



MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGIA



Oficina Española
de Patentes y Marcas

REC'D 28 NOV 2002

WIPO PCT

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 200102378, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 26 de Octubre de 2001.

Madrid, 13 de noviembre de 2002

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica.

P.D. |

M. MADRUGA

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

26 OCT. 2001



Y

OFICINA ESPAÑOLA
MARC

INSTANCIA DE SOLICITUD

NUMERO DE SOLICITUD

P200102378

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LA O.E.P.M.

01 OCT 26 12:07

 PATENTE DE INVENCION

MADRID

(1) <input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA <input type="checkbox"/> PCT: ENTRADA FASE NACIONAL	(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD
---	--

FECHA Y HORA PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO O.E.P.M.

(3) LUGAR DE PRESENTACION CODIGO

MADRID

28

(4) SOLICITANTES APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA

HISPANAGAR, S.A.

NOMBRE

DNI

A-28549251

(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE

DOMICILIO Pedro de Valdivia, 34

LOCALIDAD MADRID

PROVINCIA MADRID

PAIS RESIDENCIA ESPAÑA

NACIONALIDAD ESPAÑA

TELEFONO

COD. POSTAL 28006

COD. PAIS ES

COD. NACION ES

(6) INVENTORES

(7) EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR EL SOLICITANTE NO ES EL INVENTOR O UNICO INVENTOR

(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO

 INVENC. LABORAL CONTRATO SUCESION

APELLIDOS

NOMBRE

NACIONALIDAD

COD. NACION

LÓPEZ GÓMEZ

Félix Antonio

ESPAÑOLA

ES

LÓPEZ DELGADO

Aurora

ESPAÑOLA

ES

(9) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE RECUPERACIÓN DE UN COADYUVANTE DE FILTRACIÓN PROCEDENTE DE LA EXTRACCIÓN DE POLISACÁRIDOS

(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLÓGICO SEGUN ART. 25.2 L.P.

 SI NO

(11) EXPOSICIONES OFICIALES

LUGAR

FECHA

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD

PAIS DE ORIGEN

COD. PAIS

NUMERO

FECHA

(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P.

 SI NO

(14) REPRESENTANTE

APELLIDOS

GARCIA-CABRERIZO Y DEL SANTO

NOMBRE

D. PEDRO MARIA

CODIGO

889/3

DOMICILIO

VITRUVIO 23

LOCALIDAD

MADRID

PROVINCIA

MADRID

COD. POSTAL

28006

(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN

FIRMA DEL FUNCIONARIO

 DESCRIPCION. Nº DE PAGINAS ...¹⁰ DOCUMENTO DE REPRESENTACION REIVINDICACIONES. Nº DE PAGINAS ...¹ PRUEBAS DIBUJOS. Nº DE PAGINAS ...⁵ JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS RESUMEN HOJA DE INFORMACIONES DOCUMENTO DE PRIORIDAD COMPLEMENTARIAS TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE OTROS

PRIORIDAD

FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE

PEDRO GARCIA-CABRERIZO

Agente de la Propiedad Industrial 889-3

Colegiado 578

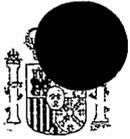
(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.

1. O.E.P.M. Expediente

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

UNE A-4 MOD. 31011



PATENTE

RESUMEN Y GRAFICO

NUMERO DE SOLICITUD

P200102378

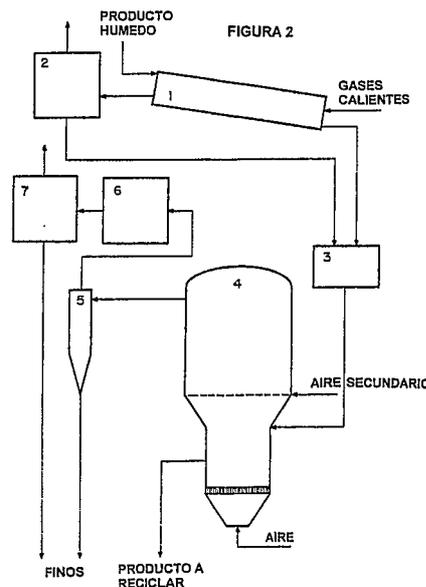
FECHA DE PRESENTACION

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE UN COADYUVANTE DE FILTRACION PROCEDENTE DE LA EXTRACCION DE POLISACARIDOS

Procedimiento de recuperación parcial de un coadyuvante de filtración en la fabricación, utilizado en los procesos de extracción de polisacáridos a partir de algas, que comprende, fundamentalmente, la siguiente secuencia de operaciones: secado del residuo para eliminar la mayor parte del agua; calentamiento del producto seco entre 500 y 600 °C, y combustión de los gases procedentes de la pirólisis de la materia orgánica. El calentamiento correspondiente del producto seco se realiza en un horno de lecho fluidizado (4), preferentemente a una temperatura próxima a los 600 °C, donde el aire empleado para la fluidización se utiliza para arrastrar los gases inflamables y destruir la materia orgánica residual. La combustión de los gases inflamables puede tener lugar en el mismo lecho fluidizado (4) mediante la introducción de una corriente de aire secundario, o a la salida del horno mediante un quemador, después de la separación en un ciclón (5) de la mayor parte del polvo arrastrado; en esta combustión se emplea un exceso suficiente de aire para conseguir la combustión completa de los gases a CO₂ y agua. El producto reciclado es el obtenido en el rebosadero del horno de lecho fluidizado (4) y también, cuando la combustión de los gases inflamables se realiza fuera del horno, el polvo recogido en el ciclón (5). Figura 2.

GRAFICO



OFICINA

OFICINA DE PATENTES



Y MARCAS

(31) NUMERO (32) FECHA (33) PAIS	A1 (12) PATENTE DE INVENCION
	(21) NUMERO DE SOLICITUD P 200102378
	(22) FECHA DE PRESENTACION 26/10/2001

(71) SOLICITANTE (S)
 HISPANAGAR, S.A.
 NACIONALIDAD ESPAÑA

DOMICLIO Pedro de Valdivia, 34
 MADRID 28006 MADRID ESPAÑA

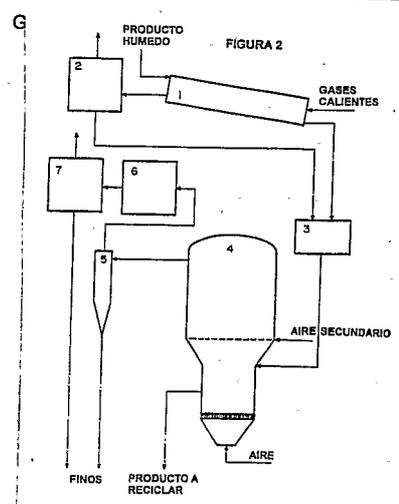
(72) INVENTOR (ES) Félix Antonio LÓPEZ GÓMEZ, Aurora LÓPEZ DELGADO

(73) TITULAR (ES)

(11) N.º DE PUBLICACION	(45) FECHA DE PUBLICACION	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------	---------------------------	--

(51) Int. Cl.

(54) TITULO
 PROCEDIMIENTO DE RECUPERACIÓN DE UN COADYUVANTE DE FILTRACIÓN PROCEDENTE DE LA EXTRACCIÓN DE POLISACÁRIDOS



(57) RESUMEN

PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE UN COADYUVANTE DE FILTRACION PROCEDENTE DE LA EXTRACCION DE POLISACARIDOS

Procedimiento de recuperación parcial de un coadyuvante de filtración en la fabricación, utilizado en los procesos de extracción de polisacáridos a partir de algas, que comprende, fundamentalmente, la siguiente secuencia de operaciones: secado del residuo para eliminar la mayor parte del agua; calentamiento del producto seco entre 500 y 600 °C, y combustión de los gases procedentes de la pirólisis de la materia orgánica. El calentamiento correspondiente del producto seco se realiza en un horno de lecho fluidizado (4), preferentemente a una temperatura próxima a los 600 °C, donde el aire empleado para la fluidización se utiliza para arrastrar los gases inflamables y destruir la materia orgánica residual. La combustión de los gases inflamables puede tener lugar en el mismo lecho fluidizado (4) mediante la introducción de una corriente de aire secundario, o a la salida del horno mediante un quemador, después de la separación en un ciclón (5) de la mayor parte del polvo arrastrado; en esta combustión se emplea un exceso suficiente de aire para conseguir la combustión completa de los gases a CO₂ y agua. El producto reciclado es el obtenido en el rebosadero del horno de lecho fluidizado (4) y también, cuando la combustión de los gases inflamables se realiza fuera del horno, el polvo recogido en el ciclón (5). Figura 2.

PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE UN COADYUVANTE DE FILTRACION
PROCEDENTE DE LA EXTRACCION DE POLISACARIDOS

La invención se refiere a un dispositivo que permite la recuperación parcial de un coadyuvante de filtración, utilizado en los procesos de extracción de polisacáridos a partir de algas.

Campo de aplicación

- Fabricación de polisacáridos por extracción de algas marinas.
- Recuperación de residuos.
- Reciclado de coadyuvantes de filtración.

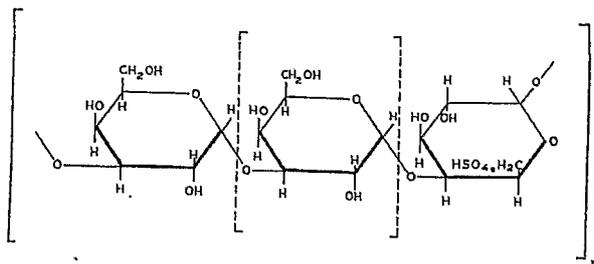
Estado de la técnica

Las algas marinas son conocidas como una fuente importante de polisacáridos de gran interés por su aplicación en campos que van desde la sanidad y la alimentación humana hasta la utilización como reactivos de laboratorio y base de los caldos de cultivo más corrientemente utilizados.

El más conocido de estos polisacáridos es el agar.

La palabra agar deriva del malayo *agar-agar*, a través del inglés. Es un coloide (ficocoloide) que se extrae de las algas marinas del género *Gelidium* y otros agarofitos (géneros *Acanthopeltis*, *Ceramium*, *Pterocladia*, *Ahnfeltia* y *Gracilaria*), todos ellos pertenecientes a las algas rojas (orden *Rhodophyceae*) de las que se conocen más de cuarenta especies de las que puede obtenerse el agar. Comercialmente se presenta en forma del polvo, láminas, bloques rectangulares y tiras delgadas.

El agar es el éster sulfúrico de un galactano lineal. Consiste en una larga cadena de restos de n-galactopiranosos enlazados por eslabones de 1,3-glicósidos; la cadena termina en el extremo reductor por un resto de l-galactopiranosos. Enlazado al resto de la cadena a través del carbono 4, el resto de l-galactosa está esterificada en el carbono 6 con ácido sulfúrico. Hay probablemente por lo menos 53 unidades de galactosa unidas a cada grupo SO_4H , y por lo menos 140 de estas unidades unidas a cada grupo terminal no reductor. La constitución de la molécula de agar puede representarse según Jones y Peat [W.G.M. Jones y S. Peat, *J. Chem. Soc.*, 225 (1942)] por la siguiente fórmula:



En su estado natural, el agar forma parte de la pared celular de los agarofitos, probablemente en forma de sal cálcica o una mezcla de sales cálcicas o magnésicas.

5 Aunque insoluble en agua fría, el agar retiene hasta 20 veces su peso de agua pero se disuelve rápidamente en agua caliente. Una solución al 1 % de agar solidifica alrededor de 40 °C, aunque, debido a una gran histéresis, sólo funde a 95 °C, diferencia que varía según el tipo de agar.

10 La extracción del agar de las algas rojas se hace de distintas maneras de acuerdo con la calidad del producto que se desea obtener [ver, por ejemplo, C.K. Tseng, "Phycocolloids: Useful Seaweed Polysaccharides" en J. Alexander *Colloid Chemistry*, Reinhold, N.Y. Vol. VI, pp. 629-734, 1946].

15 Desde el punto de vista de la presente invención sólo interesa mencionar una etapa del proceso que es común a la mayoría de ellos. Se trata de la etapa de filtración. En ella la solución de polisacárido resultante de las etapas de lavado y extracción o digestión se hace pasar a través de un filtro, con objeto de eliminar las sustancias que hayan sido arrastradas de las etapas anteriores y permanezcan en suspensión. Para ello, se emplea un agente coadyuvante de filtración. Al final de esta etapa se obtiene una solución clarificada de polisacárido y un fango que contiene el sólido empleado como coadyuvante de filtración.

20 El fango obtenido, que contiene una gran cantidad de agua, suele ser enviado a vertedero con los consiguientes gastos. Desde el punto de vista medioambiental su aprovechamiento y, en especial, la recuperación, del agente coadyuvante es de gran interés, por tanto el ahorro de materias primas (arenas de gran valor por sus especiales características) como por la minimización del residuo generado. Además de la indudable repercusión económica.

25 El objeto de la presente invención es el aprovechamiento de este residuo y el reciclado del agente coadyuvante.

Se conocen los siguientes documentos relacionados con la presente invención:

- 30 • AU6264190 (prioridad alemana DE3935952) "*Plant for recovery of a brewery filter-aid* (Planta para la recuperación de un coadyuvante de filtración en cervecerías)". El fango de kielsergur se seca con una corriente de gas caliente que pasa a un ciclón las partículas grandes; la fracción fina se seca en un reactor de lecho fluidizado calentado con gases de combustión. Los finos se recogen en un ciclón y los gases, después de calentados nuevamente vuelven al reactor.
- 35 • CN1217228 "*Technology for regenerating diatomaceous earth filter aid* (Tecnología para la regeneración de un coadyuvante de filtración de tierra de diatomáceas)". La técnica de

Furthermore, the invention also encompasses the knowledge that volatilization of the organic components should not take place in the stream-drying apparatus because, if it were otherwise, troublesome deposits would occur in the solids filter and additional expensive purification of the waste exhaust gases would be necessary"). En la presente invención, aparte de que los gases de combustión no deben emplearse necesariamente en el secado previo, lo fundamental es que el sólido a tratar se mantenga entre 500 y 600 °C, lo más próximamente posible a una temperatura de 600 °C, con objeto de no deteriorar el producto resultante en las características que le confieren su calidad de agente coadyuvante. Esta limitación en la temperatura de tratamiento conlleva que los gases volatilizados se quemen aparte con un fuerte exceso de aire.

En los otros dos documentos, basta leer el resumen, para comprobar que se trata de una solución diferente a la de la presente invención.

Descripción de la invención

El tratamiento del residuo de la filtración comprende las siguientes etapas:

- Secado del residuo para eliminar la mayor parte del agua.
- Calentamiento del producto seco, a 600 °C, en presencia del contenido mínimo de aire necesario para destruir la materia orgánica que queda tras la pirólisis. Esta operación, exotérmica, se verifica preferentemente en un reactor de lecho fluidizado, para conseguir un control riguroso de la temperatura.
- Combustión de los gases de la pirólisis de la materia orgánica, bien en el mismo lecho bien a la salida del horno, después de la separación de la mayor parte de los polvos arrastrados mediante un ciclón; en el primer caso mediante la introducción de una corriente de aire secundario; en el segundo caso, en un quemador con exceso suficiente de aire para conseguir la combustión completa a CO₂ y agua.
- Enfriamiento (con recuperación de calor, si procede) y lavado de los gases.
- Reciclado del producto de rebosadero (y del ciclón en su caso) para su reutilización en el proceso de fabricación del polisacárido como agente coadyuvante de la filtración.

Descripción de las figuras

Para complementar la descripción que se acaba de realizar y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se va a realizar una descripción detallada en base a unas figuras que se acompañan a esta memoria descriptiva, formando parte integrante de la misma y, en donde con carácter meramente orientativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La figura 1 muestra las curvas correspondientes al análisis térmico de los fangos

regeneración incluye las siguientes etapas: utilizar el residuo de filtración como materia prima adicionándole una cierta proporción de un material auxiliar; la mezcla se introduce en un horno de calcinación al objeto de eliminar el agua y el material carbonoso; a continuación se eleva la temperatura para su sinterización. El producto se muele y clasifica recuperándose el 90 % del coadyuvante que puede reutilizarse más de ocho veces.

- DE3215116 "A process for the regeneration of a filtration aid and the recovery of high-values fats from filtration residues in the winterisation of edible oils and fats (Un proceso para la regeneración de un coadyuvante de filtración y la recuperación de grasas de alto valor de los residuos de la filtración en la refrigeración de aceites y grasas comestibles)" Se trata de recuperar la grasa contenida en el coadyuvante mediante un proceso de calentamiento controlado que evita la utilización de disolventes.

De estos tres documentos, el que, de acuerdo con los datos que aparecen en el resumen del documento de patente, parece más relevante es el primero. Sin embargo, una lectura detenida de todo el documento indica que se trata de un proceso totalmente diferente, posiblemente porque contempla otra casuística en el material a tratar. A continuación destacamos las diferencias fundamentales:

- a) El secado en la patente AU623551 se hace con los propios gases de combustión a 800 °C que salen a 120 °C. En la presente invención los gases de secado no deben sobrepasar los 200 °C para evitar que se inicie la pirólisis, dada la inestabilidad térmica de la materia orgánica que se pretende eliminar.
- b) Aunque en la memoria de la patente AU623551 se dice que el proceso de destrucción de la materia orgánica se verifica en un reactor de lecho fluidizado (fluidized-bed reactor) vista la descripción que en la memoria se realiza, tal reactor corresponde más bien a los que en tecnología química se denomina un reactor relámpago (flash reactor); la simple observación de la figura muestra que no existe el "lecho" (bed) en el reactor.
- c) La diferencia más importante y fundamental con la patente AU623551 es la siguiente: En ella la reacción tiene lugar a 850 °C para que substancialmente toda la materia orgánica que llega a la cámara de tratamiento de alta temperatura esté sometida a la combustión para su destrucción total y recalca que la volatilización de los componentes orgánicos no debe tener lugar en la corriente que va al aparato de secado con el objeto de evitar la formación de depósitos en el filtro de sólidos. (Copiado literalmente "...must be designed and constructed in such a manner that substantially all the organic components arrive in the high-temperature treatment chamber where they are subjected to combustion for their complete destruction.

procedentes de una planta de obtención de agar. (Los fangos habían sido previamente sacados a 110°C). La gráfica superior da el DS (análisis calorimétrico diferencial de barrido) y la inferior el TGA (análisis termogravimétrico).

La figura 2 muestra el esquema del proceso, en el que los gases de descomposición de la materia orgánica se queman en el propio horno:

La figura 3 muestra el esquema del proceso, en el que los gases de descomposición de la materia orgánica se queman fuera del horno:

La figura 4 muestra el esquema de la planta piloto

La figura 5 muestra las curvas de filtración del coadyuvante:

En dichas figuras, las referencias numéricas corresponden a las siguientes partes y elementos:

1 Secadero

2 Filtro de polvos

3 Mezclador

4 Horno de lecho fluidizado

5 Ciclón

6 Recuperador de calor (opcional)

7 Filtro de polvos

8 Soplante

9 Quemador

10 Reactor de lecho fluidizado

11 Cono de expansión

12 Ciclón

13 Llama piloto

14 Tapa de limpieza

15 Válvula

16 Aislamiento térmico

17 Manta calefactora

18 Colector de polvos de ciclón

19 Rebosadero

20 Válvula

21 Colector de producto de rebosadero

22 Caña pirométrica

23 Tapón de carga

24 Tolva

25 Válvula

26 Tolva transparente

27 Tornillo sin fin

Descripción detallada de una realización preferida

5 El coadyuvante de filtración empleado en el proceso de fabricación del polisacárido es un producto silíceo formado por sílice amorfa (perlita) con impurezas, principalmente de alúmina (probablemente un silicoaluminato sódico, también amorfo) y Fe_2O_3 . Su densidad es de $2,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y su granulometría corresponde a un tamaño medio de unas $80 \mu\text{m}$.

10 Cuando la capa filtrante queda colmatada, la torta está formada por el coadyuvante y una mezcla de polisacáridos y una sustancia mucilaginoso que retiene del orden de un 90 % de agua. Una vez seca la torta esta queda formada por, aproximadamente un 81 % del coadyuvante, un 17 % de materia orgánica y un 2 % de cloruro y óxido de calcio. La materia orgánica está formada por una sustancia celulósica con un 41 % de C; la presencia de azufre (del orden de un 2,5 %) posiblemente es debida a restos de agar retenidos.

15 El análisis térmico (figura 2) muestra dos picos exotérmicos: el primero por encima de los $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y el segundo próximo a los $500 \text{ }^\circ\text{C}$;

Atmósfera	Primer pico		Segundo pico		Total
	Temp., $^\circ\text{C}$	ΔH , kJ/kg	Temp., $^\circ\text{C}$	ΔH , kJ/kg	ΔH , kJ/kg
Aire	313	251	472	448	699
Nitrógeno	351	154	518	258	412
Árgon	349	186	503	215	401

20 Como puede verse hay una descomposición exotérmica análoga en N_2 y Ar del orden de 400 kJ/kg de muestra (equivalente a 2.350 kJ/kg de material celulósico). En presencia de aire hay un ligero desplazamiento de los picos a temperaturas inferiores y la tonalidad térmica aumenta a un valor del orden de 700 kJ/kg de muestra (equivalente a 4.100 kJ/kg de material celulósico). Hay que tener en cuenta que la celulosa, con un 44 % de C, tiene un poder calorífico de 4.200 kcal/kg (17.500 kJ/kg), por lo que puede estimarse que este compuesto celulósico, con menos porcentaje de carbono, alcance los 15.000 kJ/kg .

25 Esta diferencia de valores se explica por el comportamiento térmico de los productos celulósicos. Durante la combustión de estos productos [R.W. Little. *Flameproofing Textile Fabric*. ACS Monograph No 104. Reinhold, N.Y. 1947] la celulosa se descompone heterogéneamente en fragmentos líquidos y sólidos; conforme la reacción progresa, los fragmentos líquidos o alquitranes se descomponen en productos carbonosos y en gases

volátiles, una parte de los cuales son inflamables y otros no. En la destilación de la celulosa, en presencia o ausencia de oxígeno se ha comprobado la formación de productos volátiles tales como β -glucosán, etileno, agua, monóxido y dióxido de carbono y metano.

De acuerdo con el análisis térmico, está claro que una parte del material celulósico se descompone y volatiliza y, en presencia de aire, parte de él quema sobre la propia muestra (y el termograma detecta sólo el efecto exotérmico de la descomposición y oxidación correspondiente), mientras que la mayor parte de los productos volátiles queman ya fuera de la muestra con un calor de reacción que no se detecta en el termograma.

Según se ha visto en las medidas experimentales, para dejar un residuo que pueda emplearse nuevamente como coadyuvante de la filtración, el material ha de quemarse a una temperatura entre 500 y 600 °C, evitando que el producto celulósico arda con llama como consecuencia de la formación de productos volátiles inflamables. Resulta claro que el equipo convencional para realizar esta operación debe reunir unas características particulares, que constituye el objeto de la presente invención.

En la figura 2 se muestra la disposición del equipo necesario para una de las maneras de desarrollar la presente invención:

En primer lugar, ante el alto contenido de agua del producto a tratar (del orden de 900 kg/t), es necesario un secado con aire caliente a no más de 200 °C para evitar que se pueda producir la ignición del producto seco a la salida, ya que, para un mejor aprovechamiento del poder calorífico del aire de secado, conviene hacer esta operación en un túnel 1 a contracorriente. Para esto puede utilizarse gases de chimenea de la propia fábrica, complementados con gases de combustión.

Dada la granulometría del producto, la corriente de aire de secado produce un cierto arrastre de finos, que dada la temperatura del gas a la salida (menos de 100 °C), pueden recogerse en un filtro de sacos 2. Tanto el producto de cola del secadero como los finos recogidos en la cámara de sacos 2, pasan a un mezclador, 3 que, a su vez alimenta un horno de lecho fluidizado 4.

El horno de lecho fluidizado es de tipo convencional. Consiste en una parrilla formada por un gran número de toberas que reparten homogéneamente el aire que se insufla por la parte inferior del horno; este aire tiene como misión mantener en fluidización el material seco y, aprovechando los 700 kJ/kg que se desarrollan como consecuencia de la descomposición y combustión parcial del producto celulósico, mantener en el lecho una temperatura de 600 °C. Puesto que el flujo de aire (m^3/h de aire por m^2 de parrilla) es un valor dado por las características del material a fluidizar y que el proceso es exotérmico la temperatura del lecho se ajusta por el caudal de producto seco (kg/h) que se carga en el horno.

Dada la diferencia entre el calor producido en el horno (unos 4.100 kJ/kg de producto celulósico) y el calor de combustión de este producto (unos 15.000 kJ/kg), se comprende que la mayor parte del calor se produce por encima del lecho, por la combustión de los productos inflamables producidos en la pirólisis. Esto supone que, según se muestra en el esquema de la figura 2, sea necesaria la adición de aire secundario por encima del punto de carga del material, en la zona del horno donde este aumenta su diámetro.

Por cada tonelada de producto seco alimentado se *quemar* 170 kg de materia orgánica que a efecto de cálculo se considera formada por 70 kg de C, 9 kg de SO₃ y 91 kg de H₂O. El oxígeno necesario para quemar el carbono viene dado por

$$70/12 = 5,83 \text{ kmol} = 131 \text{ m}^3\text{N}$$

que da lugar a la formación del mismo volumen de CO₂.

El agua producida es : $91/18 = 5,06 \text{ kmol} = 113 \text{ m}^3\text{N}$

El SO₃ reacciona con el CaO formando CaSO₄ estable hasta temperaturas superiores a los 1000 °C.

Los 131 m³N de O₂ se introducen con: $131/0,21 = 624 \text{ m}^3\text{N}$ de aire

Para asegurar la combustión completa, el aire secundario se introduce en un 40 % de exceso. Por tanto el balance de materiales es:

Entrada (a 25 °C):

Producto seco	1.000 kg
Aire	873 m ³ N

Salida (a 600 °C):

Producto a reciclar	485 kg
---------------------	--------

Salida (a 900 °C):

Finos	325 kg	
Oxígeno	52 m ³ N	(5 %)
Nitrógeno	743 m ³ N	(71 %)
Dióxido de carbono	131 m ³ N	(13 %)
Agua	113 m ³ N	(11 %)

En la pirólisis se desprenden (por tonelada de producto seco) $7 \cdot 10^5$ kJ y la combustión de los productos celulósicos se estima que pueden dar $2,5 \cdot 10^6$ kJ; en consecuencia, la combustión de los volátiles inflamables (CO, CH₄, etc.) engendra la diferencia ($1,8 \cdot 10^6$ kJ), que elevan la temperatura de los gases a un valor suficientemente alto, lo que justifica su enfriamiento y recuperación.

Los gases, después de la separación de finos en el ciclón, 5, pasan, preferentemente, a

un recuperador de calor, **6**, donde los gases se enfrían a una temperatura que permita su filtrado en la cámara de sacos, **7**. El recuperador de calor puede ir precedido por un dispositivo de lavado y enfriamiento final de gases, dispositivo que, según el tamaño de la instalación, puede sustituir al recuperador de calor.

5 Como consecuencia de este tratamiento se obtiene un producto de rebosadero que sólo ha sufrido un calentamiento a 600 °C y dos productos finos que al haber sufrido un tratamiento térmico más severo no son reciclables.

Una alternativa a este proceso, dependiente de la tecnología disponible, se muestra en la figura 3. El proceso hasta el horno de lecho fluidizado, **4**, es el mismo que se ha descrito. La
10 diferencia estriba en que aquí no se emplea aire secundario en el horno, por lo cual los finos que pasan al ciclón, **5**, pueden ser reciclables. A partir de aquí, en el proceso se introduce un equipo adicional formado por una soplante, **8**, que comprime los gases inflamables y los envía a un quemador, **9**, (puede ser un quemador tipo venturi con una o varias toberas). En él se queman los gases inflamables con exceso de aire; los gases calientes formados pasan, igual que en el
15 proceso de la figura 2, al recuperador de calor, **6**, y a la cámara de sacos, **7**.

Ejemplos

Los ensayos en planta piloto se han llevados a cabo en una instalación cuyo esquema se muestra en la figura 4, que corresponde a una forma simplificada de llevar a cabo la presente invención.

20 Ejemplo 1, Planta piloto

En el horno de lecho fluidizado **10**, para facilitar la introducción de la alimentación, se ha sustituido la parrilla por un fondo cónico. La alimentación se descarga, mediante un tornillo sin fin **27**, en la canalización de llegada del aire. La altura del lecho queda fijada por la longitud de tubo **19** que permite su descarga; la temperatura del lecho se mide mediante una caña pirométrica **22**
25 introducida en el lecho.

Tanto para iniciar calentamiento del lecho como para compensar las pérdidas caloríficas por las paredes, la parte inferior del horno (correspondiente a la parte donde se mantiene el lecho) está calentada por una manta calefactora **17**, mientras que el resto del horno dispone de un recubrimiento protector aislante **16**.

30 Los gases pasan del horno a un ciclón **12** donde dejan la mayor parte del polvo que arrastran y finalmente se queman a la salida mediante una llama piloto **13**.

La alimentación, que se ha secado previamente en una estufa a 110 °C, se carga en un sistema de doble tolva para evitar la salida a gases al exterior, ya que el sistema trabaja a presión superior a la atmosférica. Las dos tolvas **24** y **26** están separadas por una válvula **25** que está
35 cerrada mientras se carga la tolva superior, previa retirada del tapón **23**; la tolva inferior **26** es

trasparente para poder medir la velocidad de alimentación (que se controla por la velocidad de giro del tornillo sin fin **27**) y conocer cuando hay que cargar un nuevo lote descargando la tolva superior **24** a través de la válvula **25**.

5 El caudal de aire, que se mide mediante un rotámetro no mostrado en la figura, es una constante que se determina experimentalmente.

Los productos de rebosadero y ciclón se recogen en dos recipientes **21** y **18**. Mediante el cierre de las válvulas **20** y **15**, se evita la salida de gases en el periodo de tiempo que dura el cambio de recipientes.

10 En el periodo de arranque el lecho se carga con el coadyuvante sin usar; la fluidización, inicialmente, se hace con nitrógeno para evitar que se forme una cámara de aire en la parte superior del horno. A continuación se inicia el calentamiento eléctricamente hasta que se alcanzan los 600 °C en el lecho; en ese momento, manteniendo el paso de nitrógeno, se empieza a carga el producto a tratar (coadyuvante usado seco) y poco a poco se va sustituyendo el caudal de nitrógeno por el mismo caudal de aire. Por supuesto los gases a la salida se encuentran con la llama piloto **13**, que prende los gases de salida cuando estos empiezan a llevar volátiles inflamables.

15 El dimensionado del horno es tal que el tiempo de residencia del material en el lecho es de 1 h. Por tanto, se toma como tiempo transitorio las 4 primeras horas. A partir de este tiempo, se sustituyen los recipientes **21** y **18** por otros vacíos que recogen los productos tratados.

20 Por supuesto, antes de cualquier parada debe sustituirse el aire por nitrógeno.

Ejemplo 2. Ensayos de filtrabilidad.

Los ensayos de filtrabilidad se han realizado utilizando un filtro Millipore® YT30 142 HW, siguiendo la siguiente secuencia de operaciones:

- Preparación de un testigo de flotación (algas preparadas).
- 25 • Disolución en agua.
- Tratamiento en baño termostatzado (90 °C, 30 min) y adición al baño del coadyuvante a ensayar.
- Filtración en filtro de vacío (6 bar) y medición de parámetros.

30 En la figura 6 se muestran las curvas comparativas del coadyuvante nuevo (curva 1) y el usado (curva 3). Entre ellas, y muy próxima a la primera, se da la curva de filtración del coadyuvante usado y tratado en la planta piloto descrita en el ejemplo anterior.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de recuperación de un coadyuvante de filtración procedente de la extracción de polisacáridos, formado por un material amorfo esencialmente silíceo, para su reutilización parcial en la clarificación de las soluciones para la fabricación de polisacáridos, **caracterizado** porque comprende la siguiente secuencia de operaciones:
- (i) Secado del residuo para eliminar la mayor parte del agua.
 - (ii) Calentamiento del producto seco entre 500 y 600 °C
 - (iii) Combustión de los gases de la pirólisis de la materia orgánica
 - (iv) Enfriamiento (con recuperación de calor, si procede) y lavado de los gases.
 - 10 (v) Recuperación del agente coadyuvante de filtración para su posible utilización en los procesos de extracción de polisacáridos.
- 15 2. Procedimiento de recuperación de un coadyuvante de filtración según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el calentamiento correspondiente a la etapa (ii) se realiza en un horno de lecho fluidizado a una temperatura próxima a los 600 °C, donde el aire empleando para la fluidización se utiliza para arrastrar los gases inflamables y destruir la materia orgánica residual.
- 20 3. Procedimiento de recuperación de un coadyuvante de filtración según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la combustión de los gases inflamables de la pirólisis de la materia orgánica producidos en la etapa (ii) tiene lugar en el mismo lecho mediante la introducción de una corriente de aire secundario.
- 25 4. Procedimiento de recuperación de un coadyuvante de filtración según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la combustión de los gases inflamables de la pirólisis de la materia orgánica producidos en la etapa (ii) tiene lugar a la salida del horno mediante un quemador, después de la separación en un ciclón de la mayor parte del polvo arrastrado; en esta combustión se emplea un exceso suficiente de aire para conseguir la combustión completa de los gases a CO₂ y agua.
- 30 5. Procedimiento de recuperación de un coadyuvante de filtración según las reivindicaciones 1, 2 y 3, **caracterizado** porque el producto recuperado es el obtenido en el rebosadero del horno de lecho fluidizado.
6. Procedimiento de recuperación de un coadyuvante de filtración según las reivindicaciones 1, 2 y 4, **caracterizado** porque el producto recuperado es el obtenido en el rebosadero del horno de lecho fluidizado y el polvo recogido en el ciclón.

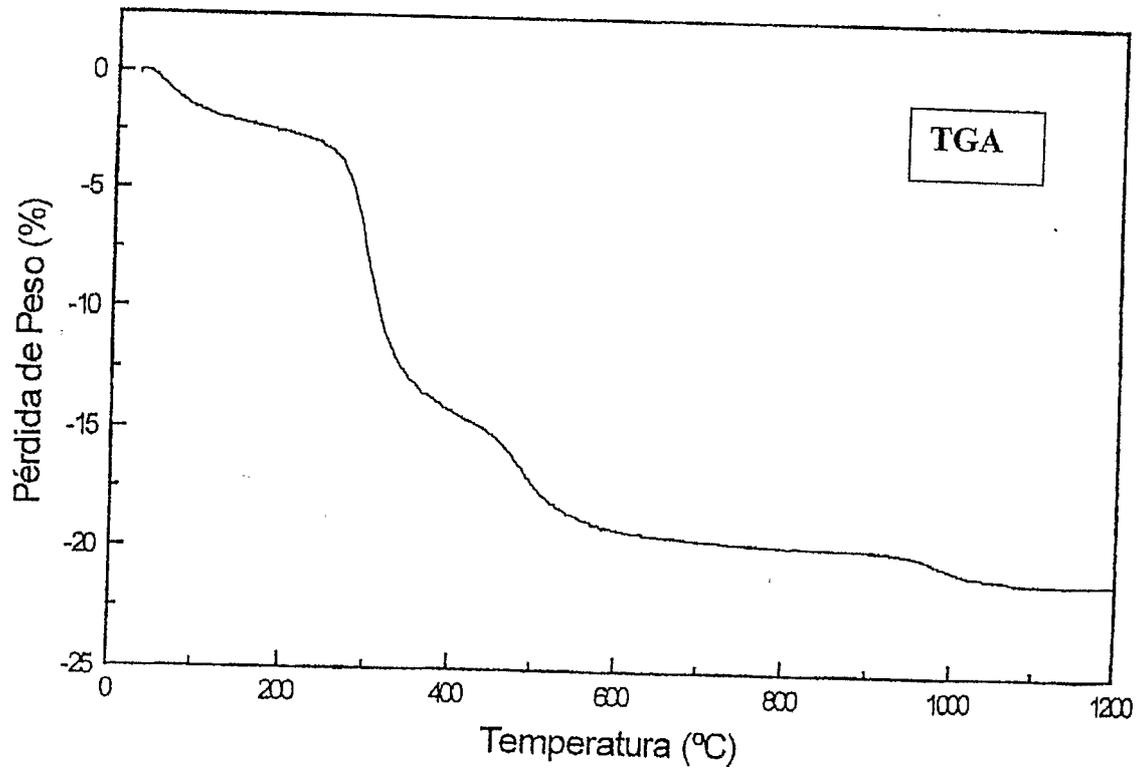
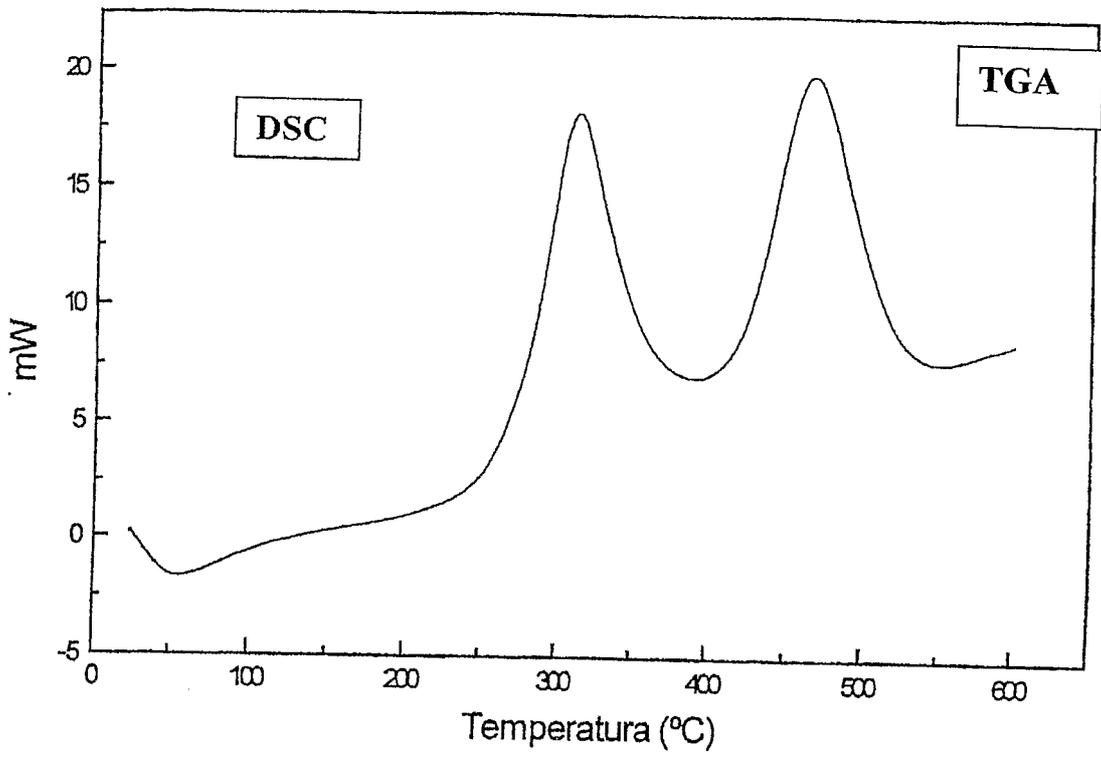
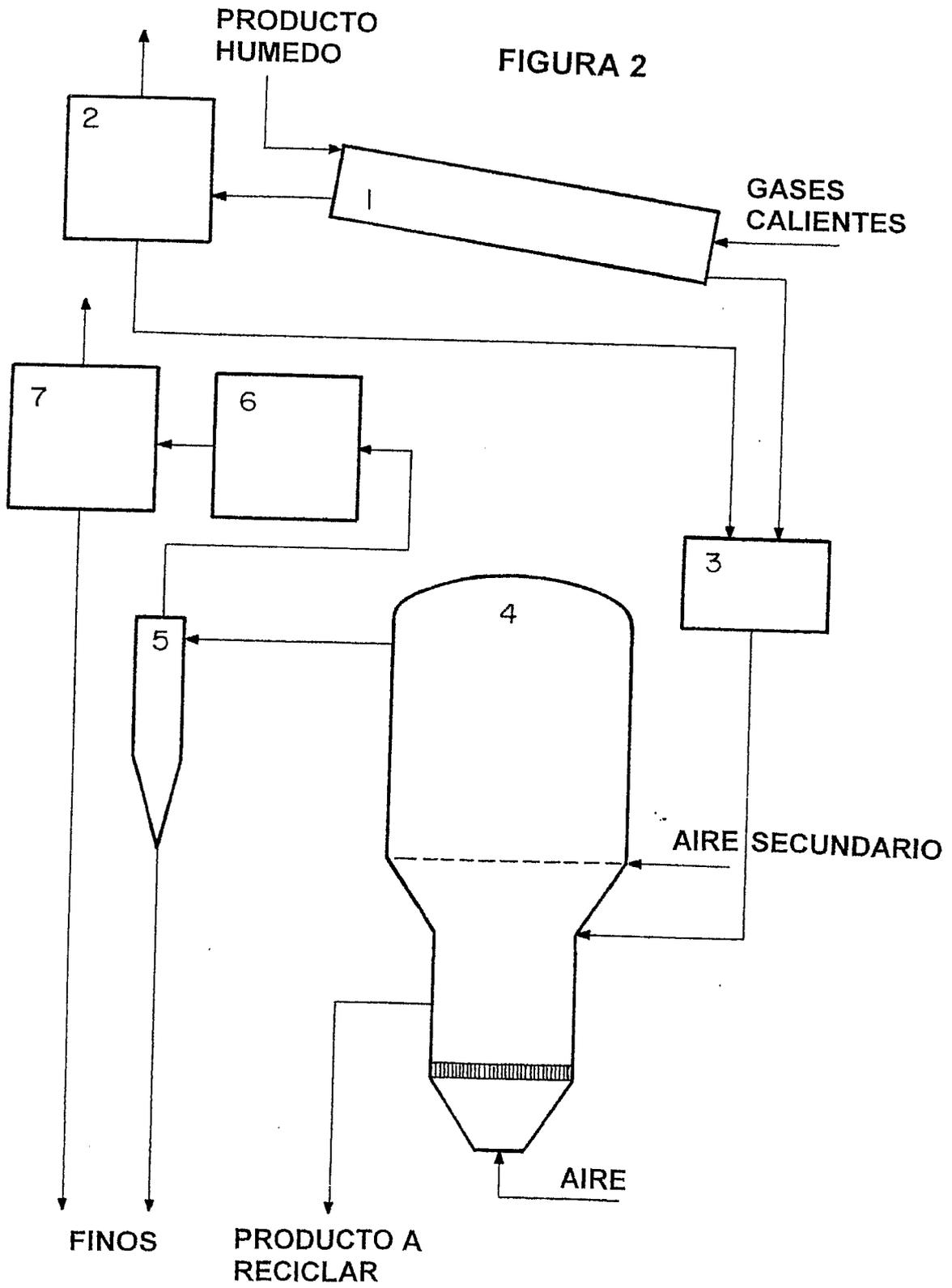


FIGURA 1

8
5
2
0
7
2



5
5
5
5
5
5
5

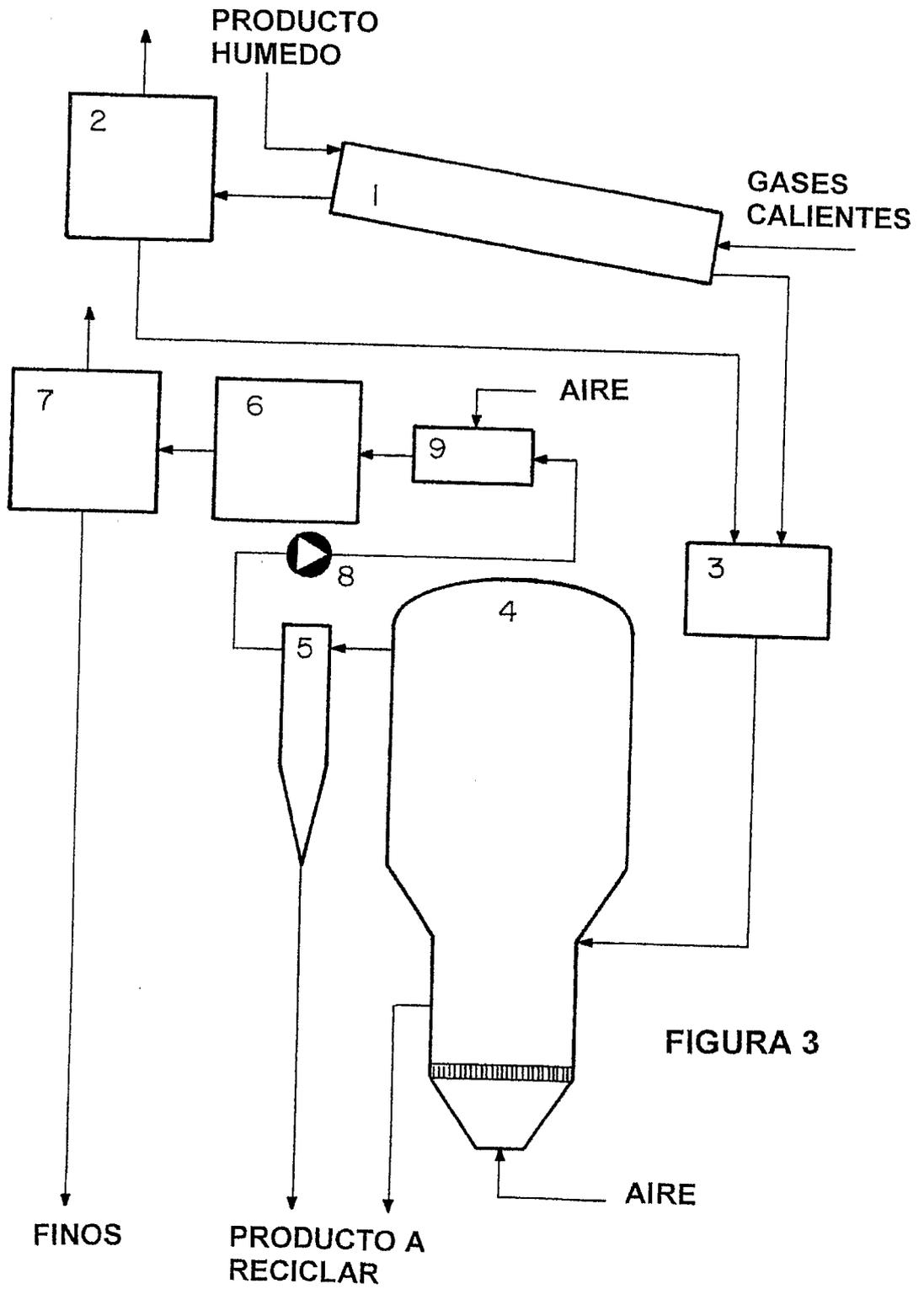


FIGURA 3

8
5
2
9
7
4
1

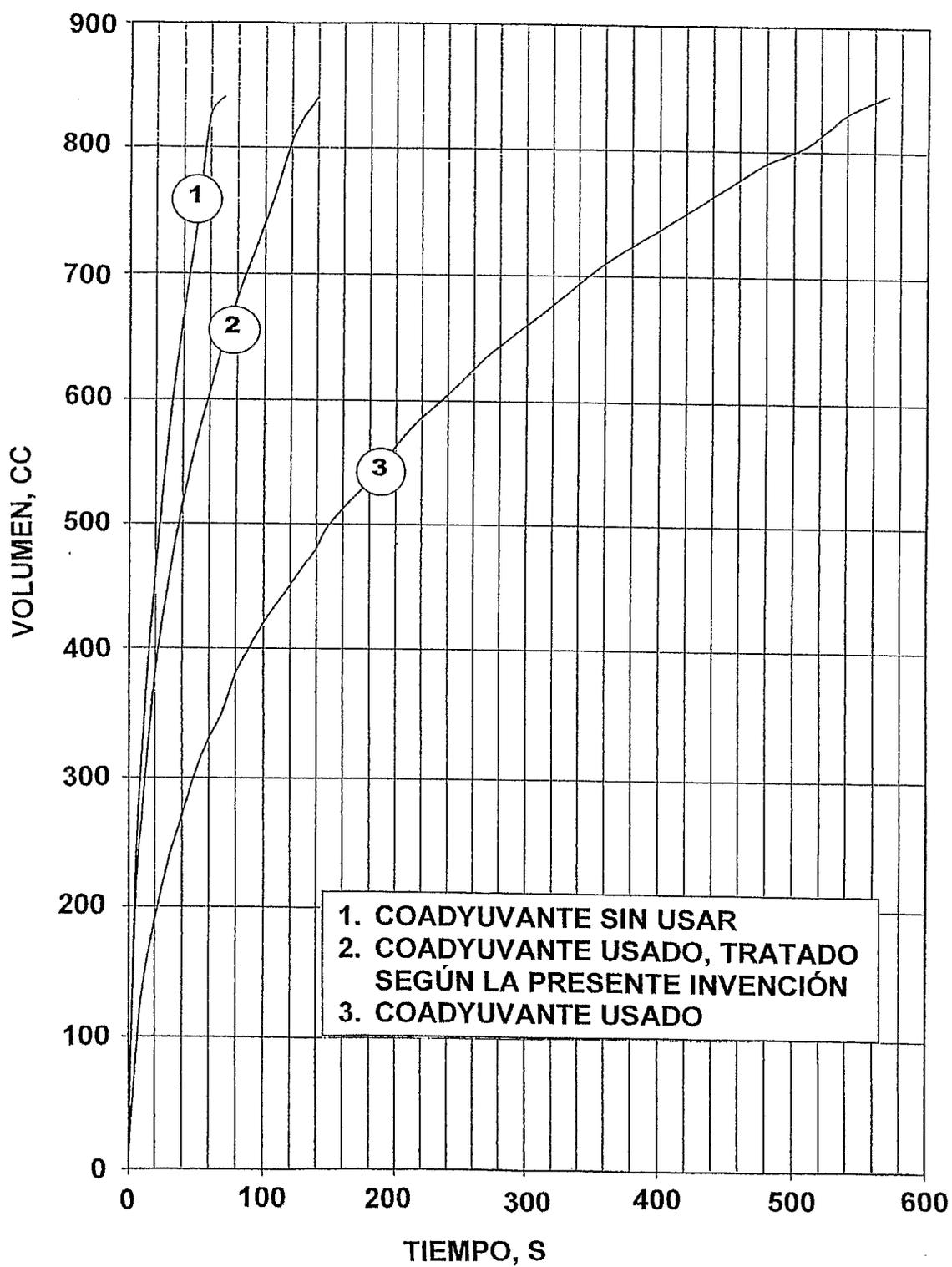


FIGURA 5

B
E
S
O
L
O
S
E
N
T
E

RESUMEN**PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE UN COADYUVANTE DE FILTRACION****PROCEDENTE DE LA EXTRACCION DE POLISACARIDOS**

5 Procedimiento de recuperación parcial de un coadyuvante de filtración en la fabricación, utilizado en los procesos de extracción de polisacáridos a partir de algas, que comprende, fundamentalmente, la siguiente secuencia de operaciones: secado del residuo para eliminar la mayor parte del agua; calentamiento del producto seco entre 500 y 600 °C, y combustión de los gases procedentes de la pirólisis de la materia orgánica. El calentamiento correspondiente del producto seco se realiza en un horno de lecho fluidizado (4), preferentemente a una temperatura próxima a los 600 °C, donde el aire empleando para la fluidización se utiliza para arrastrar los gases inflamables y destruir la materia orgánica residual. La combustión de los gases inflamables puede tener lugar en el mismo lecho fluidizado (4) mediante la introducción de una corriente de aire secundario, o a la salida del horno mediante un quemador, después de la separación en un ciclón (5) de la mayor parte del polvo arrastrado; en esta combustión se emplea un exceso suficiente de aire para conseguir la combustión completa de los gases a CO₂ y agua. El producto reciclado es el obtenido en el rebosadero del horno de lecho fluidizado (4) y también, cuando la combustión de los gases inflamables se realiza fuera del horno, el polvo recogido en el ciclón (5). Figura 2.