y policondensación de

ES 2 336 996 B2

tetraetoxisilano (TEOS) (1,66 ml de ácido nítrico 0,5 N y 5 ml de TEOS, en 2 ml de etanol). Los geles húmedos resultantes se introdujeron en un autoclave a 255°C y 90 bar (90x10⁵ Pa) para extraer el disolvente (etanol) en condiciones supercríticas. A continuación, los materiales obtenidos se calentaron a 600°C (con una velocidad de calentamiento de 5°C/min) y se mantuvieron a dicha temperatura (600°C) durante 1 h. Se obtuvieron tres tipos de materiales compuestos 1 (identificados como “material compuesto 1a”, “material compuesto 1b” y “material compuesto 1e”, en la Tabla 1), que fueron caracterizados mediante FRX (composición química) y el método BET (superficie específica), tal como se recoge en la Tabla 1.

2.2 Material compuesto 0.5

Para la obtención de este “material compuesto 0,5” (el número indica la relación molar Si/Ca del polvo de larnita sintética de partida) se partió del “polvo de larnita Si/Ca (molar): 0,5” (Ejemplo 1.1). En este caso, se obtuvo un único tipo de material compuesto 0,5 mediante la adición de 15 g de dicho polvo de larnita sintética con una relación molar Si/Ca de 0,5, cuya superficie había sido modificada con APTES según el procedimiento previamente descrito, a dicho sol previamente preparado mediante hidrólisis en medio ácido y policondensación de TEOS (1,66 ml de ácido nítrico 0,5 N y 5 ml de TEOS, en 2 ml de etanol). Las condiciones de preparación del material compuesto 0,5 son iguales a las descritas previamente en relación con el material compuesto 1. El material compuesto obtenido (identificado como “material compuesto 0,5” en la Tabla 1), que fue caracterizado mediante FRX y el método BET, tal y como se recoge en Tabla 1.

TABLA 1

Muestra	Composición Química		Características Texturales
	CaO %	SiO ₂ %	Superficie específica área (m ² /g)
Polvo de larnita Si/Ca (molar): 0,5	65-67	34-32	39
Material compuesto 0,5	61-62	39-38	40
Polvo de larnita Si/Ca(molar):1	50-55	50-45	-
Material compuesto 1a	44,0	54,98	53
Material compuesto 1b	40,48	58,38	115
Material compuesto 1c	34,33	64,7	258

Ejemplo 3

Procedimiento de carbonatación

Para monitorizar la fijación de CO₂ (carbonatación) se ensayaron 2 tipos de muestras:

- a) polvos de larnita sintética (67% en peso de CaO, relación molar Si/Ca de 0,5); y
- b) material compuesto 1a (44% en peso de CaO).

El procedimiento de carbonatación se realizó en experimentos por separado para cada muestra. La descripción del procedimiento y los resultados obtenidos que sigue es común para los 2 tipos de muestras. Brevemente, se introdujeron 0,5 g de cada muestra en un reactor que contenía 25 ml de agua destilada. El pH de la dispersión obtenida era superior a 10,5. A continuación, dicha dispersión se sometió a un flujo de CO₂ durante 15 minutos bajo agitación permanente. En ese periodo de tiempo, el pH descendió hasta un valor de 6,5-7. El producto resultante de la reacción ocurrida en el reactor se analizó e identificó. La identificación de los carbonates fue realizada mediante DRX, que reveló sólo la presencia de vaterita y calcita, dos minerales de carbonato de calcio (CaCO₃) que pertenecen a la misma familia estructural. La sílice (SiO₂) se identificó mediante la detección de Si por análisis EDX-MEB ya que mediante DRX no es posible debido a su carácter amorfo. No se identificó larnita en las muestras analizadas. Por tanto, la ausencia (no presencia) de larnita, por DRX, en dichas muestras analizadas tras el procedimiento de carbonatación conduce a la conclusión de que la eficacia de la reacción de transformación del silicato en carbonato fue del 100%, para un periodo de tiempo de flujo y de reacción con el CO₂ de 15 minutos. Estos resultados ponen de manifiesto la gran eficacia de los 2 tipos de muestras ensayadas, sin diferencias apreciables entre ellas durante el periodo de tiempo estudiado. Aunque no se desea estar vinculado a ninguna hipótesis, esta elevada eficacia puede justificarse en base a que las muestras analizadas en estos experimentos, a diferencia de otros protocolos ya descritos con materiales compuestos de polvos de wollastonita, son analizadas inmediatamente después de haber finalizado el experimento, sin necesidad de tener que mantenerlas en reposo en el reactor.

ES 2 336 996 B2

Ejemplo 4

Recuperación de la larnita

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

10

De este modo, se cierra el ciclo, es decir, a partir de una materia prima (larnita), cuyo procesado permite obtener un material compuesto de aerogel y polvos de larnita, que sometido a un flujo de CO₂ y mediante una reacción de carbonatación de 15 minutos, genera un subproducto (calcita y sílice) que, tratado térmicamente, rinde un material final en el que la parte mayoritaria es el producto inicial (larnita).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

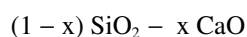
65

ES 2 336 996 B2

REIVINDICACIONES

5 1. Un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita, obtenible mediante la mezcla de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con un aminosilano seleccionado entre (3-aminopropil)-trietoxisilano (APTES), (3-aminopropil)-dimetil-etoxisilano (APMES), (3-aminopropil)-trimetoxisilano (APTMS), (3-aminopropil)-dietoximetilsilano (APDEMS) y sus mezclas, con un sol obtenido mediante hidrólisis y policondensación de tetraetoxisilano (TEOS).

10 2. Material compuesto según la reivindicación 1, que comprende la siguiente composición:



15 en donde x es un número comprendido entre 0,34 y 0,62.

3. Material compuesto según la reivindicación 2, en el que "x" es 0,34, 0,44 ó 0,62.

20 4. Material compuesto según la reivindicación 1, seleccionado del grupo formado por:

- 25 - un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con APTES, y cuya composición química comprende entre 62% y 61% en peso de CaO y entre 38% y 39% en peso de SiO₂;
- un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con APTES, y cuya composición química comprende 44% en peso de CaO y 54,98% en peso de SiO₂;
- 30 - un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con APTES, y cuya composición química comprende 40,48% en peso de CaO y 58,38% en peso de SiO₂;
- 35 - un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con APTES, y cuya composición química comprende 34,33% en peso de CaO y 64,70% en peso de SiO₂; y
- sus mezclas.

40 5. Un procedimiento para la obtención de un material compuesto de aerogel de sílice y polvo de larnita según la reivindicación 1, que comprende poner en contacto polvo de larnita, cuya superficie está modificada químicamente con un aminosilano seleccionado entre (3-aminopropil)-trietoxisilano (APTES), (3-aminopropil)-dimetil-etoxisilano (APMES), (3-aminopropil)-trimetoxisilano (APTMS), (3-aminopropil)-dietoximetilsilano (APDEMS) y sus mezclas, con un sol obtenido mediante hidrólisis y policondensación de tetraetoxisilano (TEOS).

45 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la mezcla de dicho polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con dicho sol resultante de la hidrólisis y policondensación controladas de TEOS se realiza bajo la acción de ultrasonidos.

50 7. Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, que comprende, además, la eliminación del disolvente utilizado en la producción del sol.

55 8. Procedimiento según la reivindicación 7, que comprende, además, someter el material resultante de la eliminación del disolvente a un tratamiento térmico para obtener dicho material compuesto de aerogel de sílice y polvo de larnita.

60 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho tratamiento térmico comprende calentar dicho material resultante de la eliminación del disolvente a una temperatura de 600°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y mantenerlo a dicha temperatura durante aproximadamente 1 hora.

65 10. Un procedimiento para el almacenamiento de un gas que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que comprende dicho gas con un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita según la reivindicación 1 bajo condiciones que permiten la fijación de dicho gas por dicho material compuesto.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho gas se selecciona del grupo formado por CO₂, SO₂, NO_x, CO, H₂S, y sus mezclas.

ES 2 336 996 B2

12. Procedimiento según la reivindicación 10, que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que comprende CO₂ con una suspensión acuosa de dicho material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

5 13. Un procedimiento para la recuperación de larnita a partir de un producto carbonatado obtenible mediante carbonatación de un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita según la reivindicación 1, que comprende someter dicho producto carbonatado a un tratamiento térmico adecuado para obtener un material que comprende larnita.

10 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicho tratamiento térmico comprende calentar dicho producto carbonatado a una temperatura de 900°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y mantenerlo a dicha temperatura durante 1 hora aproximadamente.

15 15. Empleo de un material compuesto de aerogel de sílice y de polvo de larnita según la reivindicación 1, para el almacenamiento de un gas.

16. Empleo según la reivindicación 15, en el que dicho gas se selecciona del grupo formado por CO₂, SO₂, NO_x, CO, H₂S, y sus mezclas.

20 17. Un producto obtenible mediante la modificación química de la superficie del polvo de larnita con un aminosilano seleccionado entre (3-aminopropil)-trietoxisilano (APTES), (3-aminopropil)-dimetil-etoxisilano (APMES), (3-aminopropil)-trimetoxisilano (APTMS), (3-aminopropil)-dietoximetilsilano (APDEMS) y sus mezclas.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 336 996

② Nº de solicitud: 200802914

③ Fecha de presentación de la solicitud: 16.10.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C01B 33/158** (2006.01)
B01D 53/34 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SANTOS et al., Chemically active silica aerogel-Wollastonite composites for CO ₂ fixation by carbonation reactions, Ind. Eng. Chem. vol. 46, páginas 103-107 (2007).	1-17
A	AHMED et al., Multi-metal oxide aerogel for capture of pollution gases from air, Applied Thermal Engineering vol. 18, páginas 787-797, (1998).	1-17

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

03.12.2009

Examinador

M. Ojanguren Fernández

Página

1/4

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

C01B, B01D

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

INVENES, EPODOC,WPI,CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 03.12.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SÍ
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión:

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

1. Documentos considerados:

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

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

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

La presente invención se refiere a un material compuesto de aerogel de sílice y polvo de larnita cuya superficie está modificada químicamente con aminosilanos, su procedimiento de obtención mediante la mezcla de polvos de larnita y un sol obtenido mediante la hidrólisis y policondensación de tetraetoxisilano (TEOS), y su utilización para la fijación y almacenamiento de gases, en especial dióxido de carbono.

El documento D1 divulga un procedimiento de obtención de composites de aerogeles de wollastonita (CaSiO₃), que también son utilizados para la fijación y almacenamiento de CO₂. La superficie de los polvos de wollastonita está modificada químicamente con 3-aminopropilmetoxisilano y posteriormente son añadidos a un sol de TEOS previamente elaborado.

El documento D2 divulga el empleo de un aerogel que contiene CaO, MgO y SiO₂ obtenido por tecnología sol-gel para capturar gases contaminantes como CO₂, SO₂, NO_x y H₂S.

Por lo tanto, a la vista de los documentos citados la presente invención tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 17, es nueva y tiene actividad inventiva (art.6.1 y 8.1 LP)