

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 939 511**

21 Número de solicitud: 202130994

51 Int. Cl.:

B01J 20/16 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:
22.10.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:
24.04.2023

Fecha de concesión:
02.10.2023

45 Fecha de publicación de la concesión:
09.10.2023

73 Titular/es:
GREENKEEPER IBERIA, S.L. (100.0%)
Sierra Vieja, 13
28031 Madrid (Madrid) ES

72 Inventor/es:
GELI PONS, Ramón;
MORENO GUERRERO, Carmen;
MURILLO GARCÍA, Nazaret y
HERNÁNDEZ SICILIA, Jerónimo

74 Agente/Representante:
DOMÍNGUEZ COBETA, Josefa

54 Título: **PRODUCTO ABSORBENTE DE ÁCIDO SULFÚDRICO**

57 Resumen:

Producto absorbente de ácido sulfúdrico, aplicable para absorber dicho H₂S (ácido sulfúdrico) generado en instalaciones tales como una depuradora de aguas urbanas o residuales o en equipos expuestos a sufrir corrosión o generar olores en general, que tiene una composición que comprende: zeolitas, KOH, MgO, CaO, Al₂O₃, NaHCO₃ y carbón en polvo de origen vegetal.

ES 2 939 511 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN**PRODUCTO ABSORBENTE DE ÁCIDO SULFÚDRICO**

5

OBJETO DE LA INVENCIÓN

La invención, tal como expresa el enunciado de la presente memoria descriptiva, se refiere a un producto absorbente de ácido sulfhídrico que aporta, a la función a que se destina, ventajas y características, que se describen en detalle más adelante, que suponen una mejora del estado actual de la técnica.

Más concretamente, el objeto de la invención se centra en un producto absorbente cuya finalidad es constituir un medio absorbente de gases sostenible con poco contenido en carbón, prácticamente sin alúmina y capaz de absorber H_2S (ácido sulfhídrico) generado en un amplio espectro de aplicaciones finales, tales como una depuradora de aguas urbanas o residuales, con equipos expuestos a sufrir corrosión o generar olores en general, con el objetivo de desulfurar corrientes contaminadas y evitar la corrosión de materiales susceptibles de ser oxidados, ya sea en instalaciones o por ejemplo en equipos empaquetados, distinguiéndose por el hecho de que el citado material absorbente en forma de pellet, que preferentemente consiste en un sustrato impregnado con KOH (hidróxido de potasio) y MgO (óxido de magnesio), que ha pasado por un proceso de extrusión, presenta una capacidad de eliminación de H_2S superior al 25% en peso, lo cual supone una solución alternativa muy competitiva en los mercados especificados con anterioridad respecto a lo actualmente conocido, por su menor coste y huella ambiental.

CAMPO DE APLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

El campo de aplicación de la presente invención se enmarca dentro del sector de la industria dedicada a la filtración de gases, concretamente en el sector de la depuración de aguas urbanas o residuales, donde se generan emisiones complejas de sustancias con bajos niveles de percepción olfativa, donde el H_2S es uno de los principales contaminantes a eliminar, así como en el sector de la industria dedicada a la aplicación de soluciones para evitar o limitar la corrosión por oxidación.

35

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Actualmente, existe una amplia variedad de productos para la eliminación de H₂S a concentraciones bajas-moderadas. Sin embargo, ninguno de dichos productos cuenta con un contenido en carbón activo tan bajo y prácticamente sin alúmina como el que propone la presente invención.

Los productos que actualmente se utilizan en la eliminación de H₂S se pueden dividir en tres grandes grupos: productos compuestos básicamente por carbón; productos base alúmina y productos base filosilicatos.

Por un lado, tenemos a los grandes productores de carbón activo, entre los que encontramos grandes empresas multinacionales y empresas chinas. Todas ellas trabajan exclusivamente con carbón puro. Lo que sí cambia es el origen del carbón (turba, vegetal, semi-antracita, bituminoso...). En unos casos lo impregnan con KOH, KOH-KI o carbonatos, y en otros se mueven hacia carbones de alto valor añadido (impregnados con óxidos metálicos o con un tamaño de poro específico que tiene propiedades catalíticas). Estas empresas dominan el mercado de los olores mediante equipos que usan carbón a granel, en depuradoras de aguas, por ejemplo. Para este grupo de empresas, la producción de carbón implica un proceso altamente costoso en términos energéticos, y que además es altamente contaminante. Para evitar tal contaminación, se han de tomar una serie de medidas que encarecen sustancialmente el proceso y en consecuencia sus costes. Inicialmente la producción de carbón se desplazó de Europa a China, donde se centralizaba entorno al 50% de la producción mundial de carbón. Sin embargo, en los últimos años, China está implementando fuertes medidas medio ambientales, con el objetivo de reducir los altos niveles de contaminación, lo que ha provocado un aumento del precio del producto. El uso de carbón vegetal es muy limitado, la mayor parte de la producción de carbón de semi-antracita o bituminoso se emplea para la purificación de gases y estos carbones no son un recurso regenerable. Este tipo de empresas tienen productos desarrollados de alto valor añadido con capacidades de absorción de H₂S entre 40-70% en peso. Sin embargo, para el mercado de las depuradoras ofrecen productos de bajo coste como carbones impregnados con KOH, NaOH o carbonatos hechos a partir de carbones mayoritariamente de origen mineral de CTCs (Carbon Tetrachloride) entre 50 y 60, alcanzando valores de capacidad de eliminación de H₂S entre el 10 y el 20% en peso, mientras que la opción económica que propone el mercado chino consiste en impregnar carbones de calidades inferiores, CTCs de 30-40, alcanzando valores de capacidad de

eliminación de H₂S entre 2-10% en peso.

En el segundo grupo de producto conocidos actualmente, se aglutinan las empresas que mezclan el carbón activo con alúmina activada. Entre ellas destacan Purafil (USA), Alphasorb (Sudáfrica), recientemente absorbida por Freudenberg (Alemania), Camfil (Suecia) y AAF (American Air Filtration, USA). La alúmina reactiva es una materia prima que confiere al producto unas propiedades mecánicas muy buenas, en términos de dureza, pero se trata de un producto muy caro. Además, a nivel mundial, la huella de carbono del aluminio es de más de 10 kg de CO₂ / kg de aluminio (incluso hasta 20 kg de CO₂ / kg de aluminio en algunos casos). El aluminio utilizado en Europa tiene actualmente un promedio de 8,6 kg CO₂ / kg de aluminio. La mayor parte de este CO₂ es atribuible a la fuente de electricidad. El uso de "electricidad verde" podría bajar estos niveles de emisión a valores entorno a 4 kg CO₂. Sin embargo, la situación a día de hoy, es que la producción de alúmina se trata de una producción muy poco sostenible. Actualmente existen tres productos destacados en el mercado base alúmina con buena aceptación. El CCP 310 de Freudenberg, el Puracarb/Odorcarb de Purafil y el CamPure 15, éstos alcanzan capacidades de absorción de H₂S entorno al 15, 20 y 14% en peso (según ficha técnica), respectivamente. Los contenidos en alúmina de estos productos se encuentran entre valores del 30 y el 45%, siendo el producto mayoritario, mientras que el carbón activo en polvo está entre el 20 y el 35%. Los tres productos tienen precios de venta en el mercado altos, y no usan carbón de madera regenerable. Este tipo de producto está muy enfocado al mercado de la corrosión.

Por último, existen empresas como Bioconservación (España) que evita el uso de la alúmina mezclando con sepiolita. Esta empresa busca desarrollar productos de alta gama usando cantidades muy grandes de carbón activo, entorno a valores del 30-40%. Sus productos tienen densidades bajas, entre 450 y 550 Kg/m³. Sin embargo, se trata de productos que presentan propiedades físicas insuficientes para las condiciones a las que suele trabajar, que, incluso a altos valores de humedad, pueden acabar por descomponerse. A pesar de ello, este producto, debido a su gran capacidad que puede estar entre el 60-80% en peso (según ficha técnica), desplaza en aplicaciones de módulos de depuración de aguas a los equipos que estaban dominados por Purafil y Freudenberg. El hecho de que en aplicaciones con módulos no sea necesaria una gran resistencia a la humedad hace que sea un producto atractivo por su alta autonomía.

Actualmente, en un alto número de casos, el precio marca la venta, manteniendo un mínimo

de capacidad, pero se opta por productos con capacidades bajas y muy económicos. Por ello, y como hemos comentado anteriormente, países como la China, la alta capacidad de producción y los menores costes, permiten tener productos muy baratos. Por todo ello, un producto como el aquí desarrollado, con bajo contenido en carbón (muy por debajo del 35%), prácticamente sin alúmina y con aluminosilicatos, que proporciona buenas propiedades mecánicas puede suponer una solución alternativa muy competitiva frente a lo conocido por su precio y prestaciones técnicas.

Finalmente, como documentos más cercanos del estado de la técnica, se puede mencionar:

- El documento WO8902412A, que hace referencia a una composición sólida, en forma de pellets, para eliminar ácido sulfhídrico, de corrientes gaseosas o del aire ambiental.
- El documento WO2009120744A1, que divulga productos sólidos para eliminar ácido sulfhídrico de gases.
- El documento US3953587A, que describe una composición absorbente de ácido sulfhídrico basada en zeolita.

Sin embargo, ninguno de ellos describe un producto absorbente de ácido sulfhídrico con todos los componentes del producto absorbente objeto de la presente invención y contenidos en la reivindicación 1.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

El producto absorbente de ácido sulfhídrico que la invención propone supone una mejorada alternativa a lo ya conocido, estando los detalles caracterizadores que lo hacen posible y que lo distinguen convenientemente recogidos en las reivindicaciones finales que acompañan a la presente descripción.

Lo que la invención propone, tal como se ha apuntado anteriormente, es un producto absorbente de gases que ventajosamente es un producto sostenible con poco contenido en carbón, prácticamente sin alúmina, es decir, únicamente con un mínimo porcentaje de óxido de aluminio, y capaz de absorber H₂S (ácido sulfhídrico) generado en instalaciones tales como una depuradora de aguas urbanas o residuales, equipos expuestos a sufrir corrosión o generar olores en general, con el objetivo de desulfurar corrientes contaminadas y evitar la corrosión de materiales susceptibles de ser oxidados, el cual, preferentemente consiste en un

sustrato granulado (compuesto por materias primas en una granulometría comprendida entre 1 y 500 micras), impregnado con KOH (hidróxido de potasio) en escamas que se añade como una solución líquida sobre la mezcla del resto de productos sólidos, MgO (óxido de magnesio) y una serie de óxidos en menores cantidades pero claves para su funcionamiento óptimo, que ha pasado por un proceso de extrusión que, una vez cortado, le otorga forma de pellet.

Más concretamente, lo que la invención propone, es un producto absorbente compuesto por una mezcla exclusiva de materiales porosos en forma de granulado, distinguiéndose por el hecho de que el citado granulado, minimiza el uso de alúmina activada y el uso de altos contenidos de carbón, además de usar carbón vegetal regenerable en la formulación, con lo que se consigue un producto con una menor huella de carbono, o lo que es lo mismo, un producto más sostenible.

Más específicamente la composición del producto absorbente objeto de la invención comprende una mezcla de carbón activo en polvo vegetal, una mezcla de distintos aluminosilicatos, óxidos metálicos, un hidróxido, una sustancia anfótera y un ligante. Las proporciones de estos compuestos consiguen la porosidad adecuada que confieren al absorbente un valor de capacidad competitivo y unas buenas propiedades mecánicas.

Más específicamente, el producto comprende zeolitas, KOH, MgO, CaO, Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , NaHCO_3 y carbón en polvo de origen vegetal.

Finalmente, cabe destacar que el material absorbente formulado puede estar compuesto de dos tipos diferentes de formulaciones:

- una con MgO y KOH;

y otra con MgO, KOH y, además, KI (yoduro de potasio), buscando rapidez en la quimisorción, imprescindible en el mercado de la corrosión.

Además, en otra forma de realización, el material, independientemente de que incluya o no KI, también puede incluir además CuO (óxido de cobre).

Con la introducción de esta materia prima (CuO), el producto es especialmente rápido y permite alcanzar capacidades entorno al 45-50%, doblando la de la formulación base. Con

ello, el producto absorbente, además de para las aplicaciones anteriormente señaladas, también resulta apto para su aplicación en la desulfuración de biogás.

En una forma de realización preferida, el producto comprende dichos elementos en los siguientes rangos de porcentajes:

- zeolitas, entre 40 y 70%
- KOH, entre 2 y 8%
- MgO, entre 1 y 10%
- 10 - CaO, entre 3 y 10%
- Al₂O₃, entre 0,1 y 5%
- SiO₂ entre 1 y 7%
- Fe₂O₃, entre 0,1 y 3%
- TiO₂ entre 0,1 y 1%
- 15 - NaHCO₃ entre 1 y 15%
- carbón en polvo de origen vegetal entre 10 y 35%

En una forma de realización preferida, el producto comprende dichos elementos en los siguientes porcentajes:

- 20 - zeolitas, 49%
- KOH, 4,5%
- MgO, 2%
- CaO, 7%
- 25 - Al₂O₃, 2%
- SiO₂, 4%
- Fe₂O₃, 2%
- TiO₂, 1%
- NaHCO₃ 3,5%
- 30 - carbón en polvo de origen vegetal 25%

En una forma de realización en que incluye además KI, éste, de preferencia, se incluye en un porcentaje de 2%.

35 Y, en otra forma de realización en que incluye además CuO, éste, de preferencia, se incluye

en un porcentaje de 1%.

En la siguiente tabla (Tabla 0), se presenta un ejemplo concreto de realización del producto, en una opción del mismo eco para una producción de 340 Kgs, donde se observa la cantidad
5 que contiene la formulación de cada uno de sus componentes:

Tabla 0

	(%)	Kgs
Carbón	25	85
Zeolita	49	166,6
KOH	4,5	15,3
MgO	2	6,8
NaHCO ₃	3,5	11,9
CaO	7	23,8
SiO ₂	4	13,6
Al ₂ O ₃	2	6,8
Fe ₂ O ₃	2	6,8
TiO ₂	1	3,4
Total	100	340

10 La producción del ejemplo indicado en la tabla se lleva a cabo de la siguiente manera:

Primeramente se mezclan todos los compuestos sólidos en seco. Paralelamente se disuelve el KOH en escamas en unos 100 – 200 L de agua. Una vez tenemos la mezcla sólida bien homogénea, se añade la solución de KOH y se mezcla la masa húmeda hasta conseguir una
15 buena mezcla de todos los compuestos. Esta mezcla ya se puede extrusionar y conseguir el producto en formato peller comercializable.

Así pues, en una forma de realización preferida del producto está conformado por un sustrato compuesto por el resto de elementos e impregnado con el MgO y KOH, y en su caso el KI y/o
20 CuO, en forma de granulado, preferentemente en forma de pellets obtenidos por extrusión.

Asimismo, en una forma de uso, el producto se incorpora en el interior de un sobre o envase

poroso similar, si bien, en la forma preferida, el producto se comercializa en sacos de 25 kg o a granel.

Como se ha mencionado anteriormente, la principal ventaja de la nueva formulación es que dicho producto permite alargar la vida útil del equipo en que se aplica, por ejemplo un reactor empacado con el producto a granel o similar, lo que permite reducir costes significativamente. Este incremento en la capacidad de absorción de H_2S de hasta un 25% en peso mínimo, permite espaciar las reposiciones del material, reduciendo los costes de mantenimiento, de inversión en compra de producto y de la gestión del producto final gastado.

A su vez, la sostenibilidad en las materias primas empleadas en el desarrollo de esta nueva formulación, permite reducir el impacto sobre el medio ambiente.

En la Tabla 1 que se presenta a continuación, se muestra una comparativa que ofrece el sector carbonero en función de las calidades de los carbones.

Tabla 1. Productos base carbón impregnados con KOH.

CTC	Capacidad de absorción de H_2S (% en peso)
40	4 - 10
50	10 – 15
60	18 - 22

Como se puede observar en la citada tabla 1, con la nueva formulación que presenta el producto objeto de la invención, se supera el carbón de mayor calidad, CTC 60, ya que el producto garantiza un mínimo de capacidad del 25% en peso. Sin embargo, la mayoría de estos productos existentes actualmente en el mercado están compuestos en más de un 95-98% de carbón de origen mineral, no regenerable.

Por otro lado, el grupo de competidores que mezclan el carbón activo con alúmina activada también presentan valores de capacidad similares o por debajo de las del producto que se presenta. En la tabla 2 que se muestra a continuación, se puede observar esta comparativa y los porcentajes de las materias primas mayoritarias.

Tabla 2. Productos base alúmina

	CCP 310 (Freudenberg)	Puracarb (Purafil)	CamPure 15 (Camfil)
Carbón activo (%)	< 20	< 32	20 - 35
Alúmina (%)	45 - 100	< 32	30 - 60
Capacidad de absorción de H ₂ S (%) en seco)	15	20	22 - 27

Como se observa en la tabla 2, los productos base alúmina son alternativas con capacidades mucho más competitivas que los productos base carbón, además de ofrecer propiedades mecánicas generalmente buenas. Sin embargo, los altos contenidos en alúmina y carbón, hacen que este tipo de productos sean caros y poco sostenibles.

Por último, la alternativa que ofrece Bioconservación, mezclando filosilicatos con carbón activo, ofrece capacidades muy competitivas y precios también competitivos. Sin embargo, las propiedades mecánicas, que apenas alcanzan valores de 1 Kg/m², hacen que esta opción sea poco fiable para aplicaciones donde los porcentajes de humedad siempre están por encima del 95%, y donde los productos han de aguantar el peso de lechos que suelen superar alturas mínimas de 1-2 metros. Además, los contenidos en carbón suelen ser altos, entre valores del 30-50%, lo que hace que su nivel de sostenibilidad se vea cuestionada.

Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, así como la manera de ponerla en práctica, no se considera necesario hacer más extensa su explicación para que cualquier experto en la materia comprenda su alcance y las ventajas que de ella se derivan, haciéndose constar que, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, y a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba siempre que no se altere, cambie o modifique su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

- 1.- PRODUCTO ABSORBENTE DE ÁCIDO SULFHÍDRICO que, aplicable para absorber dicho H_2S (ácido sulfhídrico) generado en instalaciones tales como una depuradora de aguas urbanas o residuales o en equipos expuestos a sufrir corrosión o generar olores en general, está **caracterizado** por tener una composición que comprende: zeolitas, KOH, MgO, CaO, Al_2O_3 , $NaHCO_3$ y carbón en polvo de origen vegetal.
- 2.- PRODUCTO ABSORBENTE DE ÁCIDO SULFHÍDRICO, según la reivindicación 1, **caracterizado** por comprender además KI en su composición.
- 3.- PRODUCTO ABSORBENTE DE ÁCIDO SULFHÍDRICO, según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** por comprender además CuO en su composición.
- 4.- PRODUCTO ABSORBENTE DE ÁCIDO SULFHÍDRICO, según la reivindicación 1, **caracterizado** por comprender dichos elementos en los siguientes rangos de porcentajes:
 - zeolitas, entre 40 y 70%
 - KOH, entre 2 y 8%
 - MgO, entre 1 y 10%
 - CaO, entre 3 y 10%
 - Al_2O_3 , entre 0,1 y 5%
 - SiO_2 entre 1 y 7%
 - Fe_2O_3 , entre 0,1 y 3%
 - TiO_2 entre 0,1 y 1%
 - $NaHCO_3$ entre 1 y 15%
 - carbón en polvo de origen vegetal entre 10 y 35%
- 5.- PRODUCTO ABSORBENTE DE ÁCIDO SULFHÍDRICO, según la reivindicación 4, **caracterizado** por comprender dichos elementos en los siguientes porcentajes:
 - zeolitas, 49%
 - KOH, 4,5%
 - MgO, 2%
 - CaO, 7%

- Al_2O_3 , 2%

- SiO_2 , 4%

- Fe_2O_3 , 2%

- TiO_2 , 1%

5 - NaHCO_3 3,5%

- carbón en polvo de origen vegetal 25%

6.- PRODUCTO ABSORBENTE DE ÁCIDO SULFHÍDRICO, según la reivindicación 2, **caracterizado** por comprender KI en un porcentaje del 2%.

10

7.- PRODUCTO ABSORBENTE DE ÁCIDO SULFHÍDRICO, según la reivindicación 3, **caracterizado** por comprender CuO en un porcentaje del 1%.

15

8.- PRODUCTO ABSORBENTE DE ÁCIDO SULFHÍDRICO, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por consistir en un sustrato en forma de granulado impregnado con el MgO y KOH, y en su caso con el KI y/o CuO.

20

9.- PRODUCTO ABSORBENTE DE ÁCIDO SULFHÍDRICO, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por consistir en un granulado en forma de pellets obtenidos por extrusión.