

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2009/103831 A1

(43) Fecha de publicación internacional
27 de agosto de 2009 (27.08.2009)

PCT

- (51) **Clasificación Internacional de Patentes:**
C04B 38/08 (2006.01) *C05D 3/02* (2006.01)
B01J 20/12 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01) *A01K 1/015* (2006.01)
A01N 25/00 (2006.01)
- (21) **Número de la solicitud internacional:**
PCT/ES2009/000089
- (22) **Fecha de presentación internacional:**
16 de febrero de 2009 (16.02.2009)
- (25) **Idioma de presentación:** español
- (26) **Idioma de publicación:** español
- (30) **Datos relativos a la prioridad:**
P200800448
19 de febrero de 2008 (19.02.2008) ES
- (71) **Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):** **BIONATUR BIOTECHNOLOGIES S.L.** [ES/ES]; Passeig Garcia i Faria 69-71, E-08019 Barcelona (ES).
- (72) **Inventores; e**
- (75) **Inventores/Solicitantes (para US solamente):** **COSTAS CASELLAS, Pere** [ES/ES]; Passeig Garcia i Faria 69, E-08019 Barcelona (ES). **BLANCO ÁLVAREZ, Jesús** [ES/ES]; Ronda de Manuel Granero 34, E-28043 Madrid (ES). **MIRÓ ESPINÓS, José** [ES/ES]; Rocafort 11, E-08015 Barcelona (ES).
- (74) **Mandatarios:** **CURELL SUÑOL, Marcelino** et al.; Passeig de Gràcia 65bis, E-08008 Barcelona (ES).
- (81) **Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicada:**
- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
 - antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) **Title:** COMPOSITION OF A MATERIAL HAVING A POROUS STRUCTURE, PREPARATION METHODS AND CORRESPONDING USES

(54) **Título:** COMPOSICIÓN DE UN MATERIAL CON ESTRUCTURA POROSA, MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y USOS CORRESPONDIENTES

(57) **Abstract:** The invention relates to novel materials and to the preparation thereof, having a porous structure containing calcium carbonate and magnesium carbonate of mineral origin or originating from algae or pieces of mollusk shells, formed mainly of the salt together with bentonite-, α -sepiolite- and alumina silicate-type clays. The invention also relates to the industrial use of said materials in the elimination of acid vapours and gases from fixed and moving beds and to the use thereof as agricultural fertilisers and for water treatment such as mineralisation, etc. These materials are shaped to form: regularly or irregularly shaped, smooth or ribbed hollow pipe-type cylinders which can be straight or curved and have noticeable textural features, as well as structures having parallel channels running along the length of the longitudinal axis thereof, said channels numbering between 2 and 100 per square centimeter of cross-section, commonly known as a monolith or honeycomb structure.

(57) **Resumen:** La presente invención se refiere a nuevos materiales y su preparación, con estructura porosa que contienen carbonato cálcico y carbonato magnésico de origen mineral o procedente de algas o trozos de conchas de molusco, formadas mayoritariamente por dicha sal junto con arcillas tipo bentonita, α -sepiolita y silicato de alumina. También se refiere a su utilización industrial en la eliminación de gases y vapores ácidos en lechos fijos y móviles y a su empleo como fertilizantes agrícolas y tratamiento de aguas como la mineralización, etc. Estos materiales están conformados como cilindros huecos tipo macarrón liso o estriado, recto, curvo, de corte regular o irregular y por presentar un apreciable desarrollo textural y como estructuras de canales paralelos a lo largo del eje longitudinal en un numero mayor de 2 y menor de 100 canales por centímetro cuadrado de sección transversal denominada generalmente monolito o panal de abeja.

WO 2009/103831 A1

COMPOSICIÓN DE UN MATERIAL CON ESTRUCTURA POROSA, MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y USOS CORRESPONDIENTES

SECTOR DE LA TÉCNICA

La invención se refiere a nuevos materiales con estructura porosa y a su utilización
10 en la eliminación de gases y vapores ácidos, en la agricultura como fertilizantes de
suelos, en el tratamiento de aguas, en el recubrimiento temporal de suelos de
granjas de animales y en el tratamiento de aire para eliminar bacterias, microorga-
nismos, polvo y malos olores.

15

ESTADO DE LA TÉCNICA

La eliminación de compuestos indeseables presentes en los efluentes industriales y
en los gases de combustión, ha sido objeto de numerosos estudios y desarrollos
20 tecnológicos con el fin de evitar su emisión al entorno.

El anhídrido sulfuroso y los óxidos de nitrógeno, que son los compuestos, junto al
amoníaco, que más contribuyen a la formación de lluvia ácida, se generan
principalmente en las unidades que incineran combustibles fósiles o sus derivados.

25

Dentro de las tecnologías desarrolladas para la eliminación de gases y vapores
ácidos, como por ejemplo el anhídrido sulfuroso, el tratamiento con suspensiones
acuosas de carbonatos, hidróxidos y óxido de elementos alcalinos y alcalinotérreos
o sus mezclas es el proceso utilizado en la mayoría de las instalaciones, en
30 especial en las instalaciones de desulfuración. En estos procesos el SO₂ se
absorbe en el agua y el ácido formado debe ser neutralizado para permitir que la

- 2 -

absorción del SO₂ continúe. La velocidad a la que ocurre esta neutralización condiciona la rapidez con que el SO₂ se absorbe en el licor.

5 En su forma más generalizada este proceso utiliza carbonato cálcico. La escasa solubilidad de este compuesto limita la concentración de cationes calcio en el agua y por ello la velocidad de neutralización del SO₂ absorbido; consecuentemente esta reacción resulta ser el paso controlante del proceso global. En estos procesos, de vía húmeda, es necesario emplear elevadas relaciones de líquido/sólido, grandes tiempos de contacto y la adición eventual de aditivos para mantener el pH del sistema.

10 A pesar de su extendida implementación, esta tecnología de vía húmeda presenta importantes problemas tecnológicos. Son especialmente severos la deposición indeseable de sólidos en las paredes de los depósitos o tuberías y los frecuentes atascamientos de las boquillas y conductos; ambos fenómenos indeseables, están causados por la oxidación de sulfito de calcio a sulfato de calcio (yeso) por acción del oxígeno presente en los gases a tratar. Por otro lado, estos sistemas pueden exigir grandes instalaciones de filtros de mangas, que suponen grandes costes iniciales, y altos costes de mantenimiento (cambio periódico de mangas cada poco tiempo, paro periódico de todo el proceso productivo para la limpieza de mangas, etc.) y a la vez debido al efecto de corrosión, es necesario cambiar toda la instalación cada 4-6 años. Asimismo los materiales de construcción de estas unidades están expuestos a los efectos de fenómenos de corrosión, erosión y abrasión, especialmente en zonas de contacto con las suspensiones, barros o lechadas utilizadas en el proceso.

Otras dificultades añadidas son la gestión y tratamiento de los barros y del agua y aire excedentes del proceso, que deben cumplir las regulaciones vigentes en cada país para su descarga.

30

Para salvar estas dificultades se han propuesto numerosos procedimientos. Así, por ejemplo, se pueden sustituir las suspensiones acuosas de compuestos sólidos

- 3 -

por una solución de sulfato amónico, donde el sulfito y bisulfito amónico formados se oxidan a sulfato y bisulfato amónico que, mediante tratamiento con amoníaco, se transforma en sulfato amónico en dos etapas reaccionantes. También se pueden utilizar compuestos de cobre o hierro para inhibir la oxidación de sulfito a sulfato. La mayoría de las propuestas mejoran aspectos del proceso, si bien, en muchos casos, aumentan la complejidad del sistema y la dificultad de su operación.

Por otro lado, son conocidas ciertas arcillas que presentan propiedades plásticas, es decir que, suficientemente húmedas, son deformables cuando se aplica una ligera presión manteniendo la forma y que se vuelven rígidas en el secado y vítreas al someterlas a altas temperaturas. En general son filosilicatos, naturales compuestos por pequeñas partículas o cristales, generalmente de tamaño coloidal, que dan lugar a materiales de gran desarrollo superficial con capacidad tanto de adsorción física, como de interacción química.

La mayoría de las arcillas plásticas pueden incorporar como carga otros materiales en forma de polvo. Así, por ejemplo, se conocen las mezclas de montmorillonita calcica con carbón activado para la eliminación de benzopireno presente como impureza en aceites comestibles. También se conoce una esméctica que contiene dentro de su textura carbón activado formado por carbonización de aceite previamente adsorbido, y se ha descrito la incorporación de dióxido de titanio en la estructura de la bentonita como posible soporte de catalizadores.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención tiene por objeto una composición de un material con estructura porosa caracterizada porque comprende un silicato del grupo formado por α -sepiolita, silicato de alúmina, enstatita, bentonita y sus mezclas, y un compuesto del grupo formado por carbonatos, hidróxidos u óxidos de elementos alcalinos o alcalinotérreos y sus mezclas. Efectivamente, los nuevos materiales porosos de la presente invención presentan unas muy buenas propiedades texturales que

- 4 -

permitirán aplicarlos en diversos usos. Así, la invención tiene también por objeto nuevos usos de estas composiciones, como por ejemplo:

- 5 - como material absorbente y adsorbente en régimen dinámico de gases y vapores ácidos, en lechos fijos y móviles, permitiendo el diseño y operación de unidades de absorción/adsorción en régimen dinámico de alta eficiencia y de bajo coste,
- como material fertilizante del suelo,
- 10 - para el tratamiento, neutralización y mineralización de aguas, bajando su contenido en CO₂ y suministrando los iones carbonato y bicarbonato necesarios,
- como material absorbente para el tratamiento de aire captando y eliminando bacterias, microorganismos, polvo ambiental, malos olores y/o ácaros,
- 15 - como recubrimiento temporal del suelo en granjas de animales, preferentemente de granjas avícolas.

Estos nuevos usos son particularmente eficaces cuando el compuesto del grupo
20 formado por carbonatos, hidróxidos u óxidos de elementos alcalinos o alcalinotérreos y sus mezclas, es carbonato cálcico o, en el caso concreto del uso para el tratamiento, neutralización y mineralización de aguas, cuando es una mezcla de carbonato cálcico y carbonato magnésico.

25 Los carbonatos, hidróxidos y óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos o sus mezclas pueden tener origen mineral o, alternativamente, pueden tener origen orgánico, preferentemente de algas calcáreas y/o de conchas de moluscos. Asimismo es posible mezclarlos de ambos orígenes.

30 Preferentemente la composición está conformada como cilindros másicos o cilindros huecos, y muy preferentemente como cilindros huecos. En este último caso, es particularmente ventajoso que los cilindros huecos estén seleccionados

- 5 -

entre cilindros lisos de corte regular o irregular, cilindros estriados de corte regular o irregular, cilindros rectos de corte regular o irregular y cilindros curvos de corte regular o irregular. Los cilindros huecos, que se asemejan a unos macarrones, pueden tener una longitud de aproximadamente 0,5 cm a aproximadamente 10 cm, y el espesor de pared puede estar entre aproximadamente 0,04 cm y aproximadamente 0,5 cm.

Otra alternativa ventajosa es cuando la composición está conformada como una estructura de canales paralelos a lo largo del eje longitudinal en un número mayor de 2 y menor de 100 canales por centímetro cuadrado de sección transversal, denominada generalmente monolito o panel de abeja.

Preferentemente el compuesto es carbonato cálcico, y la composición tiene un contenido del silicato del 10-30% en peso o los derivados que se obtienen al tratar estos materiales conformados a temperaturas igual o superiores a 650°C e igual o inferiores a 900°C durante al menos 2 h en aire. Ventajosamente comprende entre un 70% y un 90% en peso de carbonato cálcico o los derivados que se obtienen al tratar estos materiales a temperaturas superiores a 650°C e inferiores a 900°C durante al menos 2 h en aire. Efectivamente, haciendo un tratamiento térmico del material conformado y seco a temperaturas inferiores a 500°C da lugar a piezas demasiado sensibles a la abrasión y al desmoronamiento de la estructura física por efecto del agua. Sin embargo, cuando el material conformado y seco se trata a temperaturas comprendidas entre 500°C y 700°C se produce una pérdida de agua o de grupos hidroxilo del silicato que se deshidrata de forma irreversible, y parte de los carbonatos se transforman en óxidos con desprendimiento de CO₂. A temperaturas de 750°C-800°C todos los carbonatos se descomponen. Las piezas conformadas y estabilizadas térmicamente presentan un alto contenido de nuevos poros de diámetro grande, originados principalmente por los huecos o espacios interparticulares que se originan durante el amasado, conformado y secado de estos materiales. Es decir, en estos nuevos compuestos absorbentes no solamente aportan propiedades texturales las dos materias primas sino que además se forma una macroporosidad de origen interparticular que aumente el área externa superficial y por

- 6 -

tanto potencia los fenómenos de transporte de materia en la interfase (aspecto de gran importancia en las unidades de absorción en régimen dinámico). Por ejemplo, en el caso de un material preparado con bentonita y alga calcárea o trozos de conchas de moluscos con un contenido en bentonita del 10% y tratado a 500°C durante 4 horas en aire presenta una superficie específica de $7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ con un volumen total de poros de $0,28 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$. Adicionalmente, con tratamientos térmicos a temperaturas elevadas presentan un mayor contenido de macroporos, originados adicionalmente por los huecos o espacios que se originan por el desprendimiento del anhídrido carbónico. Consecuentemente se observa un aumento en el valor del volumen total de poros con la temperatura y tiempo de tratamiento. A modo de ejemplo, para una composición inicial carbonato cálcico/bentonita de 80:20, las piezas tratadas a 600°C/2h presentan un volumen total de poros de $0,27 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$, para 700°C/2h el valor aumenta a $0,76 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ y para 800°C/2h pasa a $0,79 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$.

15 Ventajosamente la composición comprende hasta un 15% en peso de carbonato magnésico.

Preferentemente el silicato es α -sepiolita, silicato de alúmina, enstatita o sus mezclas. La α -sepiolita es un silicato de magnesio hidratado, cuya fórmula estructural es $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Los canales zeolíticos abiertos a la superficie de la α -sepiolita crean una red de poros de diferentes tamaños y dimensiones y le confieren una superficie específica superior a los $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. El carácter higroscópico de este material es debido a su elevado número de grupos silanoles y de moléculas de agua coordinadas con el magnesio. Asimismo, es destacable para esta aplicación la facilidad de intercambio de cationes magnesio con los protones del agua. Las partículas desagregadas de este material seco tienen un tamaño del 90% inferior a 0,3 micras; la textura presenta un volumen total de poros de $0,35\text{-}0,40 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ con un desarrollo muy significativo de la mesoporosidad (poros de diámetro comprendido entre 8 y 50 nm), con bajos valores de microporosidad (poros de diámetro comprendido entre 0-2 nm) que se estima en valores de alrededor de $0,02 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Adicionalmente, haciendo un tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 830°C y 900°C, durante un

- 7 -

tiempo no inferior a 2 horas, la α -sepiolita se transforma y aparece una nueva fase cristalina de silicato de magnesio denominada enstatita, ASTM 11-0273, cuya fórmula empírica es $Mg_2Si_2O_6$ que sorprendentemente aumenta significativamente las propiedades mecánicas del material conformado y le hace estructuralmente muy estable a la acción de agua o vapor de agua. La formación de enstatita no produce variaciones significativas en la estructura porosa del compuesto ni en su capacidad de absorción. Así, por ejemplo, compuestos estructurados en forma de cilindros huecos de 15 mm de longitud, 5 mm de diámetro exterior y 3 mm de diámetro interior, preparados con α -sepiolita y alga calcárea en la relación ponderal 1:2, dieron lugar a materiales porosos que, después de ser tratados durante 2 horas a las temperaturas de 800°C y 850°C, presentaban una presión de ruptura de 0,6 kg y de 1,1 kg por centímetro lineal respectivamente. En ambos casos la capacidad de absorción fue de 0,14 g de SO_2 por gramo de absorbente.

Ventajosamente la composición comprende α -sepiolita y/o silicato de alúmina y carbonato cálcico o los derivados que se obtienen al tratar estos materiales a temperaturas superiores a 600 °C e inferiores a 900 °C durante al menos 2 h en aire. Es particularmente ventajoso que el polvo de α -sepiolita y/o silicato de alúmina utilizado en su preparación presente un tamaño de partícula del 90% inferior a 0,3 micras y que el polvo de carbonato cálcico utilizado en su preparación presente un tamaño de partícula del 90% inferior a 5 micras.

Una alternativa ventajosa es cuando la composición, adicionalmente, comprende carbón activo en proporciones no superiores al 33% en peso del total.

Otra alternativa particularmente ventajosa se obtiene cuando la composición comprende entre un 10% y un 20% en peso, preferentemente un 15% en peso, de α -sepiolita, entre un 70% y un 90% en peso, preferentemente un 80% en peso, de carbonato cálcico, y entre un 2% y un 8% en peso, preferentemente un 5% en peso, de silicato de alúmina o los derivados que se obtienen al tratar estos materiales a temperaturas superiores a 600°C e inferiores a 900°C durante al menos 2 h en aire.

- 8 -

Asimismo, es posible que el silicato sea bentonita y que el compuesto sea un carbonato de elementos alcalinotérreos.

5 La invención también tiene por objeto un método para preparar una composición de acuerdo con la invención. El método comprende las fases siguientes:

a) mezclar polvos del silicato del grupo formado por α -sepiolita, silicato de alúmina, enstatita, bentonita y sus mezclas, polvos del compuesto del grupo formado por
10 carbonatos, hidróxidos y óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos o sus mezclas, y, si es el caso, polvos de carbón activado, hasta obtener una mezcla de polvos homogénea,

b) amasar la mezcla homogénea de polvos obtenida con adición de agua para ob-
15 tener una pasta húmeda, por ejemplo en una amasadora de alta cizalla,

c) conformar la pasta húmeda en la forma deseada hasta obtener unas piezas (por ejemplo, los ya citados "macarrones"),

20 d) secar las piezas conformadas al aire y temperatura ambiente al menos durante 2 horas y entre 80 y 270°C al menos durante 2 horas,

e) tratar térmicamente las piezas a temperaturas comprendidas entre 600°C y 1000°C, durante al menos 2 horas en aire o en atmósfera inerte si contiene carbón
25 activado.

Cuando las partículas de los silicatos citados se amasan adecuadamente en un medio acuoso (o en cualquier otro disolvente polar) se produce una masa pseudo-plástica que incorpora con gran facilidad las partículas del compuesto (por ejemplo,
30 el carbonato). Por ejemplo, en el caso de la α -sepiolita, sus partículas aciculares se encuentran normalmente formando haces. Cuando estas partículas se amasan adecuadamente en un medio acuoso (o en cualquier otro disolvente polar) el espa-

5 cio entre los haces se ensancha, alojando en su interior moléculas del disolvente debido, principalmente, a enlaces de hidrógeno entre los grupos silanoles superficiales y las moléculas del disolvente. Cuando partículas del compuesto (por ejemplo, del carbonato) están, asimismo, presentes durante el amasado, esta masa de carácter pseudoplástico las incorpora con gran facilidad, produciéndose la mezcla íntima de ambos compuestos. La masa obtenida después del amasado se puede moldear o extruir para obtener la forma deseada y posteriormente se seca y se trata térmicamente. Cuando la masa húmeda obtenida con estos materiales se conforma en estructuras de cilindros huecos de dimensiones adecuadas, se pueden obtener materiales porosos con propiedades adsorbentes con altas prestaciones para operaciones para la depuración de fluidos en régimen dinámico o para su incorporación al suelo como fertilizante o potenciador de fertilizantes convencionales o como material para tratar, neutralizar y mineralizar las aguas.

15 Como ha se ha comentado anteriormente, estos cilindros huecos pueden ser del tipo macarrón liso, estriado, recto, curvo, de corte regular, o irregular, en cualquier forma y tamaño. En su aplicación para la eliminación de gases y vapores ácidos, el paso del fluido a depurar a través del material adsorbente dispuesto en esta forma geométrica, da lugar a una fluidodinámica que combina un régimen turbulento provocado por el flujo que pasa entre los cilindros con un régimen laminar que tiene lugar al paso del fluido por el interior de los cilindros huecos. Esta situación da lugar a un comportamiento singular que mejora significativamente la eficacia del fenómeno de adsorción si se compara con las unidades conformadas en panal de abeja donde el fluido pasa a su través según un régimen laminar. En su aplicación como fertilizante el material ofrece mayor superficie de contacto por unidad de volumen que los sistemas que contienen pellets o materiales macizos y su estructura macroporosa facilita el espacio adecuado para un mejor desarrollo de los deseables procesos biológicos.

30 Preferentemente, en el método de acuerdo con la invención, el silicato es α -sepiolita y/o silicato de alúmina y el compuesto es carbonato cálcico de origen mineral, donde la etapa d) se hace a temperaturas comprendidas entre 80°C y 180°C,

- 10 -

y la etapa e) se hace a temperaturas comprendidas entre 650°C y 900°C, preferentemente entre 800°C y 900°C.

5 Alternativamente, en el método de acuerdo con la invención, el silicato es α -sepiolita y/o silicato de alúmina y el compuesto es de origen orgánico, preferentemente de algas calcáreas y/o conchas de moluscos, donde la etapa e) se hace a temperaturas comprendidas entre 650°C y 900°C, preferentemente entre 800°C y 900°C.

10 En el caso de incluir carbón activado, preferentemente en la etapa a) se mezclan la α -sepiolita, el compuesto y el carbón activado en una relación ponderal comprendida entre 1:2:0 y 1:1:1. Efectivamente, en determinados casos, si se sustituye parte del compuesto alcalino o alcalino térreo por carbón activado, se produce un ligero aumento de la absorción, posiblemente debido al efecto catalítico
15 del carbón activado que posibilita la oxidación de SO₂ a SO₃ en presencia de oxígeno y agua.

Ventajosamente, en la etapa a) se mezclan α -sepiolita y alga calcárea en una relación ponderal entre 1:1 y 1:5.

20

La presente invención se refiere también al uso de una composición realizada tal como se ha descrito anteriormente, como material adsorbente/reactante para eliminación de gases y vapores ácidos en régimen dinámico. Cuando gases contaminados con, por ejemplo, dióxidos de azufre, ácido clorhídrico o ácido fluorhídrico o sus mezclas se hacen pasar a través de este material,
25 preferentemente en forma de cilindro hueco, se produce la reacción de estos gases ácidos con el compuesto alcalino o alcalinotérreo (preferentemente el óxido de calcio) que contiene, formándose con extraordinaria eficacia el sulfito, sulfato, cloruros y fluoruros (por ejemplo de calcio) que quedan depositados rellenando los
30 poros del material. Ello permite el tratamiento de grandes volúmenes de gases con mínimas pérdidas de carga, por ejemplo mediante el empleo de unidades de absorción de lecho móvil. Estas nuevas unidades de absorción no presentan

- 11 -

problemas de depósitos indeseables o atascamientos, y no están significativamente afectadas por fenómenos de corrosión, erosión y abrasión tan frecuentes en unidades convencionales. El material saturado puede ser reemplazado con facilidad, sin problemas de corrosión, depósitos, o tratamiento de lodos.

5

La presente invención se refiere también al uso de una composición realizada tal como se ha descrito anteriormente, como material fertilizante y de mejora de suelos ácidos o arenosos, aportando los numerosos elementos nutrientes presentes en el alga calcárea, que se usa preferentemente en lugar de usar carbonatos de origen mineral, y ofreciendo una forma de cilindro hueco con paredes macroporosas que favorecen de manera extraordinaria los fenómenos biológicos que intervienen en el crecimiento de las plantas.

En otra aplicación, los cilindros así preparados se utilizan como camas (recubrimiento temporal del suelo) en granjas de animales, preferentemente de aves, mejorando la salubridad de la instalación, favoreciendo el engorde de los animales e incrementando la calidad del producto.

Asimismo estos materiales pueden utilizarse como agentes neutralizantes o remineralizantes para tratamiento de aguas, bajando su contenido en CO₂ y suministrando los iones carbonato, bicarbonato y magnesio necesarios, en cuyo caso en la fase e) se tratan preferentemente a temperaturas entre 500°C y 600°C durante al menos 2 horas.

En otra aplicación, la gran porosidad y la gran superficie específica de este material, le da un uso como filtro para tratar el aire captando todo tipo de bacterias, microorganismos, polvo ambiental, malos olores, ácaros, compuestos orgánicos y metales pesados, etc., que son eliminados en el mismo filtro aumentando la temperatura a 115-300°C durante unos segundos.

30

- 12 -

Las conchas de moluscos pueden ser suministradas por, por ejemplo, C-Weed de Saint Malo (Francia). El silicato de alúmina puede ser suministrado por Imerys, de París (Francia).

5

EJEMPLOS DE REALIZACION DE LA INVENCION

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos de su alcance.

10

Ejemplo 1

Se utiliza como materia prima alga calcárea suministrada por Algarea Minaralição
15 Indústria e Comercio Ltda. (Brasil) y corresponde predominantemente a la especie Lithothamnium SP. El valor medio de su composición ponderal es de 90,9% de carbonato cálcico, 3% de magnesio como Mg y el 0,75% de sílice como SiO₂. El resto corresponde a compuestos de más de 20 elementos presentes en pequeñas cantidades. El 90% de las partículas desagregadas de este material seco presenta
20 un tamaño inferior a 5,2 μm. La textura porosa de este material presenta una superficie específica media de 6 m²·g⁻¹ con desarrollo textural centrado en la macroporosidad (poros de diámetro 50-10.000 nm) y ausencia de microporos. Cuando el alga calcárea se trata a temperaturas de 600°C o superiores, se desprende CO₂ con formación de los correspondientes óxidos de calcio y magnesio
25 y la superficie específica del material disminuye hasta 2,6 m²·g⁻¹. La α-sepiolita ha sido suministrada por procedencia Tolsa, S.A., asimismo en forma de polvo.

Después de secar a 150°C durante 24 horas, la α-sepiolita presenta una superficie
30 específica de 217 m²·g⁻¹ con una superficie externa de 121 m²·g⁻¹ y el alga calcárea tiene una superficie específica de 5,9 m²·g⁻¹ y una superficie externa de 5,6 m²·g⁻¹.

- 13 -

Se mezclan 250 g de α -sepiolita seca con tamaño de partícula desagregada 90% <0,3 μm con 750 g de alga calcárea seca con tamaño de partícula desagregada del 90% < 5 μm . Una vez obtenida una mezcla homogénea, ésta se lleva a una amasadora de doble sigma y se inicia el amasado añadiendo lentamente agua desionizada; completada la adición de agua se mantiene el amasado durante 4 horas. La masa así obtenida se conforma mediante una extrusora para obtener cilindros huecos de 10 mm de longitud, 4,5 mm de diámetro exterior y 2,5 mm de diámetro interior. Las piezas conformadas, se secan al aire y temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se tratan a 150°C durante 3 horas en atmósfera de aire y a 800°C durante 2 horas en atmósfera de aire.

Los cilindros huecos así obtenidos presentan una superficie específica de 9 m^2g^{-1} , con una superficie externa de 8 m^2g^{-1} , un volumen de microporos inapreciable, un volumen de mesoporos de 0,03 cm^3g^{-1} y un volumen de macroporos de 0,52 cm^3g^{-1} . Las propiedades mecánicas de los cilindros obtenidos permiten su utilización industrial y su estructura resultó ser perfectamente estable frente al agua o vapor de agua.

Ejemplo 2

El material preparado en el ejemplo anterior se ensaya para determinar su capacidad de absorción en régimen dinámico. Los ensayos se realizan a temperaturas de 20-24°C y presión próxima a la atmosférica. El aire a tratar contiene un 4% molar de agua y 650 ppm de SO_2 . Se opera a una velocidad espacial de 2014 h^{-1} y una velocidad lineal de paso de los gases a través del lecho de 0,8 $\text{Nm}\cdot\text{s}^{-1}$. La absorción de SO_2 que se mide hasta una concentración en salida de 25 ppm resulta ser de 0,21 g de SO_2 por gramo de absorbente.

Después de los ensayos el peso del macarrón se incrementa en un 40-50% y su resistencia a la compresión aumenta en un 100%.

Ejemplo 3

Siguiendo el procedimiento expuesto en el ejemplo 1 se preparan cilindros utilizando las mismas materias primas con el añadido del carbón activado Fluesorb B obtenido a partir de carbón por activación con vapor y suministrado por Chemviron que presenta una superficie específica de $1.093 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, un volumen de microporos de $0,42 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y un volumen de mesoporos de $0,22 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y un tamaño de partícula desagregada de $90\% < 12,3 \mu\text{m}$. Para ello se mezclan 250 g de α -sepiolita, 500 g de alga calcárea y 250 g de carbón activado. Una vez obtenida una mezcla homogénea se sigue el procedimiento expuesto en el ejemplo 1.

El material obtenido se ensaya en las condiciones indicadas en el ejemplo 2, resultando una capacidad de absorción de 0,22 g de SO_2 por gramo de absorbente.

Ejemplo 4

Se utiliza como materias primas carbonato cálcico Socal P2V suministrado por Solvay con una pureza del 98,8% y un tamaño de partícula medio de $1,5 \mu\text{m}$ y una superficie específica de $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y bentonita suministrada por Tolsa, S.A. (España) con la denominación Atox, con una superficie específica BET de $130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y un tamaño de partícula del 75% menor de $45 \mu\text{m}$, ambos materiales en forma de polvo.

Se mezclan 400 g. de bentonita y 1600 g de carbonato cálcico. Una vez obtenida una mezcla homogénea, esta se lleva a una amasadora y se inicia el amasado añadiendo lentamente agua; completada la adición de agua, se mantiene el amasado durante 4 horas. La masa así obtenida se conforma mediante una extrusora para obtener cilindros huecos de 10-15 mm de longitud, 6 mm de diámetro exterior y 3 mm de diámetro interior. Las piezas conformadas se secan al aire a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se tratan a 150°C durante 24 horas en atmósfera de aire, y después se sube la temperatura hasta 850°C , y se mantiene dicha temperatura durante 4 horas en atmósfera de aire.

Los cilindros huecos así obtenidos presentan una superficie específica de 8-12 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (todo superficie externa) sin microporos, pero con un volumen de mesoporos de $0.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y un volumen de macroporos de $0.77 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. El sistema de poros
5 esta formado por los huecos interparticulares, y tienen un tamaño de poro cerca de 300-400 nm. El material tiene una fuerza mecánica 0.85 kg/cm . Después del tratamiento, el material sinterizado resultante sirve, en estado conformado, como elemento reactivo que ofrece varias ventajas como por ejemplo es fácil de manejar, tiene una pérdida de carga menor que otros compuestos, una gran superficie espe-
10 cífica para el máximo contacto con los gases y fluidos a tratar, gran capacidad como reactivo etc.. Por eso, este sistema será ideal para su uso en procesos industriales de eliminación de contaminantes, incorporándolo en lechos fijos.

Ejemplo 5

15

El material preparado en el ejemplo 4 anterior se ensaya para determinar su capacidad de adsorción en régimen dinámico. Los ensayos se realizan a temperaturas de 30°C y presión próxima a la atmosférica. El aire a tratar contiene un 3% molar de agua y 700 ppm de SO_2 . Se opera a una velocidad espacial de 2000 h^{-1} (C.N.) y una velocidad lineal de paso de los gases a través de lecho de $0,18 \text{ Nm}\cdot\text{s}^{-1}$, la ad-
20 sorción de SO_2 se mide hasta una concentración en salida de 70 ppm.

Después del ensayo de absorción el material utilizado incrementa su peso en un 42% y su resistencia a la compresión pasa de 0.85 a $1.0 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ello significa que
25 tanto la velocidad como la capacidad de absorción de SO_2 son muy altas.

Ejemplo 6

Siguiendo el procedimiento expuesto en el ejemplo 4 se preparan cilindros huecos,
30 estriados de 10 mm de largo, 5 mm de diámetro externo y 3 mm de diámetro interno, utilizando como materias primas bentonita (Atox, Tolsa), y alga calcárea suministrada por Algarea Mineração Industria e Comercio Ltda. (Brasil). La relación

ponderal bentonita/alga es de 20:80. En este ejemplo el tratamiento térmico de los cilindros huecos conformados y secos se lleva a cabo a 500°C durante 4 horas en atmósfera de aire.

- 5 El producto obtenido presenta una superficie BET de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y un volumen total de poros de $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ de los que $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ corresponden al volumen ocupado por los macroporos. La densidad de relleno del producto resulta ser de $0,58 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y su capacidad de adsorción de agua de 0,18 g de agua por gramo de producto.

10

Ejemplo 7

- Se prepara un primer producto según lo descrito en el ejemplo 6, que supone un tratamiento térmico a la temperatura de 500°C durante 4 horas en aire. Asimismo se prepara un segundo producto semejante al descrito en el ejemplo 6, si bien el tratamiento térmico se lleva a cabo 400°C durante 4 horas. Finalmente se prepara un tercer producto con tratamiento a 300°C durante 4 horas. Los productos se mezclan en la relación 1:1:1 en peso para su utilización como fertilizante en una plantación de soja en la proporción de 300-350 kg/ha obteniendo una productividad media, medida en Tn/ha, superior al 10% en peso con respecto al área de la plantación utilizada como testigo.
- 15
- 20

- La clasificación de tamaños –micro, meso y macro- utilizada en este documento es la adoptada por la IUPAC “Manual of Symbols and Terminology of Physicochemical Quantities and Units” E. Butterworths, Londres (1972). Los valores de los volúmenes de poros y de superficie específica de los materiales se determinaron por intrusión de mercurio y mediante adsorción de nitrógeno siguiendo el método BET.
- 25

Ejemplo 8

5

Se utiliza como materias primas carbonato cálcico (Q300), α -sepiolita (120 NF, Tolsa), y silicato de alúmina (Hymod Exselcior), todos los materiales en forma de polvo.

10 Se mezclan 3 kg. de α -sepiolita, 1 kg de silicato de alúmina y 16 kg de carbonato cálcico. Una vez obtenida una mezcla homogénea, esta se lleva a una amasadora y se inicia el amasado añadiendo lentamente agua; completada la adición de agua se mantiene el amasado durante 4 horas. La masa así obtenida se conforma mediante una extrusora industrial para obtener cilindros huecos de 10-15 mm de longitud, 6 mm de diámetro exterior y 3 mm de diámetro interior. Las piezas conformadas, se secan al aire a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se sube la temperatura hasta 850°C, y se mantiene la temperatura durante 4 horas en atmósfera de aire.

20 De esta manera se obtienen unos cilindros huecos que presentan una superficie específica de 11 m²·g⁻¹ (todo superficie externa) sin microporos, pero con un volumen de mesoporos de 0.019 cm³·g⁻¹ y con un volumen de macroporos de 0.538 cm³·g⁻¹. El sistema de poros esta formado por los huecos interparticulares, y tiene un tamaño de poro cerca de 250-350 nm. El material tiene una fuerza mecánica lineal de 0.38 kg/cm, y tiene las mismas ventajas que en el ejemplo 4.

25

Ejemplo 9

El material preparado en el ejemplo 8 anterior se ensaya para determinar su capacidad de adsorción en régimen dinámico. Los ensayos se realizan a temperaturas de 150°C y presión próxima a la atmosférica. El aire es el aire que emite una planta industrial de cerámica y contiene un 3% molar de agua y 15-30 ppm de HF. Se ope-

30

- 18 -

ra a una velocidad espacial de 33000 h^{-1} (C.N.) y una velocidad lineal de paso de los gases a través del lecho de $3,6 \text{ Nm}\cdot\text{s}^{-1}$, la adsorción de HF se mide hasta que la concentración de HF en salida está aproximadamente a 5 ppm menos que la entrada.

5

Después del ensayo de absorción el material utilizado incrementa su peso en un 31.9%, que corresponde a un factor estequiométrico de 1. Es decir, básicamente cada molécula de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ha reaccionado con el HF. Este valor da evidencia del alto rendimiento de este sistema para eliminar gases ácidos de plantas industriales.

10

REIVINDICACIONES

- 1 – Composición de un material con estructura porosa caracterizada porque comprende un silicato del grupo formado por α -sepiolita, silicato de alúmina, enstatita, bentonita y sus mezclas, y un compuesto del grupo formado por carbonatos, hidróxidos u óxidos de elementos alcalinos o alcalinotérreos y sus mezclas.
- 2 – Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque los carbonatos, hidróxidos y óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos o sus mezclas tienen origen mineral.
- 3 – Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque los carbonatos, hidróxidos y óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos o sus mezclas tienen origen orgánico, preferentemente de algas calcáreas y/o de conchas de moluscos.
- 4 – Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque dicha composición está conformada como cilindros másicos o cilindros huecos, preferentemente como cilindros huecos.
- 5 – Composición según la reivindicación 4, caracterizada porque dichos cilindros huecos están seleccionados entre cilindros lisos de corte regular o irregular, cilindros estriados de corte regular o irregular, cilindros rectos de corte regular o irregular y cilindros curvos de corte regular o irregular.
- 6 – Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque dicha composición está conformada como una estructura de canales paralelos a lo largo del eje longitudinal en un número mayor de 2 y menor de 100 canales por centímetro cuadrado de sección transversal.
- 7 – Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el compuesto es carbonato cálcico, y porque tiene un contenido de dicho silicato del 10-30% en peso o los derivados que se obtienen al tratar estos materiales

- 20 -

conformados a temperaturas igual o superiores a 650°C e igual o inferiores a 900°C durante al menos 2 h en aire.

5 8 – Composición según la reivindicación 7, caracterizado porque comprende entre un 70% y un 90% en peso de carbonato cálcico o los derivados que se obtienen al tratar estos materiales a temperaturas superiores a 650°C e inferiores a 900°C durante al menos 2 h en aire.

10 9 – Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque comprende hasta un 15% en peso de carbonato magnésico.

10 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque dicho silicato es α -sepiolita, silicato de alúmina, enstatita o sus mezclas.

15 11 – Composición según la reivindicación 11 caracterizada porque comprende α -sepiolita y/o silicato de alúmina y carbonato cálcico o los derivados que se obtienen al tratar estos materiales a temperaturas superiores a 600 °C e inferiores a 900 °C durante al menos 2 h en aire.

20 12 – Composición según la reivindicación 11, caracterizada porque el polvo de α -sepiolita y/o silicato de alúmina utilizado en su preparación presenta un tamaño de partícula del 90% inferior a 0,3 micras y el polvo de carbonato cálcico utilizado en su preparación presenta un tamaño de partícula del 90% inferior a 5 micras.

25 13 – Composición según una de las reivindicaciones 11 ó 12, caracterizada porque, adicionalmente, comprende carbón activo en proporciones no superiores al 33% en peso del total.

30 14 – Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque comprende entre un 10% y un 20% en peso, preferentemente un 15% en peso, de α -sepiolita, entre un 70% y un 90% en peso, preferentemente un 80% en peso, de carbonato cálcico, y entre un 2% y un 8% en peso, preferentemente un

- 21 -

5% en peso, de silicato de alúmina o los derivados que se obtienen al tratar estos materiales a temperaturas superiores a 600°C e inferiores a 900°C durante al menos 2 h en aire.

5 15 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque dicho silicato es bentonita y dicho compuesto es un carbonato de elementos alcalinotérreos.

10 16 - Método para preparar una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque comprende las fases siguientes:

15 a) mezclar polvos de dicho silicato, de dicho compuesto del grupo formado por carbonatos, hidróxidos y óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos o sus mezclas, y, si es el caso, de carbón activado hasta obtener una mezcla de polvos homogénea,

b) amasar la mezcla homogénea de polvos obtenida con adición de agua para obtener una pasta húmeda,

20 c) conformar la pasta húmeda en la forma deseada hasta obtener unas piezas,

d) secar las piezas conformadas al aire y temperatura ambiente al menos durante 2 horas y entre 80 y 270°C al menos durante 2 horas,

25 e) tratar térmicamente las piezas a temperaturas comprendidas entre 600°C y 1000°C, durante al menos 2 horas en aire o en atmósfera inerte si contiene carbón activado.

30 17 - Método según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho silicato es α -sepiolita y/o silicato de alúmina y dicho compuesto es carbonato cálcico de origen mineral, donde dicha etapa d) se hace a temperaturas comprendidas entre 80°C y

- 22 -

180°C, y dicha etapa e) se hace a temperaturas comprendidas entre 650°C y 900°C, preferentemente entre 800°C y 900°C.

5 18 – Método según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho silicato es α -sepiolita y/o silicato de alúmina y dicho compuesto es de origen orgánico, preferentemente de algas calcáreas y/o conchas de moluscos, donde dicha etapa e) se hace a temperaturas comprendidas entre 650°C y 900°C, preferentemente entre 800°C y 900°C.

10 19 – Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque en la etapa a) se mezclan dicha α -sepiolita, dicho compuesto y dicho carbón activado en una relación ponderal comprendida entre 1:2:0 y 1:1:1.

15 20 – Método según la reivindicación 18, caracterizado porque en la etapa a) se mezclan α -sepiolita y alga calcárea en una relación ponderal entre 1:1 y 1:5.

20 21 – Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde dicho compuesto es carbonato cálcico, como material absorbente y adsorbente en régimen dinámico de gases y vapores ácidos.

22 – Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde dicho compuesto es carbonato cálcico, como material fertilizante del suelo

25 23 – Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde dicho compuesto es una mezcla de carbonato cálcico y carbonato magnésico, para el tratamiento, neutralización y mineralización de aguas.

30 24 – Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde dicho compuesto es carbonato cálcico, como material adsorbente para el tratamiento de aire captando bacterias, microorganismos, polvo ambiental, malos olores y/o ácaros.

- 23 -

25 – Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde dicho compuesto es carbonato cálcico, como recubrimiento temporal del suelo en granjas de animales, preferentemente en granjas avícolas.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2009/000089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B, B01J, A01N, C05D, C02F, A01K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES,EPODOC,WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1533275 A1 (MINERA CATALANO ARAGONESA SA) 25.05.2005, paragraphs [0014-0037]; claims 1-26.	1,2,9-12, 16-18,23
Y		4-6,13
X	WO 2007085672 A1 (APLICACIONES BIOTECNOLOGIQUES E ; BLANCO ALVAREZ JESUS ; ROMERO) 02.08.2007, page 3, line 26 - page 5, line 3; examples 1, 4-8; claims 7-17.	21,24
Y		4-6,13
X	US 5749936 A (HUMPHRIES et al.) 12.05.1998, column 2, line 63 - column 3, line 57.	1,2,10-12, 22
X	US 4671208 A (SMITH et al.) 09.06.1987, column 1, line 32 - column 4, line 19.	1,2,15,25

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>“E” earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search

25 May 2009 (25.05.2009)

Date of mailing of the international search report

(18/06/2009)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

M. García Poza

Telephone No. +34 91 349 55 68

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2009/000089

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1533275 A	25.05.2005	EP 20040380230 ES 2233199 AB ES 2257947 AB	19.11.2004 01.06.2005 01.08.2006
WO 2007085672 A	02.08.2007	ES 2278535 AB AR 060021 A EP 1992408 A	01.08.2007 21.05.2008 19.11.2008
US 5749936 A	12.05.1998	NONE	-----
US 4671208 A	09.06.1987	NONE	-----

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 38/08 (2006.01)

B01J 20/12 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

A01N 25/00 (2006.01)

C05D 3/02 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

A01K 1/015 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ ES 2009/000089

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C04B, B01J, A01N, C05D, C02F, A01K

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

INVENES, EPODOC, WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	EP 1533275 A1 (MINERA CATALANO ARAGONESA SA) 25.05.2005, párrafos [0014-0037]; reivindicaciones 1-26.	1,2,9-12, 16-18,23
Y		4-6,13
X	WO 2007085672 A1 (APLICACIONES BIOTECNOLOGIQUES E ; BLANCO ALVAREZ JESUS ; ROMERO) 02.08.2007, página 3, línea 26 - página 5, línea 3; ejemplos 1, 4-8; reivindicaciones 7-17.	21,24
Y		4-6,13
X	US 5749936 A (HUMPHRIES et al.) 12.05.1998, column 2, línea 63 - column 3, línea 57.	1,2,10-12, 22
X	US 4671208 A (SMITH et al.) 09.06.1987, column 1, línea 32 - column 4, línea 19.	1,2,15,25

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

25 Mayo 2009 (25.05.2009)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

18 de Junio de 2009 (18/06/2009)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

M. García Poza

N° de teléfono +34 91 349 55 68

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2009/000089

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
EP 1533275 A	25.05.2005	EP 20040380230 ES 2233199 AB ES 2257947 AB	19.11.2004 01.06.2005 01.08.2006
WO 2007085672 A	02.08.2007	ES 2278535 AB AR 060021 A EP 1992408 A	01.08.2007 21.05.2008 19.11.2008
US 5749936 A	12.05.1998	NINGUNO	-----
US 4671208 A	09.06.1987	NINGUNO	-----

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B 38/08 (2006.01)

B01J 20/12 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

A01N 25/00 (2006.01)

C05D 3/02 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

A01K 1/015 (2006.01)