



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 336 636**

② Número de solicitud: 200901994

⑤ Int. Cl.:
B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/12 (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **14.10.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
14.04.2010

⑦ Solicitante/s: **Universidad de Cantabria
Pabellón de Gobierno
Avda. de los Castros, s/n
39005 Santander, Cantabria, ES**

⑦ Inventor/es: **Renedo Omaechevarría, Josefina y
Fernández Ferreras, Josefa**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento para la obtención de un sorbente captador de SO₂.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para la obtención de un sorbente captador de SO₂.
Procedimiento para la preparación de una composición sorbente captador de SO₂, constituido por la mezcla en agua de hidróxido de calcio y una arcilla a seleccionar dentro de sepiolita, esmectita o atapulgita. La mezcla se realizará a temperatura ambiente y sin el uso de catalizadores; dando como resultado tras el filtrado y secado del material un sorbente con elevado porcentaje de captación de SO₂ por mol de calcio.

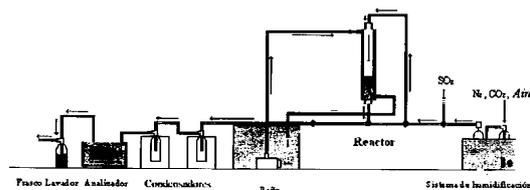


FIG. 2

ES 2 336 636 A1

ES 2 336 636 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de un sorbente captador de SO₂.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de sorbentes con propiedades de captación de SO₂, siendo idóneo su uso en el sector empresarial de generación de energía o en cualquier instalación que deba tratar un efluente gaseoso que contenga dióxido de azufre en concentraciones que no sean muy elevadas.

10 El dióxido de azufre (SO₂) es un gas irritante y tóxico, emitido fundamentalmente en la combustión de combustibles fósiles, escapes en refinerías de petróleo y en otras actividades industriales como plantas incineradoras de residuos, producción de metales por tostación de sulfuros, industria del cemento, fabricación de productos cerámicos; citadas a modo de ejemplo.

15 En los gases efluentes producidos en esta combustión de combustibles que contienen azufre, hay niveles de SO₂ gaseoso en porcentajes que dependen del contenido de azufre del material combustible.

20 Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), con exposiciones diarias de la población a concentraciones normales de este tipo de gases, se observa un aumento de las enfermedades respiratorias agudas; produciendo la exposición a altas concentraciones, aun siendo periodos de corto tiempo, riesgo de irritación en el tracto respiratorio, pudiendo causar bronquitis o congestionar los conductos bronquiales de las personas asmáticas.

25 La legislación europea establece que las empresas en las que se desarrolle alguna de las actividades industriales que emitan determinadas sustancias contaminantes, entre ellas óxido de azufre y otros compuestos de azufre, y óxidos de nitrógeno y otros compuestos de nitrógeno, deben realizar un control integrado de contaminación, otorgando los organismos públicos una autorización ambiental integrada.

30 Para cumplir con la legislación vigente es necesario reducir las emisiones de dióxido de azufre a la atmósfera, bien eliminando el azufre del combustible o neutralizando el SO₂ formado durante o después de la combustión. Para ello se han desarrollado diferentes tecnologías de procedimientos de desulfuración en las que el producto final puede ser seco o húmedo, siendo el seco más fácilmente gestionable.

35 El proceso de inyección del sorbente en la conducción del efluente gaseoso constituye una buena tecnología no sólo para pequeñas y medianas centrales térmicas que consumen carbón sino también para incineradoras. La inyección de un sorbente directamente en el combustor o en los gases de combustión es atractiva porque no requiere atomizadores o equipos para eliminar la humedad del producto final, al ser éste seco.

40 De este modo, la inyección del sorbente se puede realizar en el combustor (700-1200°C y CaSO₄ como principal producto), en el economizador (300-600°C) o después del economizador y con humidificación (250-50°C), (sistema Coolside). En los dos últimos casos el producto que se obtiene preferentemente es CaSO₃.

Si se tiene en cuenta la utilidad del producto final, los procesos serán nominados en función del producto que se obtiene: para obtención de yeso, fertilizantes, SO₂, para obtención de ácido sulfúrico, etc.

45 En todos los procesos se necesita una sustancia de carácter básico, sorbente, que como sólido o en suspensión o disolución capte el gas ácido.

Los sorbentes básicos más frecuentes son hidróxido de calcio, Ca(OH)₂, carbonato de calcio, CaCO₃, o carbonato de sodio, Na₂CO₃; variando estos sorbentes en función de la temperatura a la que se produzca la desulfuración.

50 Se ha ensayado la utilización de hidróxido de calcio preparado a partir de CaCl₂ y NaOH en disolución o la adición de sales delicuescentes como aditivos al Ca(OH)₂.

55 El principal problema del proceso de desulfuración por inyección de un sorbente en la conducción del efluente gaseoso es la baja utilización de los sólidos desulfurantes, que implica una baja cantidad de moles de SO₂ retenidos por mol de base en el sorbente, debido al escaso tiempo de contacto entre la corriente gaseosa que contiene el SO₂ y el sorbente. Para tratar de mejorar esta utilización se han ensayado numerosos procedimientos con los que se trata de preparar sólidos para que capten más SO₂ por mol de base.

60 Todos los ensayos de modificación-mejora de sorbentes, para utilizarlos en inyección en la conducción, tratan de aumentar la utilización de la parte básica del sorbente, que es la que reacciona con el SO₂ que es ácido.

65 Hidratando el hidróxido de calcio con las cenizas volantes que se generan en la combustión de carbón, que contienen elevadas cantidades de silicatos, constituyendo el producto residual más voluminoso de las centrales térmicas, se obtienen sorbentes de elevada superficie específica con los que se alcanzan mejores retenciones de SO₂ para un mismo contenido en calcio. También se han empleado para preparar sorbentes otras fuentes de sílice distintas de las cenizas volantes, habitualmente productos residuales. El proceso de preparación de estos sólidos por hidratación de hidróxido de calcio y alguna fuente de sílice requiere tiempo y un elevado consumo energético.

ES 2 336 636 A1

Por la patente de Estados Unidos 5403808 se conoce la preparación de sorbentes a partir de diferentes silicatos a los que se añade yeso para obtener sólidos sorbentes semejantes a los que se forman por hidratación de las cenizas volantes con hidróxido de calcio.

5 Con objeto de incrementar la superficie específica de los sorbentes, Pinnavaia y colaboradores, en los documentos 5298473 y 5334564 de Estados Unidos, patentaron la preparación de materiales compuestos por mezcla física seca o húmeda de arcillas como agente dispersante y CaO como base cálcica, al que se añade un segundo metal, como óxido Fe_3O_4 , para catalizar la oxidación de SO_2 a SO_3 en un proceso a alta temperatura. Estos sorbentes se ensayaron para captación de SO_2 a altas temperaturas (900°C).

10 Las patentes referidas preparan los sorbentes siguiendo un proceso complejo, largo y costoso. Actualmente la investigación para la preparación de nuevos sorbentes está encaminada a reducir costes en la preparación de sólidos, costes de operación y a la obtención de un producto final útil o que no tenga la condición de peligroso.

15 El objeto de patente es un sorbente y su procedimiento de elaboración que obtiene con igual cantidad de hidróxido de calcio valores de captación de SO_2 similares o poco menores que los encontrados con los sólidos preparados con métodos más largos y elevado consumo de energía.

20 Dicho sorbente consigue unos valores de captación de moles de SO_2 por mol de calcio superiores a los que se obtienen en las mismas condiciones con hidróxido de calcio sin ingredientes añadidos, que es un sorbente de SO_2 habitual, como se ha mencionado anteriormente.

25 La patente que se presenta describe un procedimiento para la preparación y caracterización de sorbentes de SO_2 o desulfurantes sólidos más breve que los conocidos y con un bajo consumo energético, utilizando como materias primas hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y alguna de estas tres arcillas: esmectita, sepiolita y atapulgita. La innovación consiste en la utilización de un procedimiento de preparación sencillo a temperatura ambiente y sin utilización de catalizadores, con el que se obtienen sólidos con elevado poder de captación de SO_2 en un proceso con un coste energético pequeño.

30 Hay que destacar que el sólido que se obtiene después de la captación de SO_2 contiene fundamentalmente arcilla, sulfito de calcio y, en una pequeña proporción, el hidróxido de calcio no reaccionado. Además, en función del origen del efluente gaseoso, contendrá otros sólidos como cenizas volantes, etc. En todo caso no presentará problemas medioambientales para ser depuesto en vertedero o incluso pudiera ser utilizado en la formulación de productos para enmienda inorgánica de terrenos.

35 Describimos en la invención el proceso de preparación de sorbentes de carácter químicamente básico (puesto que se prepara con hidróxido de calcio que es una base fuerte) para captar SO_2 a baja temperatura, así como la composición del mismo. Se detalla posteriormente el comportamiento de los sorbentes como captadores de SO_2 , determinando el grado de conversión o utilización de la base cálcica, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se emplea.

40 El invento se describirá acompañado de los dibujos:

Figura 1.- Es un diagrama que representa el proceso de preparación de los sorbentes.

45 Figura 2.- Esquema de la instalación usada para la reacción entre el sorbente y el SO_2 .

En la realización preferida de la invención, los componentes del sorbente son: la mezcla en agua del hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con, al menos, una de estas tres arcillas: esmectita, sepiolita o atapulgita. Se pueden usar las arcillas en una combinación de las expuestas, dando los mejores resultados cuando se opera con una sola de ellas en la mezcla con el hidróxido de calcio. La arcilla esmectita será, preferentemente, magnésica micronizada.

50 Este tipo de arcillas se han seleccionado por resultar baratas y muy abundantes en España.

55 Los resultados del comportamiento en desulfuración que se muestran más adelante en el invento se han obtenido con muestras de arcillas suministradas por la empresa Tolsa, y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suministrado por Calcinor. La característica estructural más importante de las arcillas, teniendo en cuenta que se va a emplear como soporte, es su superficie específica. Tanto la composición química como la superficie específica de las arcillas puede variar al variar la muestra, pues es una muestra natural.

60 En la Tabla 1 se muestran la superficie específica y composición química de las materias primas. La composición química se da en porcentaje en peso. La riqueza del hidróxido de calcio, es decir, su contenido en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, va disminuyendo a medida que la muestra se carbonata.

65 Los valores de superficie específica que se muestran se determinaron mediante el método B.E.T. por adsorción de nitrógeno, usando un equipo de adsorción de nitrógeno Micromeritics ASAP-2000.

El valor de la superficie específica de las arcillas puede variar también según sea el procedimiento de desgasificación o limpieza de la muestra, etapa previa a la determinación de la superficie específica de la muestra. En la Tabla 1 se indican los valores encontrados para dos diferentes temperaturas de desgasificación.

ES 2 336 636 A1

TABLA 1

Superficie específica y composición química de las materias primas

Propiedades físicas	Ca(OH) ₂	Esmectita	Atapulgita	Sepiolita
Área Superficial específica	16.2	165 (Desg. a 60°C)	114 (Desg. a 60°C)	321 (Desg. a 60°C)
B.E.T. (m ² /g)		140 (Desg. a 140°C)	51 (Desg. a 140°C)	321 (Desg. a 140°C)
Composición Química % en peso				
SiO ₂	---	55.5	63.5	60.3
Al ₂ O ₃	---	6.46	9.50	2.00
Fe ₂ O ₃	---	2.07	3.27	0.7
MgO	---	25.18	8.30	24.4
CaO	---	0.58		0.9
Ca(OH) ₂	86		2.10	
CaCO ₃	---			
Na ₂ O	---	0.26		0.1
K ₂ O		0.78	3.27	0.6
			0.29	

Se observa que la superficie específica de la atapulgita varía notablemente con la temperatura de desgasificación, al producirse una alteración de la estructura de la arcilla con temperaturas altas.

El procedimiento de preparación de los sorbentes se realiza mezclando, preferentemente en agua destilada, la arcilla y el Ca(OH)₂ a temperatura ambiente.

Condiciones de preparación que se mantienen constantes.

- Relación en el sólido compuesto por Ca(OH)₂/arcilla: 1/10 en peso. Siendo ésta la relación óptima, es efectiva la preparación en el intervalo 1/1 a 1/10.

- Relación agua/sólido: 10/1 en peso. Con semejantes resultados en el intervalo desde 10/1 hasta 2/1.

- Temperatura de mezclado: ambiente.

- Tiempo de mezclado: 5 minutos con agitación magnética a 1140 revoluciones por minuto.

- Filtrado a través de papel de filtro de 0,45 micras. La mezcla se filtrará en los supuestos en los que la relación del líquido con respecto al sólido lo requiera.

- Secado a 50°C hasta obtener peso constante. Aproximadamente 12 horas.

Las condiciones de agitación, filtrado y secado corresponden a la preparación de pequeñas cantidades de sólido (11 gramos) que es lo que se prepara a nivel de laboratorio. Para obtención de mayores cantidades se puede prolongar el tiempo y utilizar una fuerte agitación que puede ser mecánica, secado a temperatura ambiente o más temperatura durante distintos tiempos.

ES 2 336 636 A1

Las condiciones que pueden variar en este procedimiento son el tipo de arcilla que actúa como soporte y el orden de adición de las materias primas:

- a) Adición del hidróxido de calcio al agua y posterior adición de la arcilla.
- b) Adición de la arcilla al agua y posterior adición del hidróxido.
- c) Adición de ambas materias primas al mismo tiempo.

Un ejemplo de realización de la invención consistente en la adición de materias primas al mismo tiempo. Preparación de 11 gramos de sorbente.

En un vaso de precipitados se introducen 110 ml. de agua destilada. Se añaden al mismo tiempo 1 gramo de hidróxido de calcio y 10 gramos de arcilla (esmectita o sepiolita o atapulgita). Se agita la mezcla 5 minutos a 1140 r.p.m. La mezcla se filtra en un Kitasato con bomba de vacío y con papel de filtro de 45 micras.

El sólido filtrado se introduce en un vidrio de reloj a una estufa a 50°C hasta que el peso sea constante en dos pesadas consecutivas. Una vez seco se desaglomera en un mortero y se tamiza a través de un tamiz de 60 micras para que el sólido sea menor de ese tamaño.

Como se ha indicado, en el procedimiento de preparación del sorbente se ha variado el orden de adición al agua de las materias primas, añadiendo primero el hidróxido, primero la arcilla o añadiéndolos a la vez. Se ha observado que el orden de adición influye en el SO₂ captado, como se observa en la Tabla 2, que refleja la influencia del tipo de arcilla y el orden de adición al agua de las materias primas en la captación de SO₂ de los sólidos sintetizados. La captación se cuantifica como: moles de SO₂ captados/mol de calcio en el sorbente. Teniendo en cuenta que los moles captados de SO₂ son los mismos que los moles de Ca(OH)₂ que han reaccionado, la relación anterior es el grado de utilización del Ca(OH)₂ en la reacción o conversión de dicho Ca(OH)₂.

TABLA 2

Porcentaje de conversión multiplicando por 100 el valor de la conversión. Para la relación 1/10, Ca(OH)₂/arcilla

Tipo de soporte	Orden de adición al agua	(Moles de SO ₂ captados/mol de Ca) x 100
Esmectita	1° Ca(OH) ₂	55-60%
	A la vez	55-60%
	1° esmectita	33%
Sepiolita	1° Ca(OH) ₂	33-35%
	A la vez	33-35%
	1° Sepiolita	23%
Atapulgita	1° Ca(OH) ₂	21-28%
	A la vez	21-28%
	1° Atapulgita	7 %

La forma de determinación en la reacción de desulfuración del grado de utilización del Ca(OH)₂ o conversión del sorbente preparado se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo indicado en la Figura 2. En él, el sólido sorbente mezclado con arena (tamaño de partícula de 235 a 300 micras), en una relación de 1 gramo sólido/30 gramos de arena, se sometió a 57°C a una corriente de gases cuya composición es la siguiente:

- 5000 ppm de SO₂ (0,5%),

ES 2 336 636 A1

- 12% de CO₂,

- 9,5% aire,

5 y 78% de N₂, hasta completar el 100%.

El flujo de gases fue de 1000 ml/minuto, siendo la humedad relativa del 55%. En la Figura 2 se muestra la instalación que se ha utilizado para la reacción.

10 Los resultados que se muestran en la Tabla 2 se han encontrado en una desulfuración a baja temperatura (57°C) de una corriente que contiene azufre y cuya composición simula la de los gases procedentes de la combustión de carbón produciendo un efluente gaseoso con 5000 partes por millón de SO₂. Aunque los sólidos se han ensayado para esa corriente gaseosa, también se pueden utilizar como captadores de SO₂ en otros procesos industriales con efluentes gaseosos de otra composición que contengan SO₂.

15 El ensayo se ha realizado a través de los pasos que se exponen, reflejados en la Figura 2.

20 La corriente de gases (N₂, CO₂ y aire) pasa a través de un humidificador, formado por dos frascos lavadores rellenos de bolas de vidrio y agua, por donde circulan los gases, y que están introducidos en un baño termostático; y posteriormente se mezcla con el SO₂. La mezcla se introduce en el reactor encamisado (el encamisado se emplea para mantener la temperatura de 57°C haciendo circular agua procedente del otro baño a dicha temperatura). Los gases resultantes pasan a través de un analizador, previa eliminación del agua de la corriente en dos condensadores. El analizador controla continuamente la concentración del SO₂ remanente en la corriente. Posteriormente, los gases pasan a través de un frasco lavador en el que una disolución de Na(OH) neutraliza el SO₂ que la corriente pueda contener antes de que lleguen a la atmósfera.

25 Una vez que concluye el tiempo de reacción, habitualmente de 1 hora, se desmonta el reactor, se separa el sólido de la arena pasando la mezcla por un tamiz de 60 micras, y el sorbente se analiza para conocer la cantidad de SO₂ que ha retenido en una termobalanza Perkin-Elmer. A partir de los datos de la termobalanza se obtienen los moles de SO₂ captados.

30 Para calcular la conversión que se da como la relación entre moles de SO₂ captados/mol de Calcio en el sorbente x 100, además de los moles de SO₂ captados se necesitan los moles de calcio en el sorbente. Este dato se calcula sabiendo la proporción Ca(OH)₂/arcilla (que en el ejemplo descrito será 1/10). A mayor conversión, mejor sorbente como captador de SO₂.

40

45

50

55

60

65

ES 2 336 636 A1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de un sorbente captador de SO₂, **caracterizado** porque comprende las fases de:

5 a) Mezclar en agua, hidróxido de calcio y, al menos, una arcilla seleccionada entre esmectita, atapulguita y sepiolita.

b) Filtrado de la mezcla.

10 c) Secado del material de la fase b).

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado** porque en el sólido compuesto por el hidróxido de calcio y la arcilla, el hidróxido de calcio está presente en una relación entre 1:10 a 1:1 en peso con respecto a la arcilla.

15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación en peso del agua con respecto al sólido formado por la arcilla y el hidróxido de calcio es entre 10:1 hasta 2:1.

20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el mezclado se realiza a temperatura ambiente.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la mezcla se realiza por agitación magnética o mecánica.

25 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se produce la filtración del sólido de la mezcla si la relación líquido/sólido lo requiere.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el secado del material se produce hasta obtener peso constante.

30 8. Composición de un sorbente captador de SO₂, **caracterizado** porque comprende una mezcla en agua de:

a) Una arcilla, al menos, seleccionada entre esmectita, atapulguita y sepiolita.

35 b) Hidróxido de calcio.

9. Composición de un sorbente, de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado** porque el agua se halla en una proporción en el intervalo de 10:1 hasta 2:1 del peso con respecto a la mezcla formada por la arcilla y el hidróxido de calcio.

40 10. Composición de un sorbente, de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado** porque en dicha mezcla el hidróxido de calcio está presente en una relación entre 1:10 a 1:1 del peso con respecto a la arcilla.

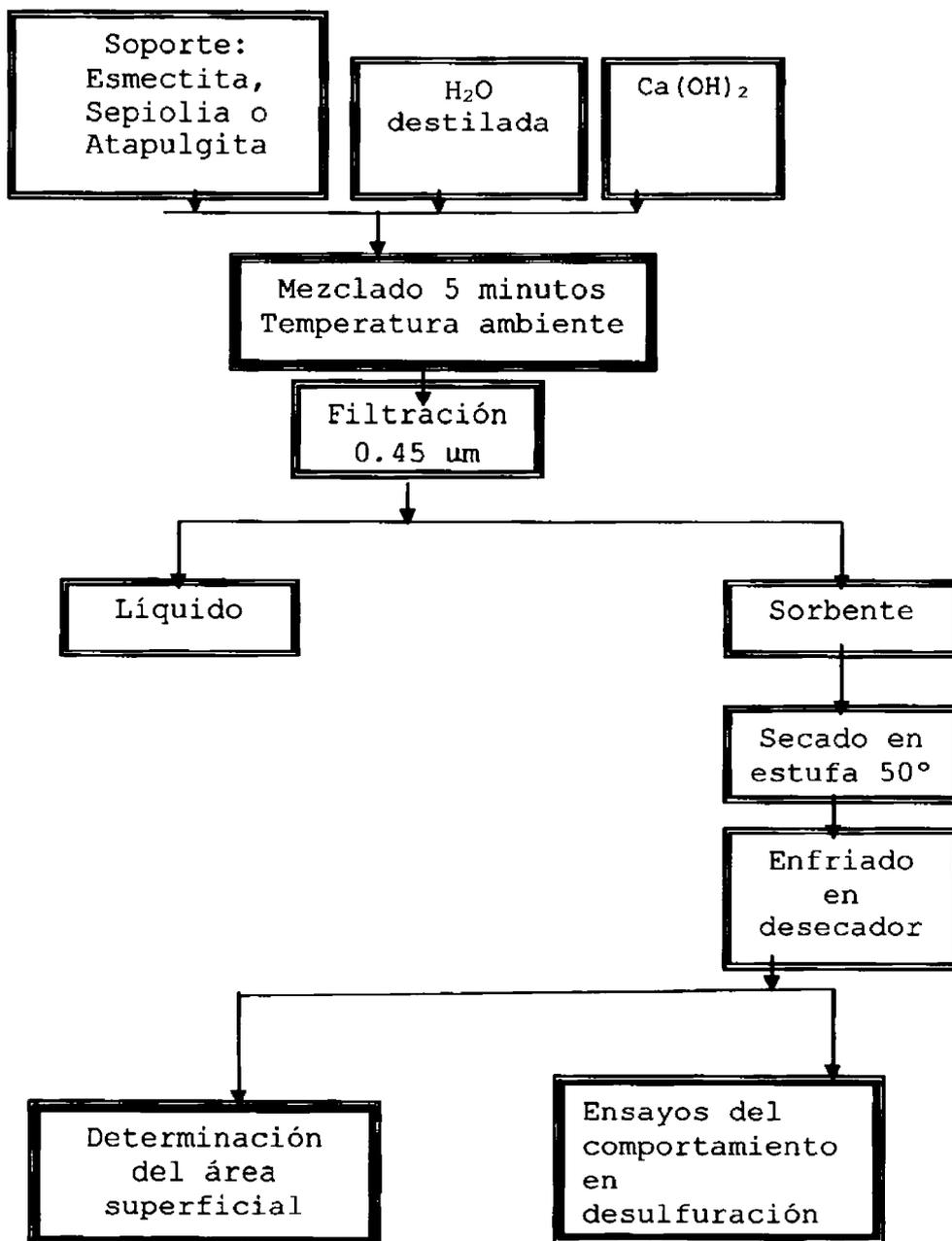


FIG. 1

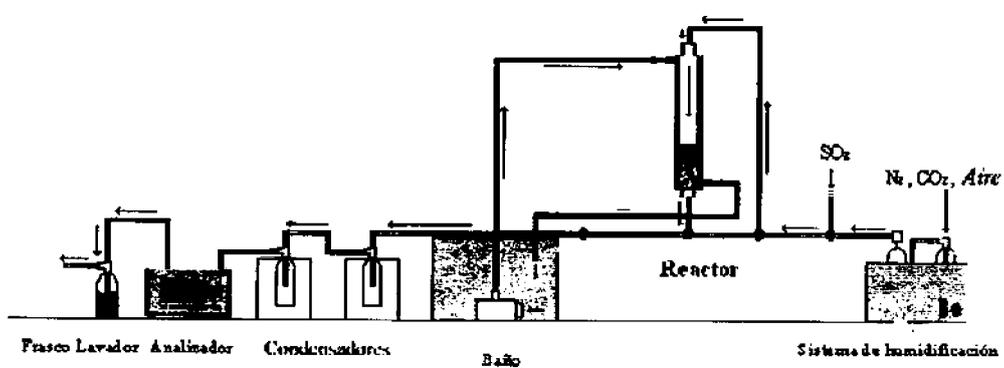


FIG. 2



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 336 636

② Nº de solicitud: 200901994

③ Fecha de presentación de la solicitud: 14.10.2009

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	RENEDO, M.J. et al. "Study of Sorbents Prepared from Clays and CaO or Ca(OH) for SO Removal at Low Temperature" Industrial & Engineering Chemistry Research. 31.03.2006 [online] Vol. 45 páginas 3752-3757; apartados "Preparation of Sorbents", "Conclusions", Tabla 1-2.	1-10
X	ES 2083586 T3 (MICHIGAN STATE UNIVERSITY) 16.04.1996, ejemplos 12-13, TABLA 1; reivindicaciones 5,8,11.	1-10
X	US 4931264 A (ROCHELLE et al.) 05.06.1990, columna 3, líneas 20-56; columna 10, líneas 28-55; columna 15, líneas 23-40.	1-10

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

29.03.2010

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J 20/04 (2006.01)

B01J 20/12 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

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

B01J, 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,XPESP,NPL,HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.03.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1-10	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1-10	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	Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 45 páginas 3752-3757.	2006
D02	ES 2083586 T3	16-04-1996
D03	US 4931264 A	05-06-1990

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

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de un sorbente captador de SO₂ y la composición del mismo.

En el documento D01 se estudian las características de distintos sorbentes captadores de SO₂ constituidos por arcillas e hidróxidos de calcio. Algunos de los sorbentes estudiados se obtienen a partir de la mezcla en agua de hidróxido de calcio y una arcilla (esmectita, sepiolita, atapulgita), el filtrado de la mezcla y su secado a temperatura ambiente. La proporción de hidróxido de calcio:arcilla está comprendida entre 1:10 a 1:1 en peso con respecto a la arcilla y la relación en peso del agua con respecto al sólido formado por la arcilla y el hidróxido cálcico es de 8/100 (apartados "Preparation of Sorbents", Conclusions, Tabla 1-2).

El documento D02 se refiere a materiales arcillosos compuestos utilizados para eliminar el SO_x contenido en las emisiones gaseosas. Así mismo, describe un procedimiento de obtención que comprende proporcionar una suspensión de arcilla esmectita en agua, la adición de un compuesto básico seleccionado entre sales de Na y Ca de ácido carbónico de manera que la relación en peso entre el compuesto básico y la arcilla esté comprendida entre 1:3 y 5:1 y el secado por centrifugación de la suspensión a temperatura ambiente (reivindicaciones 5,8,11). Entre otros se describe un material compuesto arcilloso constituido por Ca(OH)₂ y montmorillonita sódica en el que la relación en peso Ca(OH)₂ : Na-montmorillonita es 1:1 (TABLA 1, ejemplo 12).

En el documento D03 se describe un procedimiento para la eliminación de azufre en gases que comprende el uso de materiales sorbentes constituidos por CaO o Ca(OH)₂ y compuestos de sílice o alúmina reactiva, entre otros tierras diatomeas, arcillas, bentonita, montmorillonita, etc. Estando las proporciones en peso comprendidas entre 1:1 y 5:1.

Dichos materiales se obtienen a partir de la mezcla en agua del hidróxido de calcio con el compuesto de sílice o alúmina reactiva siendo la relación en peso del agua con respecto al sólido entre 10:1 y 20:1, la agitación de la misma a 350rpm su filtrado y secado a vacío (columna 3, líneas 20-56; columna 10, líneas 28-55; columna 15, líneas 23-40).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-10 son conocidas de los documentos D01-D03. En consecuencia se considera que dichas reivindicaciones carecen de novedad y actividad inventiva tal y como establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.