



No. 02-021258- -00009-0000

Fecha: 2008-02-26 12:18:22 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 608 MODIFICASOLICIT Folios: 12

**FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES
2000-10**

1

SOLICITUD DE:

☐

Corrección de error material

☒

Modificación a una Solicitud

2

SOLICITANTE

Nombre: **CORPORACION PARA EL DESARROLLO
DE LA BIOTECNOLOGIA, CORPORACION
BIOTEC**

Dirección: **SEDE CIAT KM 17 Recta Cali-Palmira**

Teléfono: **4450115/114** Fax:

E-Mail:

Domicilio: **Cali, Valle del Cauca**

IDENTIFICACION

C.C. ☐

NIT ☒

C.E. ☐

Otro ☐

Número **805.001.728-8**

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre: **MARIA VICTORIA HENAO HERNANDEZ**

Dirección: **Calle 23 Norte No. 3-33 Oficina 603**

Teléfono: **6 67 95 99** Fax: **6 6734 18**

E-Mail: **henaohernandez@telesat.com.co**

IDENTIFICACION

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número **29.808.404**

TP **22.057 C.S. J.**

4 Número de Expediente:

02.021258

5 Descripción de la corrección o modificación solicitada:

CORRECCION TITULO
CORRECCION DESCRIPCION
CORRECCION REIVINDICACIONES
CORRECCION RESUMEN, OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

6 Comprobante de Pago No.:

8629434

Fecha

20 de Febrero/2008

7 Anexos:

☐

Comprobante de pago de la tasa.

☐

Poderes, si fuere el caso.

☐

Certificado de existencia y representación legal, si fuere el caso.

8

NOMBRE: MARIA VICTORIA HENAO

FIRMA:

C.C. **29.808.404**

TP. **22.057**

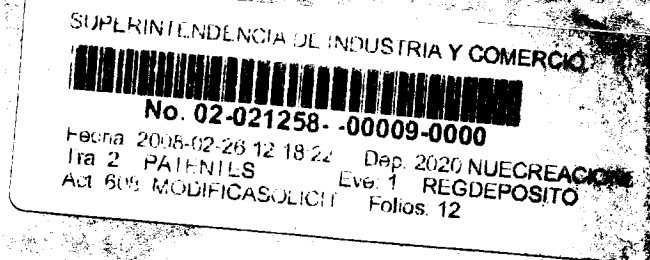
RESPONSABLE: _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MIT: 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 16,671
FECHA : FEBRERO 26 DE 2008



***** CONSIGNACION *****

DEPORITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGOS	FECHA PAGOS	VALOR PAGOS
DEPORITANTE	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	042754387	0429434	20/02/2008	103,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LEAS COMERCIALES	
		TOTAL :	103,000.00

SON: CIENTO TRES MIL PESOS

RESPONSABLE: _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

✓ 2 101

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Referencia: solicitud de patente 02-021.258

MARIA VICTORIA HENAO, identificada con C.C 29.808.404, y titular de la tarjeta profesional No. 22.057 del Consejo Superior de la Judicatura, obrando como apoderada de la Sociedad "Corporación para el Desarrollo de la Biotecnología, COPRORACIÓN BIOTEC, domiciliada en Cali, Valle del Cauca, Colombia, para la creación denominada **"BIOFILTRO EMPAQUETADO CON BAGAZO DE CAÑA PARA LA REMOCIÓN DE ÁCIDO SULFHÍDRICO EN CORRIENTE GASEOSA Y PROCESO QUE EMPLEA DICHO BIOFILTRO"**, me permito dar respuesta al oficio No. 15748, de conformidad con lo establecido en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comunidad Andina de Naciones, en los siguientes términos.

1. Me refiero al auto dictado por ese Despacho notificado por fijación en lista de 6 de Diciembre de 2007.
2. El señor Examinador objeta la claridad de la presente solicitud, con base en los siguientes argumentos:

CLARIDAD DE LA SOLICITUD

El señor Examinador establece que **"Así las cosas se concluye que el elemento verdaderamente novedoso del presente desarrollo (no divulgado en el estado del arte) y que es responsable de los resultados sorprendentes (alta remoción del contaminante a escala industrial, resistencia a condiciones de operación corrosivas, etc.) lo constituye el reactor o biofiltro empaquetado con bagazo de caña. Es por ello que debe ser el objeto central de reclamación en las reivindicaciones indicando sus características técnicas propias, por ejemplo, las divulgadas en la descripción, página 8, párrafo 3 (pH, densidad, porosidad, etc....) y sus parámetros de operación específicos (capacidad, T°, presión, etc..)"**.

Sobre este particular, atentamente me permito manifestar al señor Examinador que, atendiendo sus sugerencias y recomendaciones, se ha modificado levemente

que, atendiendo sus experiencias y recomendaciones, se ha modificado levemente sobre este particular, atentamente me permito manifestar al señor Examinador

2 3 100
102

el capítulo reivindicatorio para proteger en primera instancia el novedoso biofiltro empacado con bagazo de caña de azúcar; y en segunda instancia, el proceso para remoción de ácido sulfhídrico que emplea dicho biofiltro, el cuál se constituye como el elemento esencial y novedoso de la presente invención. De la misma manera, las reivindicaciones dependientes incluyen las condiciones y especificaciones técnicas que caracterizan aún más el biofiltro y el proceso reivindicados, tal y como lo recomienda el señor Examinador. De conformidad con esta modificación, me permito presentar nuevo resumen de la invención para reemplazar el presentado actualmente con el fin de proteger los dos objetos ahora reivindicados, para que de esta manera toda la solicitud sea consistente.

En conexión con la anterior modificación, atentamente me permito manifestar al señor examinador que se ha modificado levemente el título de la invención para que sea consistente con el texto de las reivindicaciones ahora modificadas. Por consiguiente, debidamente autorizado por mi Representado, el título se ha modificado para que quede como sigue:

**"BIOFILTRO EMPAQUETADO CON BAGAZO DE CAÑA PARA LA REMOCIÓN
DE ÁCIDO SULFHÍDRICO EN CORRIENTE GASEOSA Y PROCESO QUE
EMPLEA DICHO BIOFILTRO"**

En consecuencia, el Examinador puede notar que el texto de las reivindicaciones propuesto en el presente escrito atiende las sugerencias y recomendaciones propuestas en su concepto previo y el actual concepto No. 2393. Además, el examinador podrá notar que las nuevas reivindicaciones tienen claro sustento a través de todo el contexto de la descripción, particularmente de las páginas 8 a 10. Por consiguiente, atentamente le solicito se sirva aceptar el texto de las reivindicaciones, el resumen y el título propuesto mediante el presente escrito.

3. Adicionalmente, el Examinador establece que ***"La publicación adjuntada con la respuesta del 15 de febrero de 2007, tiene fecha cierta de publicación de mayo de 2004; 2 años más tarde que la presentación de la solicitud en estudio, consiste en una ampliación de la materia divulgada inicialmente, y por lo tanto no puede ser tenida en cuenta para el análisis sustancial de la presente solicitud."***

Sobre este particular, atentamente me permito manifestar al señor Examinador que la publicación presentada mediante el memorial de Febrero 15 de 2007, solamente constituye información tendiente a complementar el soporte del nivel inventivo de la presente invención, dado que corresponden a datos experimentales

inventivo de la presente invención, dado que corresponden a datos experimentales solamente constituye información tendiente a complementar el sobito del nivel que la publicación presentada mediante el memorial de febrero 15 de 2002. Sobre este particular, atentamente me permito manifestar al señor Examinador

presente solicitud". por lo tanto no puede ser tenida en cuenta para el análisis sustancial de la estudio, consiste en una ampliación de la materia divulgada inicialmente, y de mayo de 2004, 2 años más tarde que la presentación de la solicitud en con la respuesta del 15 de febrero de 2002, tiene fecha cierta de publicación

Adicionalmente, el Examinador establece que "la publicación adjuntada 3. En consecuencia, el Examinador puede notar que el texto de las reivindicaciones propuesto en el presente escrito atienda las sugerencias y recomendaciones propuestas en su concepto previo y el actual concepto No. 2393. Además, el Examinador podrá notar que las nuevas reivindicaciones tienen claro sustento a través de todo el contexto de la descripción, particularmente de las páginas 8 a 10. Por consiguiente, atentamente le solicito se sirva aceptar el texto de las reivindicaciones, el resumen y el título propuesto mediante el presente escrito.

EMPLA DICHO BIOFILTRO. DE ACIDO SULFIDRICO EN CORRIENTE GASEOSA Y PROCESO QUE BIOFILTRO EMPAQUETADO CON BAGAZO DE CAÑA PARA LA REMOCION

modificado para que quede como sigue. consiguiente debidamente autorizado por mi Representado, el título se ha que sea consistente con el texto de las reivindicaciones ahora modificadas. Por señor examinador que se ha modificado levemente el título de la invención para la conexión con la anterior modificación, atentamente me permito manifestar al

reivindicados, para que de esta manera toda la solicitud sea consistente. reemplazar el presentado actualmente con el fin de proteger los dos objetos ahora esta modificación, me permito presentar nuevo resumen de la invención para reivindicados, así y como lo recomienda el señor Examinador. De conformidad con modificaciones técnicas que caracterizan aún más el biofiltro y el proceso manera, las reivindicaciones dependientes incluyen las condiciones y como el elemento esencial y novedoso de la presente invención. De la misma para remoción de ácido sulfídrico que emplea dicho biofiltro, el cual se constituye empaquetado con bagazo de caña de azúcar, y en segunda instancia, el proceso al capítulo reivindicatorio para proteger en primera instancia el novedoso biofiltro

u 124
103

que sustentan las ventajas del biofiltro y el proceso reivindicados. Estos datos experimentales corresponden a resultados obtenidos en la remoción eficiente de ácido sulfhídrico. En ningún momento, el solicitante ha pretendido o señalado que dicha información sea incluida dentro del texto de la solicitud, como aparentemente lo entiende el Examinador. De hecho, de ser así, se habrían presentado nuevas hojas de la descripción en las que se hubieran incluido tal información.

Por consiguiente, atentamente solicito al señor Examinador se sirva aceptar la publicación presentada mediante el memorial de 15 de Febrero de 2007 solamente como información ilustrativa de las ventajas de la invención reivindicada, no como contenido adicional para la descripción.

ANÁLISIS DE PATENTABILIDAD

4. De otra parte, el Examinador establece que ***"considerando que la nueva reivindicación reclama un proceso para la remoción de H₂S, que comprende las mismas etapas de la reivindicación 1 original, estudiada en el concepto técnico 894 se encuentra que las objeciones de Nivel inventivo efectuadas en el concepto seguirán vigentes, mientras no se modifique el objeto reclamado. Por lo anterior se recomienda atender las sugerencias de modificación de las reivindicaciones ejecutadas en el numeral 3.1."***

Sobre este particular, me permito manifestar al señor Examinador que se han modificado las reivindicaciones, atendiendo sus recomendaciones del numeral 3.1. De esta manera, las reivindicaciones, como han sido modificadas, superan las objeciones de nivel inventivo vigentes.

Más aún, resulta completamente claro que los objetos reivindicados en las reivindicaciones ahora modificadas exhiben el nivel inventivo requerido con respecto a los tres documentos citados, esto es, CA2312557 (D1), JP02126917 (D2) y US5747331 (D3), o cualquier otro documento del estado de la técnica.

Sobre este particular, me permito resaltar al señor Examinador la urgente necesidad que existía para la remoción efectiva de los contaminantes en las corrientes gaseosas que incluyera el manejo de los sub-productos lixiviados, bajos costos de operación; y buena aplicación a nivel industrial. Es bien sabido que a nivel industrial las capacidades de remoción de estos contaminantes es muy baja (> 14 g/m³h¹), y la operación es complicada y costosa. En este orden de ideas, la presente invención constituye una solución alternativa para esta gran necesidad.

que sustentan las ventajas del dispositivo y el proceso reivindicados. Estos datos experimentales corresponden a resultados obtenidos en la remoción eficiente de ácido sulfúrico. En ningún momento, el solicitante ha pretendido o señalado que dicha información sea incluida dentro del texto de la solicitud, como aparentemente lo entiende el Examinador. De hecho, de ser así, se habrían presentado nuevas hojas de la descripción en las que se hubieran incluido tal información.

Por consiguiente, atentamente solicito al señor Examinador se sirva aceptar la publicación presentada mediante el memorial de 12 de febrero de 2007 solamente como información ilustrativa de las ventajas de la invención reivindicada, no como contenido adicional para la descripción.

ANÁLISIS DE PATENTABILIDAD

De otra parte, el Examinador establece que "considerando que la nueva reivindicación reclama un proceso para la remoción de H₂S, que comprende las mismas etapas de la reivindicación 1 original, estudiada en el concepto artículo 884 se encuentra que las objeciones de Nivel inventivo efectuadas en el concepto seguirán vigentes, mientras no se modifique el objeto reclamado. Por lo anterior se recomienda atender las sugerencias de modificación de las reivindicaciones efectuadas en el numeral 3.1."

Sobre este particular, me permito manifestar al señor Examinador que se han modificado las reivindicaciones, atendiendo sus recomendaciones del numeral 3.1. De esta manera, las reivindicaciones, como han sido modificadas, superan las objeciones de nivel inventivo vigentes.

Así, aun, resulta completamente claro que los objetos reivindicados en las reivindicaciones ahora modificadas exhiben el nivel inventivo requerido con respecto a los tres documentos citados, esto es, CA2312557 (D1), JP02126917 (D2) y US2574731 (D3), o cualquier otro documento del estado de la técnica.

Sobre este particular, me permito resaltar al señor Examinador la urgente necesidad que existe para la remoción efectiva de los contaminantes en las corrientes gaseosas que incluyen el manejo de los sub-productos flixividos, bajos costos de operación, y buena aplicación a nivel industrial. Es bien sabido que a nivel industrial las capacidades de remoción de estos contaminantes es muy baja (0.14 g/m³), y la operación es complicada y costosa. En este orden de ideas, la presente invención constituye una solución alternativa para esta gran necesidad.

Así las cosas, la presente invención proporciona un novedoso biofiltro y proceso para la remoción de ácido sulfhídrico y conversión microbiológica en una corriente gaseosa, a partir de un soporte fijo o empaque de bagazo de caña. De conformidad con estos objetos, la presente invención se constituye en una novedosa alternativa para remover componentes olorosos de azufre a bajos costos de operación, con mayor eficiencia y con un aparato simple y versátil que suple las necesidades del consumidor.

Y entonces, el nivel inventivo de la presente invención radica en el hecho de que no habría podido ser obvia o evidente para la persona versada en la materia, dado que ninguno de los documentos citados por el Examinador, ya sea solos o en combinación, podrían conducir a una persona versada en la materia de manera evidente al objeto de la presente invención. Y como bien lo reconoce el Examinador, los documentos citados no revelan un elemento técnico esencial de la presente invención, como lo es el biofiltro empacado con bagazo de caña de azúcar como soporte para el desarrollo del novedoso proceso de remoción del ácido sulfhídrico H₂S, y son estos elementos los que dispuestos de manera específica le proporcionan el nivel inventivo al proceso y aparato revelados en la presente invención, porque en virtud de estos elementos es posible la remoción efectiva de hasta un 99.9% del H₂S, lo cual no había sido posible hasta el momento en el estado de la técnica.

Adicionalmente, el señor Examinador puede revisar los resultados contenidos en la publicación allegada mediante el memorial de Febrero 15, la cuál se pone a su disposición solamente a manera ilustrativa para sustentar las ventajas y beneficios de la presente invención en la remoción efectiva de los componentes contaminantes que contienen azufre representadas por los datos experimentales llevados a cabo por los inventores¹. En este sentido, es claro que el proceso de la presente invención si constituye una verdadera alternativa porque con esta reducción efectiva de los componentes contaminantes, se reducen significativamente los costos y es posible el desarrollo del proceso a escala industrial.

En consecuencia, es claro que la presente invención, tal como han sido modificadas las reivindicaciones, es lo suficientemente clara, y cumple con el requisito de NIVEL INVENTIVO requerido sobre las enseñanzas de las referencias

¹ Chávez, Carlos H y colaboradores. "Biofiltración de Ácido Sulfhídrico (H₂S), utilizando bagazo de caña de azúcar y piedra pómez como material de soporte". INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD. Revista de Divulgación del Desarrollo Científico y Tecnológico. Facultad de Ingeniería- Universidad del valle. Vol. 5, No. 2, Mayo 2004, páginas 7 a 15.

Así las cosas, la presente invención proporciona un novedoso procedimiento y proceso para la remoción de ácido sulfúrico y conversión microbiológica en una corriente gaseosa, a partir de un soporte fijo o empaque de paquete de caña. De conformidad con estos objetos, la presente invención se constituye en una novedosa alternativa para remover componentes corrosivos de azútre a bajos costos de operación, con mayor eficiencia y con un aparato simple y versátil que cumple las necesidades del consumidor.

Y entonces, el nivel inventivo de la presente invención radica en el hecho de que no habría podido ser obvia o evidente para la persona versada en la materia, dado que ninguno de los documentos citados por el Examinador, ya sea solos o en combinación, podían conducir a una persona versada en la materia de manera evidente al objeto de la presente invención. Y como bien lo reconoce el Examinador, los documentos citados no revelan un elemento técnico esencial de la presente invención, como lo es el bidón empaquetado con paquete de caña de azúcar como soporte para el desarrollo del novedoso proceso de remoción del ácido sulfúrico H₂S, y son estos elementos los que distinguen de manera específica la proporción al nivel inventivo al proceso y aparato revelados en la presente invención, porque en virtud de estos elementos es posible la remoción efectiva de hasta un 99.9% del H₂S, lo cual no había sido posible hasta el momento en el estado de la técnica.

Adicionalmente, el señor Examinador puede revisar los resultados contenidos en la publicación allegada mediante el memorial de febrero 15, la cual se pone a su disposición solamente a manera ilustrativa para sustentar las ventajas y beneficios de la presente invención en la remoción efectiva de los componentes contaminantes que contienen azútre representadas por los datos experimentales llevados a cabo por los inventores. En este sentido, es claro que el proceso de la presente invención si constituye una verdadera alternativa porque con esta reducción efectiva de los componentes contaminantes, se reducen significativamente los costos y es posible el desarrollo del proceso a escala industrial.

En consecuencia, es claro que la presente invención, tal como han sido modificadas las reivindicaciones, es lo suficientemente clara y cumple con el requisito de NIVEL INVENTIVO respecto sobre las enseñanzas de las referencias.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la remoción del ácido sulfhídrico y conversión microbológica, en una corriente gaseosa, a partir de un soporte fijo o empaque de bagazo de caña que comprende:

- Inocular dicho bagazo antes de su disposición en el reactor con población microbiana activa,
- Proveer una aspersión de agua y/o nutrientes en suspensión al soporte inoculado,
- Mantener una temperatura de entre 15 y 30° C,
- Mantener una humedad del soporte de entre 50 y 75%,
- Controlar la variación del pH del soporte de 7 hasta llegar a 2,
- Oxidar biológicamente el ácido sulfhídrico desprendido del soporte por parte de un inóculo de población microbiana activa,
- Neutralizar material lixiviado del soporte.

2. Proceso según la reivindicación 1 en el cual la población microbiana inoculada previamente al soporte de bagazo para oxidar el ácido sulfhídrico, se selecciona de microorganismos provenientes de biosólidos aeróbicos, en un medio de cultivo suplementados con tiosulfato de sodio.

3. Proceso según las reivindicaciones 1 y 2 en el cual la población microbiana se inocular al bagazo en un 2% de su volumen dentro del reactor.

4. Proceso según la reivindicación 1 en donde la aspersión de agua y/o nutrientes en suspensión provee una humedad controlada entre un 50 y 75% y provee un arrastre del sulfato acumulado por la oxidación biológica del ácido sulfhídrico.

8
107

**BIOFILTRO EMPAQUETADO CON BAGAZO DE CAÑA PARA LA REMOCIÓN DE
ÁCIDO SULFHÍDRICO EN CORRIENTE GASEOSA Y PROCESO QUE EMPLEA DICHO
BIOFILTRO**

RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un novedoso biofiltro empaquetado con bagazo de caña para la remoción eficaz de ácido sulfhídrico en corriente gaseosa y el proceso que emplea dicho biofiltro para lograr dicho propósito. De esta manera, la presente invención proporciona una solución alternativa para la reconversión microbiológica y la eliminación de ácido sulfhídrico en una corriente gaseosa sobre un soporte de bagazo de caña inoculado previamente, y bajo parámetros de humedad, temperatura y recirculación de depósitos sulfatados, los cuales regenerarían el ácido sulfhídrico al ingresar en un efluente líquido para lo cual se prevén etapas de neutralización. Tanto el biofiltro como el procedimiento de la presente invención garantizan una remoción del ácido sulfhídrico en un 99%.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la remoción del ácido sulfhídrico y conversión microbiológica, en una corriente gaseosa, a partir de un soporte fijo o empaque de bagazo de caña que comprende:

- Inocular dicho bagazo antes de su disposición en el reactor con población microbiana activa,
- Proveer una aspersion de agua y/o nutrientes en suspensión al soporte inoculado,
- Mantener una temperatura de entre 15 y 30° C,
- Mantener una humedad del soporte de entre 50 y 75%,
- Controlar la variación del pH del soporte de 7 hasta llegar a 2,
- Oxidar biológicamente el ácido sulfhídrico desprendido del soporte por parte de un inculo de población microbiana activa,
- Neutralizar material lixiviado del soporte.

2. Proceso según la reivindicación 1 en el cual la población microbiana inoculada previamente al soporte de bagazo para oxidar el ácido sulfhídrico, se selecciona de microorganismos provenientes de biosólidos aeróbicos, en un medio de cultivo suplementados con tiosulfato de sodio.

3. Proceso según las reivindicaciones 1 y 2 en el cual la población microbiana se inocular al bagazo en un 2% de su volumen dentro del reactor.

4. Proceso según la reivindicación 1 en donde la aspersion de agua y/o nutrientes en suspensión provee una humedad controlada entre un 50 y 75% y provee un arrastre del sulfato acumulado por la oxidación biológica del ácido sulfhídrico.

5. Proceso según las reivindicaciones 1 y 4 en donde la humectación del soporte provee un arrastre del sulfato acumulado por la oxidación del ácido sulfhídrico, dicho sulfato en una concentración inferior a 30 mg/g de bagazo.
6. Proceso según la reivindicaciones 1, 4 y 5 en donde se libera agua de arrastre bajo la forma de un lixiviado con altos niveles de sulfato que debe ser neutralizado.
7. Proceso según las reivindicaciones 1, 5 y 6 en el cual la neutralización del lixiviado se hace a base de cal dentro de un agitador cuando el nivel de sulfato sobrepasa los 5 mg/litro de agua, durante 30 minutos.
8. Proceso según la reivindicación 7, en donde la relación de neutralización se debe mantener en razón de 3 g de cal por cada litro de lixiviado.
9. Proceso según las reivindicaciones 1 y 4 donde el sulfato acumulado es sulfato de calcio, al cabo de cuatro horas de reacción sobre un 95%.
10. proceso según las reivindicaciones 1 y 4 en donde los nutrientes de adición son del tipo N, P, K, Mg en escalas de entre 200 y 500 mg por litro para reactivar las poblaciones microbianas inoculadas al soporte.
11. Proceso según las reivindicaciones 1 a 6 en donde la adición del inóculo de la población microbiana en el soporte de bagazo permite remover hasta un 99.9% de ácido sulfhídrico por oxidación biológica.
12. Un aparato o disposición para el proceso a manera de un biofiltro que se caracteriza por comprender:
 - Una base recubierta con una capa de grava a manera de filtro,

United States Patent [19]

Berzaczy et al.

[11] Patent Number: 4,968,622

[45] Date of Patent: Nov. 6, 1990

[54] PROCEDURE FOR MICROBIOLOGICAL TRANSFORMATION OF SULPHUR CONTAINING HARMFUL COMPONENTS IN EXHAUST GASES

[75] Inventors: Ludwig Berzaczy, Vienna; Walter Etzenberger; Lothar Kloimstein, both of St. Pölten; Erwin Niedermayer; Alfred Schmidt, both of Vienna; Andreas Windsperger, Maria-Anzbach, all of Austria

[73] Assignees: Waagner-Biro Aktiengesellschaft; Glanzstoff Austria GesmbH, both of Austria

[21] Appl. No.: 258,489

[22] Filed: Oct. 17, 1988

[30] Foreign Application Priority Data

Oct. 19, 1987 [AT] Austria 2752/87

[51] Int. Cl.³ B01D 53/00; B01D 53/36

[52] U.S. Cl. 435/266

[58] Field of Search 435/266

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,200,581 5/1940 Pruss et al. 435/266
4,662,900 5/1987 Ottengraf 435/266
4,760,027 7/1988 Sablette 435/266

Primary Examiner—Sam Rosen
Attorney, Agent, or Firm—Steinberg & Raskin

[57] ABSTRACT

A biological conversion process is provided for degradation of sulfur-containing pollutants such as H₂S, CS₂, COS, and also organic sulfur compounds such as thio-alcohols, thio-ethers, and thiophenes in waste gas. A packed reactor is provided which has packing material covered with immobilized microorganisms of the family of Thiobacillaceae and which are continuously kept moist, so that metabolic products of the microorganisms are dissolved in the moisture and discharged continuously. A continuous concentration gradient for sulfate ions thereby results in the reactor or in the region of the microorganisms, these sulfate ions being neutralized in a second reactor by supplying lye (soda or potash lye) forming readily-soluble salts. These readily-soluble salts are transformed in a third reactor by addition of milk of lime into crystals (gypsum crystals) which are poorly-soluble in water and with formation of lye for the second reactor capable of being recirculated so that loss of chemicals (lye) is principally minimized. The poorly-soluble crystals from the third reactor can be discarded or utilized. The low sulfate supernatant is then conveyed to the main canal, through a biological clarification plant.

15 Claims, 1 Drawing Sheet

PROCEDURE FOR MICROBIOLOGICAL TRANSFORMATION OF SULPHUR CONTAINING HARMFUL COMPONENTS IN EXHAUST GASES

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to a process for microbiological conversion of sulfur-containing pollutants in waste gases, preferably H_2S , CS_2 and/or CO_2 , in addition to thiols, thio-ethers, and thiophenes, into dilute acids and the elimination thereof, especially from waste gases from cellulose fiber manufacture.

Disposal of air mixed with the above-noted pollutants as combustion air in steam generators, or use thereof as reaction medium in waste water clarification plants, are known. However, since the respective oxygen requirement constitutes a quantity-limiting criterion and, as in most cases, the unpurified air or waste gas to be disposed of occurs in much larger quantities, complete disposal of these malodorous waste gases of relatively low noxious gas concentration had been an unsolved problem.

Absorption methods for the separation of H_2S and CS_2 from viscous waste gases, are also known. Thus, H_2S can be absorbed on caustic-alkali, activated carbon impregnated with KI, while CS_2 may be absorbed on a fine-pored, activated carbon. The regeneration of this S-laden, activated carbon is accomplished with liquid H_2SO_4 , which is washed out with water; and CS_2 is desorbed with water vapor. In another method, carbon low in heavy metals is used for the oxidation of H_2S . H_2SO_4 formation in small amounts, is neutralized with NH_3 .

Both methods can perform the processing steps of H_2S -oxidation and CS_2 -absorption in one adsorber or, for higher concentrations, in two separate adsorbers. Combination processes are also in use which involve alkali scrubbing for removal of H_2S and activated carbon adsorption for removal of CS_2 .

However, these last-noted methods are unsuitable for the purification of large waste gas streams having low noxious gas concentration.

SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, it is an object of the present invention to improve over the above-noted prior art methods, and eliminate the disadvantages thereof.

It is also an object of the present invention to render the initially-noted noxious gas components harmless, even when present in low concentrations in waste gases. It is another object of the present invention to provide resulting compounds from the treatment of such noxious gaseous components which are either marketable or usable, or to at least neutralize or inactivate such resulting compounds to a great extent.

These and other objects are attained by the present invention which is directed to a process for microbiological conversion of sulfur-containing pollutants in waste gases and the elimination thereof, which comprises the steps of

passing the waste gas through a packed reactor, keeping packing within the packed reactor moist at all times and covering the packing with immobilized microorganisms of the family Thiobacillaceae,

neutralizing liquid dripping from the packing and which contains the pollutant which is thereby transformed into salt,

eliminating part of the thus-transformed salt from a system including the reactor,

replenishing liquid loss with clean water, and allowing the remainder of the liquid with the dissolved salt to remain in the system.

The pollutant so treated includes at least one of H_2S , CS_2 , CO_2 , thio-ethers, thio-ethers, thiophenes, with the waste gas resulting from synthetic fiber manufacture. The pollutant is converted to dilute acid by contacting the moist packing covered by the microorganisms in the reactor. The microorganisms are preferably Thiobacilli, thioacidobacteria, with the sulfur compounds of the pollutant being oxidized by the microorganisms.

Thus, the present invention is characterized by the waste gas being conducted through a packed reactor, the packing of which is kept moist at all times and is covered with immobilized microorganisms of the family Thiobacillaceae, preferably Thiobacilli thioacidobacteria, and the liquid dripping from the packing and containing the pollutants, preferably acid sulfur compounds, which have been oxidized by the microorganisms, is being neutralized. The thus-oxidized pollutants are transformed into salts which are eliminated in part, and the volume loss is replenished by clean water, while the remainder of the liquid with the dissolved salts remains in the system.

Different variations within the scope of the present invention are further described below. For example, the waste gas may be conducted in counter-current to the liquid wetting the packing material, such liquid consisting essentially of neutralized, self-containing, in particular sulfuric acid-containing liquid, and to which fresh water or purified waste water mixed with trace elements is added, so that the ion increase existing between inflowing and outflowing liquid is eliminated from the system. The liquid flowing out of the reactor is neutralized in a decanting tank, by addition of NaOH or KOH, and the ion excess is discharged.

By addition of $Ca(OH)_2$, sulfate ions are removed from the discharged solution, and the resulting Ca salts are eliminated, while the resulting lye-containing solution, in particular NaOH and/or KOH-containing solution, is recirculated into the decanting tank, with the solubility limits being maintained in the reactor zone thereof. The temperature in the overall process of the present invention is preferably maintained at about 15° to 30° C., preferably from about 20° to 25° C. The sulfur bacteria are preferably formed in a biological waste water purification plant, and are immobilized on material by available packing material before being used in the reactor.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The present invention will be explained in further detail below, with reference to embodiments thereof illustrated in the accompanying drawing, which is a schematic diagram of the overall process of the present invention herein.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

In manufacture of staple fiber, cellulosic cellulose get or endless yarn, a waste gas of about 50,000 to 700,000 l per ton of product occurs which contains, depending upon the processing stage, different concentrations

trations of H_2S , CS_2 and/or CO_2 (rich gas stream, lean gas stream). Rich gases can generally be made use of for economical recovery of sulfur components. Lean gases constitute, in any event, odor problems and contain preferably up to 3,000 ppm CS_2 , 1,000 ppm H_2S and/or CO_2 .

A part of this waste gas is purified in an experimental reactor of a diameter of 30 cm and a useful volume of 115 liters. This reactor is filled with packing covered with bacteria which originate from the sludge of the clarification plant and are essentially bacteria of the family Thiobacillaceae.

After an adaptation time of about one week, these bacteria were immobilized on packing material. The waste gas to be purified traverses the reactor from the bottom up, with water being pumped in counter-current thereto on the order of about 20 to 100 liters per hour to remove the metabolic products formed. This water is recycled, the pH being adjusted to a value of about 3 to 10 in continuous operation before entrance into the reactor.

During passage through the column, the pH rises by about 1 to 3 units, in the examples described further below. For removal of the metabolic products formed, about 1 liter of liquid per hour is eliminated from the circulation and replaced with fresh water. Any sulfur that is formed can be precipitated out of the effluent stream with lime water, with partial recovery of the alkaline solution used for neutralization. To satisfy the requirements of the organisms for trace elements and inorganic substances such as phosphorus and nitrogen, an appropriate nutrient solution or salts of trace elements are mixed into the fresh water as described in the following.

The conversion of the sulfur-containing components by the bacteria occurs according to the following equations:



The separation of H_2S and CS_2 is presented as a function of the gas quantity conveyed through, in the following tables.

Gas stream m ³ /h	Conc. waste gas Vppm	Conc. pure gas Vppm	Separation %
(1) Separation of H_2S			
10	20	not determinable	100
15	20	not determinable	100
20	20	not determinable	100
30	20	1	95
40	20	4	80
(2) Separation of CS_2			
10	30	not determinable	100
15	30	7	91
20	30	8	92
30	30	19	78
40	30	42	42

The metabolic products draining from the reactor are separated by addition of lye (sulfuric acid or potassium hydroxide), so that essentially soluble salts form, which are recycled. To prevent salt concentration in the cycle liquid, in conjunction with the ion increase in the reactor a corresponding quantity of salt solution is drawn from the

neutralization vessel and this liquid quantity is replaced with fresh water. Since soda and/or potash solution is relatively expensive, a portion thereof can be recovered by addition of lime water, in accordance, e.g., with the following equation:



The $CaSO_4$ precipitates or can be concentrated, while the supernatant is relatively low in sulfur and in this sense can be discharged via the biological clarification plant or returned for internal circulation. A processing diagram is illustrated in the accompanying figure.

In a chemical factory 1 for the production of staple fiber, cellulosic cellulose get or endless yarn, a sulfur-containing waste water occurs in addition to the waste gas, the waste water being purified biologically in a clarification plant 2. Unless used for internal cycles, the pure water is discharged into a main canal 3. In the biological clarification plant, sulfur bacteria form which are immobilized on commercial packing material. This waste water is charged into a reactor 4 and immediately mixed therein, for which there is a stirrer. Clean water with sulfur bacteria from the clarification plant 2 is naturally especially suitable.

The waste gas occurring in the factory 1 is introduced by means of 5 to the wetting liquid of the packing bottles in counter current to the liquid introduction and passes through the packed bed, with the bacteria binding the sulfur-containing parts of the waste gas and forming sulfuric acid as metabolic product which is dissolved by the dripping liquid and collects in a sump 6 of the reactor 4.

This acid-containing solution is mixed in an additional reactor 7 with lye, in particular with soda or potash solution, so that a salt form which is supplied to a third reactor 8 in which the soluble salts are transformed by addition of milk of lime into substantially insoluble crystals which, eliminated from the process, can be stored in a dump 9 or utilized.

The supernatant, low in sulfur, can be released via the biological clarification system into the main canal 3. The liquid occurring in the reactor 8 is principally dissolved soda or potash solution and is returned to the reactor 7 to avoid loss of chemicals. Separation of the two reactions 7 and 8 principally serves the purpose of achieving a concentration of the solution and also a separation of the bacteriological cycle from the gypsum cycle, so that crystal formation in reactor 7 is deliberately precluded.

The preceding description of the present invention is merely exemplary, and is not intended to limit the scope thereof in any way.

I claim:

1. Process for the microbiological conversion and removal of sulfur-containing pollutants from waste gas containing the same, comprising the steps of passing said waste gas containing sulfur-containing pollutants through a packed reactor packed with microorganisms of the family Thiobacillaceae immobilized on packing material, passing liquid through said packing material so as to maintain the same in moist condition, said microorganisms converting said sulfur-containing pollutants to sulfate acid which with said liquid drips from the packing.

Biofiltration of volatile ethanol using sugar cane bagasse inoculated with *Candida utilis*

P. Christen^{a,*}, F. Domenech^b, G. Michelena^b,
R. Auria^{c,d}, S. Revah^d

^a Laboratoire de Microbiologie IRD, IFR-BAIM, Université de Provence et de la Méditerranée, ESIL, Case 925, 163 Avenue de Luminy, 13288 Marseille cedex 9, France

^b Department of Bioengineering, Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), AP 4026, CP 11000, La Habana, Cuba

^c IRD México, Cicerón 609, Colonia Los Morales, CP 11530, México DF, México

^d Department of Chemical Engineering, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, AP 55-534, CP 09340, México DF, México

Received 30 August 2000; accepted 1 August 2001

Abstract

Candida utilis (*C. utilis*) growing on sugar cane bagasse complemented with a mineral salt solution was studied for gaseous ethanol removal in a biofilter. Ethanol loads from 93.7 to 511.9 g/h m³ were used, by varying both inlet ethanol concentration (9.72 to 52.4 g/m³) and air flow rate (1.59 × 10⁻³ to 2.86 × 10⁻³ m³/h). At a loading rate of 93.7 g/h m³, a steady-state was maintained for 300 h. Ethanol removal was complete, and 76.3% of the carbon consumed was found in carbon dioxide. At an higher aeration rate (ethanol load = 153.8 g/h m³), the biofilter displayed an average removal efficiency (RE) of 70%, and an elimination capacity (EC) of 107.7 g/h m³. Only 64.4% of the carbon consumed was used for CO₂ production. Acetaldehyde and ethyl acetate in the outlet gas attained 7.86 and 20.4% in terms of carbon balance, respectively. In both cases, the transient phase was less than one day. At a high inlet ethanol concentration (52.4 g/m³), no steady-state was observed and the process stopped during the third day. In the three cases, final biomass was poor, ranging from 10.5 to 14.8 mg/g dm. Final pH 4.0–4.6, indicated that acidifying non-volatile metabolites, such as acetate, accumulated in the reactor. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Biofiltration; *Candida utilis*; Ethanol; Mass balance; Sugar cane bagasse

* Corresponding author. Tel.: +33-4-91-82-85-81; fax: +33-4-91-82-85-70.
E-mail address: christen@esil.univ-mrs.fr (P. Christen).

1. Introduction

Emissions of volatile organic compounds (VOCs) have become subject to strict regulations, and processes using microorganisms have been largely studied in the past few years to control these emissions [1–3]. Among the most common VOCs, ethanol is considered as a relatively toxic pollutant, principally originating from bakeries, distilleries, and foundries [4,5]. Most studies about ethanol biotreatment used bacteria consortia from activated sludge [6], sewage treatment plant [7], VOC treating biotrickling filter [8], or soil from petroleum refinery [9]. As an example of industrial achievement, an ethanol biofilter constituted with sewage sludge compost and pine bark was reported to eliminate 80–90% of total VOCs (mostly ethanol) emitted by a foundry plant at an inlet concentration up to 3 g/m³ [10].

The selection of the support is an important step for high efficient biofiltration. The packing material must have the following properties: optimal microbial environment, high specific surface area, structural integrity, high moisture retention, and high porosity [11]. Packing materials used for biofiltration include polystyrene particles [5,7], peat [8,12,13], compost [9], granular activated carbon [14], or porous inorganic matrix [13], sometimes coated with activated carbon [15]. However, these supports pose the problem of their disposal after utilization. An alternative lies in the use of agro-industrial by-products such as cassava bagasse or sugar cane bagasse. Waste biotechnological valorization has been demonstrated [16,17]. Among the numerous microorganisms able to grow on these natural supports [18], *Candida utilis* (*C. utilis*), a yeast with a high protein content, is also able, in liquid culture, to assimilate ethanol as sole carbon source [19]. From a previous screening, a *C. utilis* strain from the ICIDCA collection was selected in liquid medium for its best ethanol elimination rate [20,21]. Besides, the growth of *C. utilis* on sugar cane bagasse complemented with glucose, in small-packed bed reactors, has been characterized previously [22].

The purpose of this work was to study ethanol biofiltration at high loads in a packed bed reactor filled with sugar cane bagasse, inoculated with a pure culture of *C. utilis*. Special interest has been given to ethanol elimination capacity (EC), carbon dioxide production and volatile intermediate generation. It also considers carbon and nitrogen balances, and biomass build up.

2. Material and methods

2.1. Microorganism

C. utilis L/375-1 from the collection of ICIDCA (Cuba) was maintained on Potato Dextrose Agar (PDA) slants for 48 h at 30°C and then stored at 4°C. The inoculum was prepared in a 150 ml Erlenmeyer flask containing 50 ml of a solution of glucose (20 g/l) and malt extract (20 g/l) with shaking at 200 rpm at 30°C during 14 h.

2.2. Support preparation

Sugar cane bagasse, a by-product of the sugar industry, was used as support. It was sieved through 0.4–0.8 cm screens, washed with distilled water, dried at 80°C for 24 h, and sterilized at 15 psi for 15 min.

accomplished, for example, by any appendage to the release strip 46' which enables it to be grasped near the longitudinal centerline 34 of the sanitary napkin 20. For example, the release strip 46' may be T-shaped in cross section having a tab which the user may grasp, or the release strip 46' may be looped upon itself to provide a double thickness of material which is not joined near the longitudinal centerline 34, and only joined near the lateral edges of the release strip 46'.

Referring to Figure 3, one nonlimiting variation of the aforementioned invention is a sanitary napkin 20 having a unitary H-shaped unitary release strip 46''. This release strip 46'' is preferably generally symmetric about the longitudinal centerline 34, and the lateral centerline of the sanitary napkin 20. The H-shaped release strip 46'' has two substantially longitudinally oriented legs 46a'' joined by a crossbar 46b''. The crossbar 46b'', as described relative to Figure 2, bridges and is longitudinally bounded by the flaps 28 and covers the adhesive patches 40 joined to the outwardly oriented face of the flaps 28 generally coextensive of the backsheet 24. Either the crossbar 46b'' or the legs 46a'' may wrap the longitudinal side margins 30 of the sanitary napkin 20.

As illustrated by Figure 4, this arrangement allows the legs 46a'' of the release strip 46'' to overlay the outwardly oriented face of the backsheet 24 and cover the adhesive strips 42 joined to the central portion of the backsheet 24. In this manner, a unitary release strip 46'' performs the functions of maintaining the flaps 28 in the topsheet facing relation, covering the adhesive patches 40 of the flaps 28, and covering the adhesive patches 42 of the central portion of the backsheet 24.

To install the sanitary napkin 20, the wearer merely unwraps the legs 46a'' of the release strip 46'', exposing the backsheet 42 and the adhesive thereon. The wearer may then attach the central portion of the sanitary napkin 20 to the crotch of her undergarment, then detach the crossbar 46b'' so that the flaps 28

[9] or toluene [24]. K_{EtOH} is defined as follows:

$$K_{\text{EtOH}} = \frac{C_{\text{w+s}}}{C_{\text{air}}}$$

where $C_{\text{w+s}}$ is the ethanol concentration in the solid/water phase (g/m^3); C_{air} the ethanol concentration in the air phase (g/m^3). C_{air} was measured by gas chromatography and $C_{\text{w+s}}$ was calculated from mass balance.

3. Results

3.1. Partition coefficient study

For water + bagasse:

$$K_{\text{EtOH}} = 1599 \quad (R^2 = 0.990)$$

For water, and according to the Henry's law:

$$K_{\text{EtOH}} = 1224 \quad (\text{at } 30^\circ\text{C and atmospheric pressure})$$

A good correlation was found between ethanol concentration in the air phase and in the solid/water phase (Fig. 2). The value obtained for the partition coefficient ($K_{\text{EtOH}} = 1599$) allowed to calculate ethanol concentration in the solid/water phase in further experiments. This value was lower than those obtained by Hodge and Devimny [9] for compost (4480) and activated carbon (9090) [9], probably because of a lower physical adsorption of ethanol on sugar cane bagasse than on compost or activated carbon. However, K_{EtOH} for the water/bagasse was higher than the value calculated for water.

3.2. Influence of inlet ethanol concentration

Results arise from runs 1 and 2 (Table 1), where the inlet ethanol concentration was 9.72 and 52.4 g/m^3 , which corresponds to concentrations of 15.5 and 73.4 g/l in the solid/water phase respectively, according to the ethanol partitioning study.

In run 1, high initial RE was related to the absorption of ethanol. This physical elimination was coupled with a low CO_2 production, which increased after a lag phase of about 8 h. Steady conditions (constants RE and CO_2 production) were attained after one day. They were maintained for 300 h and 100% of the ethanol fed was removed. After this period, ethanol appeared in the outlet stream, indicating a loss in the biological activity of the reactor. Similarly, CO_2 production increased continuously up to 150 g/h m^3 , and then decreased drastically after 250 h (Fig. 3a).

During the first 20 h, production of acetaldehyde and ethyl acetate was high, reaching 1.14 and 8.65 g/m^3 in the outlet stream, respectively (Fig. 3b). These two compounds derive from incomplete ethanol oxidation and are toxic to the yeast, particularly acetaldehyde, reported to be inhibitory at 0.3 g/l in liquid culture [25]. As reported previously [20], when ethanol is not used for biomass production, it can be oxidized into acetaldehyde, then into acetic acid,

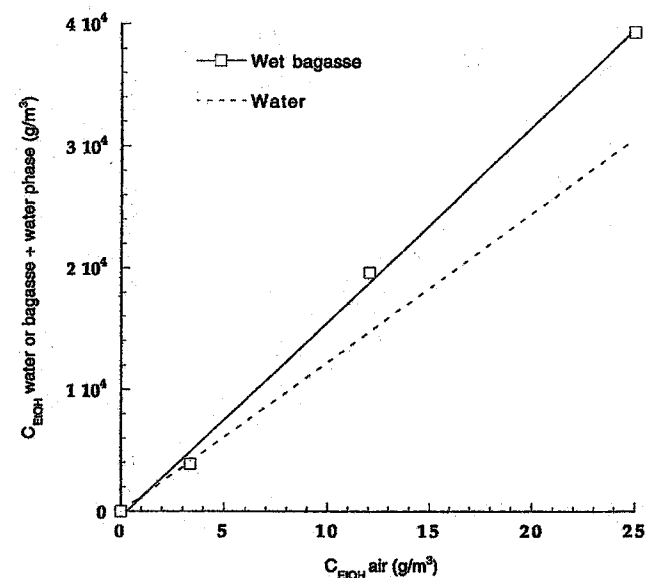


Fig. 2. Ethanol partitioning for water (theoretical value calculated from Henry's law) and wet bagasse saturated with 63% of water (experimental values).

which in turn can be esterified into ethyl acetate. This sequence and the high volatility of acetaldehyde, and at a lesser level that of ethyl acetate, explained why acetaldehyde appeared first in the outlet stream followed by ethyl acetate. These observations correspond to the transient phase during which the yeast becomes adapted to ethanol. Then, for the following 80 h, acetaldehyde and ethyl acetate were not found in the outlet stream, indicating an efficient functioning of the biofilter. The release of these two compounds at low levels corresponded to a decrease in RE and CO_2 production [15].

Results from run 1 demonstrated that a system consisting in a pure culture of *C. utilis* grown on sugar cane bagasse was adequate for ethanol biodegradation at a load of 93.7 g/h m^3 .

In run 2, when the system was fed with an inlet ethanol concentration of 52.4 g/m^3 , corresponding to a load of 511.9 g/h m^3 , the steady-state was not attained. During the first 30 h, no ethanol was detected in the outlet gas and CO_2 production was very high (close to 300 g/h m^3). Simultaneously, acetaldehyde and ethyl acetate appeared in the outlet gas at concentrations of 5.17 and 0.6 g/m^3 , respectively. Their concentration, after a short decrease, increased again after 20 h, just when CO_2 concentration began to decrease indicating that

14
115

3,824,107
MORTAR COMPOSITIONS CONTAINING MIXTURES OF HYDROXYALKYL CELLULOSES
David S. Welant, Moorestown, N.J., assignor to AA Quality Construction Material, Inc., Moorestown, N.J.
No Drawing. Filed Jan. 28, 1972, Ser. No. 221,772
Int. Cl. C04b 7/02
U.S. Cl. 106—93 8 Claims

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

Improved aqueous mortar compositions contain a minor amount of a mixture of (1) hydroxypropyl cellulose and (2) hydroxymethyl cellulose or hydroxyethyl cellulose or mixtures thereof. Compositions in accordance with the present invention can be formulated to effect quick solution and produce a stable viscosity through time and temperature conditions of use.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

The present invention relates to hydraulic cement mortar compositions particularly adapted for use in grouting and setting tile. Other uses would be for stucco, plaster, dry adhesives, cement patch compounds, drilling muds, and the like.

DESCRIPTION OF THE PRIOR ART

Conventional cement mortars, containing Portland cement, sand and water added in an amount to obtain the necessary workability and to effect gel formulation during curing have good bonding properties, non-flammability, resistance to attack by rodents, insects, and fungi, and other desirable properties. They also have the known disadvantage, however, that for tile setting purposes relatively thick layers are required with consequent excessive labor entailed in mixing, placing, and troweling to produce such thick layers.

The addition of from .25% to 2.2% of methyl cellulose for the purpose of forming a mixture which can be applied in a relatively thin layer has been suggested in U.S. Pat. 2,820,713. Hydroxyethyl cellulose in concentrations of from .6% to 2.0% as suggested in U.S. Pat. 3,243,307 has been used because it has better water retentive properties than mortars containing methyl cellulose. U.S. Pat. 3,030,258 discloses Portland cement, methyl cellulose, and polyvinyl alcohol. U.S. Pat. 3,486,960 discloses hydraulic cement and dextrine. All are classed as water retentive additives.

Disadvantages of the above examples of water-retentive additives of the prior art include one or more of the following:

- (1) The high cost of the additive.
- (2) Difficulties encountered in the control of retentivity due to very poor solubility rates.
- (3) Problems experienced in the control of the physical characteristics of the mortar due to varying solubility of the additive over the period of use.
- (4) Changes in viscosity of the mortar due to temperature variations at time of use which also cause working difficulties in the mortar.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to dry mortar-forming compositions containing a minor amount of a mixture of (1) hydroxypropyl cellulose and (2) a compound selected from the group consisting of hydroxymethyl cellulose and hydroxyethyl cellulose. The compositions contain a major

proportion of hydraulic cement or a mixture of hydraulic cement and sand.

It is a principal object of the present invention to provide water retentive agents for hydraulic cement which are lower in cost and produce an instantly usable thixotropic mortar which is effected to a lesser degree by temperature.

Other objects and advantages of the present invention will be apparent from the following description thereof.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Hydroxypropyl cellulose, hydroxymethyl cellulose, and hydroxyethyl cellulose in viscosities ranging from 4,000 to 40,000 cps. are used in this invention. Viscosity values given in this specification, refer to the viscosities of 2% by weight solutions in water at 25° C.

The amount of hydraulic cement in the mortar forming composition may be as high as 99.9% and the amount of the hydroxyalkyl cellulose blend from about 0.1 up to about 2.0% in the case of mortars containing sand and other constituents. Sand, if used, should be present in the amount of from one to three volumes of sand per volume of hydraulic cement. For setting porous tiles, a mixture containing equal volumes of hydraulic cement and sand up to one volume of hydraulic cement per 1½ volumes of sand produce a mortar which is entirely satisfactory.

The preferred dry mortar compositions contain finely divided inorganic fibers such as, for example, mineral wool, glass fibers, and the like in amount of from 1% to 2%. The incorporation of the inorganic fibers improves the thixotropic properties of the mortar, i.e., with the use of inorganic fibers to bond ceramic tile on a vertical wall, the tile will not tend to slip down the wall during the setting of the mortar.

The constituents are mixed dry in any suitable mixing equipment which will give a uniform and homogenous mixture, desirably at room temperatures. Usual additives may be incorporated in the mixture. For example, polyvinyl alcohol in small amount, usually about 0.1% to 2%, based on the weight of the hydraulic cement, can be added to increase adhesion and bond strength, reduce shrinkage, and attain better workability. Small amounts of perfume desirably carried on suitable inert carrier, with or without alcohol to disperse the perfume may be added for esthetic reasons.

Thus, the novel thin-set hydraulic cement dry mixtures of this invention consist of about 24% to 99.9% hydraulic cement; from 0.1% to 2.0% of the hydroxyalkyl cellulose blend; from 0 to 75% sand; from 0 to 2% inorganic fiber, and, if desired, small amounts of other conventional additives, for example, perfume, glycerine, polyvinyl alcohol, melamine resins, etc. The proportion of one of the hydroxyalkyl celluloses to the other will normally be in the range of 1:5 to 5:1.

The following examples are given to illustrate thin-set dry mixes embodying this invention. It is to be understood, however, that the invention is not limited to these examples.

Example 1

	Percent
Hydroxypropyl cellulose, type HW viscosity at 2%, 30,000 cps.	.20
Hydroxyethyl cellulose viscosity at 2%, 15,000 cps.	.40
Hydraulic cement	98.2
Inorganic fiber	1.2
Total	100

W00301877

Table 1
Feeding conditions used for the three independent runs

Experimental conditions	Run 1	Run 2	Run 3
Aeration flow rate (m ³ /h)	1.59×10^{-3}	1.61×10^{-3}	2.86×10^{-3}
Inlet ethanol concentration (g/m ³)	9.72	52.4	8.87
Ethanol load (g/h m ³ reactor)	93.7	511.5	153.8

2.3. Experimental conditions

Sugar cane bagasse was mixed with the inoculum and a mineral salt solution, described by Thomas and Dawson [23], with the following concentrations in the water phase: (NH₄)₂SO₄, 2.5 g/l; KH₂PO₄, 2.5 g/l; MgSO₄, 0.24 g/l; CaCl₂·2H₂O, 58.8 mg/l; FeCl₃·6H₂O, 27.0 mg/l; ZnSO₄·7H₂O, 25 mg/l; MnCl₂·4H₂O, 4 mg/l; CuSO₄·5H₂O, 2.5 mg/l; NaMoO₄·2H₂O, 0.4 mg/l; CoCl₂·6H₂O, 0.4 mg/l; H₃BO₃, 1.5 mg/l; KI, 0.3 mg/l. The reactor was packed with 40.5 g of the mixture. Initial conditions were: pH adjusted to 6 with NaOH (0.5 M), temperature: 30 °C; moisture content: 63% (w/w); inoculum size: 1×10^7 cells per gram of dm, wet packing density: 0.25 g/ml. Aeration rate and inlet ethanol concentration were as reported in Table 1.

2.4. Experimental set-up

The bioreactor consisted in a glass module (diameter: 4 cm; length: 13.1 cm; total working volume: 0.165 l) equipped with a double jacket in order to control the temperature within the reactor (Fig. 1). Filtered air flow was splitted between a water column to pre-humidify it and an ethanol column to load the air with ethanol vapors (Fig. 1). Air flow in the ethanol column was adjusted to obtain the ethanol concentration required, and air flow in the water column was adjusted to obtain the total air flow desired. Both air flows were mixed before entering the biofilter.

2.5. Analytical methods

Cell number was determined by dispersing the samples (1 g in 25 ml) in an NaCl (9 g/l) solution and counting in a Neubauer chamber. The count was then transformed in biomass dry weight on the basis of 10^7 cells = 0.158 mg, obtained from a previous experiment. The pH was determined by mixing 1 g of sample with 25 ml of distilled water and homogenizing for 5 min. Water content of the medium was obtained by drying the sample in an oven at 105 °C during 24 h.

CO₂ and O₂ were simultaneously evaluated in the effluent gas with a gas chromatograph (Gow Mac, USA) equipped with a thermal conductivity detector and a concentric column CTR1 (Alltech, USA). The production rate of CO₂ was then expressed as g/h m³. The respiratory quotient (RQ) is defined as the ratio between CO₂ produced and O₂ consumed (mol/mol). The CO₂ yield coefficient is defined as the ratio between CO₂ produced and ethanol consumed (g/g).

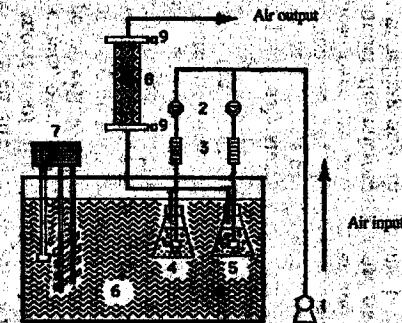


Fig. 1. Experimental set-up.
1. Air supply, 2. Needle valves, 3. Flowmeters, 4. Humidifier (water), 5. Fuel reservoir (ethanol), 6. Water bath, 7. Temperature controller, 8. Packed bed reactor, 9. Inlet and outlet sampling ports

Acetaldehyde, ethyl acetate, and ethanol were measured by gas chromatography using a Hewlett-Packard 5890 apparatus equipped with a flame ionization detector and an HP-1 Megabore column (length, 5 m; i.d., 0.53 mm). Acetaldehyde and ethyl acetate production rates were expressed as g/h m³ in order to compare the results for each run. RE and EC were defined as follows:

$$RE = 100 \times \frac{C_i - C_o}{C_i} \text{ and } EC = \frac{F}{V} \times (C_i - C_o)$$

where RE is the removal efficiency (%); EC the elimination capacity (g/h m³); C_i the inlet ethanol concentration (g/m³); C_o the outlet ethanol concentration (g/m³); F the aeration flow rate (m³/h); V the bioreactor volume (m³).

2.6. Partition coefficient study

The bioreactor was treated as a two-phase system where ethanol concentration in the gaseous phase was controlled by dispersion and transfer to the solid/water phase. It was assumed to occur instantaneously, establishing a constant concentration ratio between the solid/water phase and the air (partition coefficient). In the solid/water phase, ethanol concentration increased by transfer from the air phase and decreased by biodegradation.

The partition coefficient (K_{BOH}) was determined in abiotic conditions, in 100 ml flasks with septum-covered caps containing 2 g of wet bagasse, as described previously for ethanol

118
116

3

Example 2

	Percent	
Hydroxymethyl cellulose viscosity at 2%, 15,000 cps.	.20	
Hydroxypropyl cellulose viscosity at 2%, 30,000 cps.	.40	5
Polyvinyl alcohol	1.2	
Hydraulic cement	48.0	
Sand	50.0	
Inorganic fiber	.19	10
Antifoam	.01	
Total	100	

Example 3

	Percent	
Hydroxypropyl cellulose, type HW viscosity at 2%, 30,000 cps.	.10	15
Hydroxyethyl cellulose viscosity at 2%, 15,000 cps.	.50	
Hydraulic cement	98.2	20
Inorganic fiber	1.2	
Total	100	

The above compositions of the present invention were compared with the following additional experimental compositions. 25

Example 4

	Percent	
Hydroxypropyl cellulose, type HW viscosity at 2%, 30,000 cps.	.60	30
Hydraulic cement	98.2	
Inorganic fiber	1.2	
Total	100	35

Experiment 5

	Percent	
Hydroxymethyl cellulose viscosity at 2%, 15,000 cps.	.60	40
Hydraulic cement	98.2	
Inorganic fiber	1.2	
Total	100	45

In the above examples and experiments, the constituents are mixed dry and the dry mixture is mixed with water in amounts to produce a mortar which will remain on a hawk (a plaster's tool). Approximately 1½ gallons of water are mixed with 25 pounds of the dry mixture. A high strength thin-set mortar results.

The mortars of this invention have the advantage, among others, over mortars heretofore known containing one type of cellulose in that the two types produce a thixotropic agent with increased solubility rate and reduced viscosity change with temperature.

The improved solubility rate is demonstrated by the following test for water retentivity. Water retentivity values were obtained on Portland containing various amounts of the thixotropic agents described hereinabove. The property was measured by placing a ¼" layer of the mix previously slurried with the specified amount of water on the porous side of a quartered 4¼" x 4¼" commercial standard 181 glazed wall tile. A thin glass slide was placed over the mortar layer and the assembly positioned under the microscope lens. As the water left the mortar travelling onto the porous bisque of the tile, the mortar layer contracted thereby causing the slide to be displaced downward. This displacement could be accurately measured with a microscope and plotted against the square root of time. Normal procedure is to mix the mortar and let stand for 15 to 20 minutes to allow for solubility of the thixotropic agent. In these tests a pre-mix of three minutes was used to demonstrate the increased solubility rate. The slope of the straight line 75

4

divided into 1,000 yielded the retentivity values listed in Table 1.

TABLE 1

	Water requirement, percent	Retentivity
Example:		
#1	28	35
#2	28	30
#3	28	28
#4	28	20
Experiment #5	28	5

The extremely poor water retentivity of Experiment #5 demonstrates the poor rate of solubility of methocel cement systems and the rate improvement derived with hydroxypropyl cellulose.

On-the-wall tests demonstrated the remarkable improvement obtained with hydroxypropyl cellulose and other hydroxyalkyl cellulose mixtures in cement mortar systems. Those systems not containing the hydroxypropyl cellulose cannot be used as dry set tile mortars immediately after mixing because of the slow solubility. Those containing the hydroxypropyl can be used immediately and have demonstrated viscosity stability over long periods of use because additional cellulose is not slowly being dissolved.

The advantage to be gained from using mixtures of hydroxypropyl cellulose and other alkyl cellulose when considering temperature variation with viscosity variation are again remarkable and result in a superior product. Newtonian materials change viscosity in an inverse relationship with temperature as a linear function when plotted on semi-log basis. Klucel (trade name for hydroxypropyl cellulose) Product Bulletin 800-4, 7/71, 4713414 on page 11 indicates "that unexpected viscosity effects have been noted when Klucel is combined with nonionic polymer and anionic polymers in water solution. With Natrosol (trade name for hydroxyethyl cellulose), the viscosity is less than expected." Checking the viscosity change of alkyl cellulose and hydroxypropyl cellulose mixtures with temperature produces less change than experienced individually as indicated by the following results:

TABLE 2

	Viscosity Centipoise at 25° C.
Natrosol 250 H, 1% Sol.	2,000
Klucel HW, 1% Sol.	2,000
Natrosol 250 H, 1.0% of Sol. and Klucel HW, 1.0% of Sol.	3,450
	Viscosity Centipoise at 35° C.
Natrosol 250 H, 1% Sol.	1,550
Klucel HW, 1% Sol.	1,600
Natrosol 250 H, 1.0% of Sol. and Klucel HW, 1.0% of Sol.	3,260

This data was confirmed by tests with the mortar where the effect of viscosity change with temperature is magnified because of the high filler cement loading of the mortar. Mortar samples based on the combined thixotropic materials are clearly easier to trowel over the range of temperature experienced in typical field installations from a single dry mix relative to single component alkyl cellulose materials modified cement systems.

Since changes in the dry mixes of this invention can be made without departing from the scope of this invention, it is intended that all matter contained in the above description shall be interpreted as illustrative and not in a limiting sense.

What is claimed is:

1. A dry mortar-forming composition comprising from 24 to 99.9% hydraulic cement and from .10 to 2% of a mixture of (1) hydroxypropyl cellulose and (2) a com-

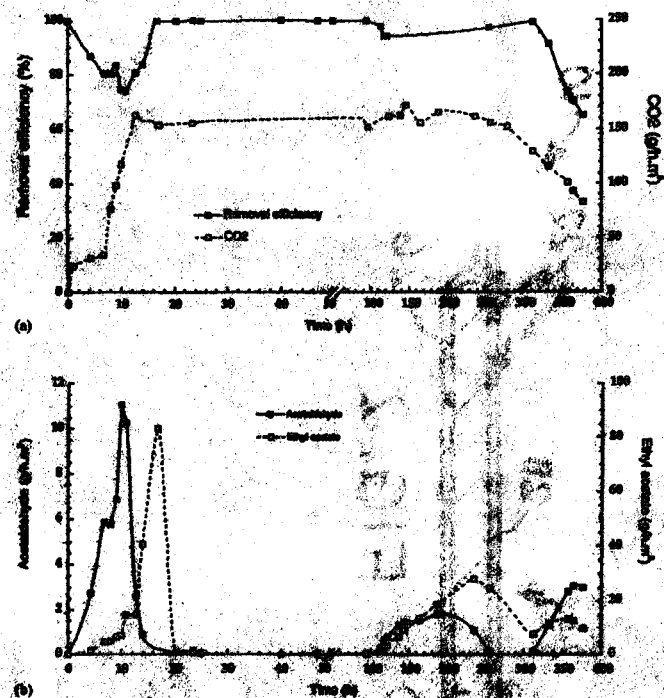


Fig. 3. (a) RE and carbon dioxide production for run 1 (ethanol load = 94.7 g/h). (b) Acetaldehyde and ethyl acetate production for run 1.

the biofilter could not support such a load. A few hours later, ethanol appeared in the exit gas and the process stopped (Fig. 4).

3.3. Influence of air flow rate

In run 3, a higher aeration flow rate, and the resulting shorter residence time for ethanol, affected the biofilter performance (Fig. 5a). At the beginning, RE rapidly decreased to values close to 60%. A pseudo steady-state was obtained between 20 and 150 h and RE remained close to 60%, and CO₂ production kept practically constant at 200 g/h. However, acetaldehyde and ethyl acetate reached values of 2.13 and 4.26 g/h at the beginning of the

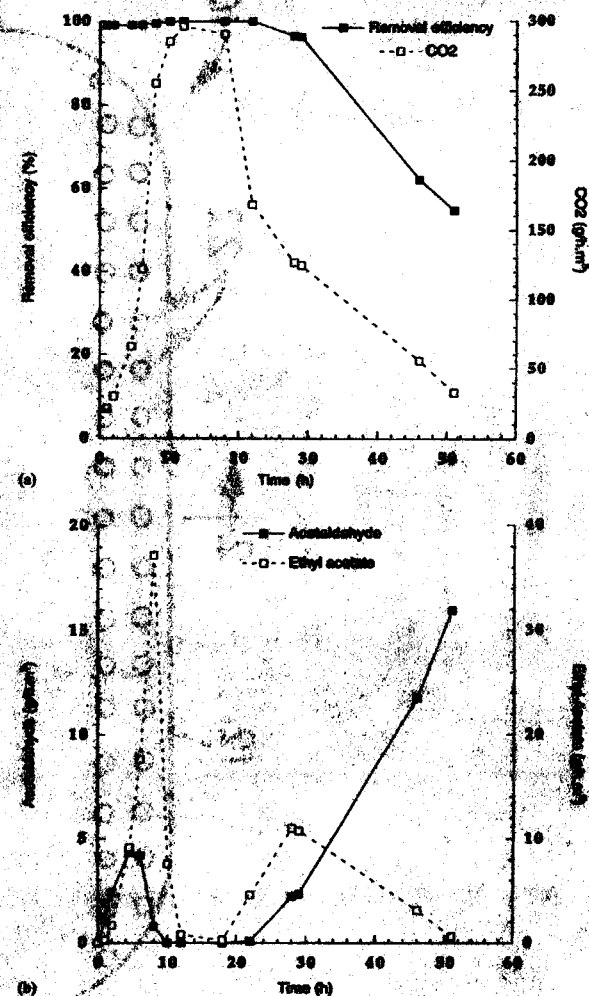


Fig. 4. (a) RE and carbon dioxide production for run 2 (ethanol load = 514.9 g/h). (b) Acetaldehyde and ethyl acetate production for run 2.

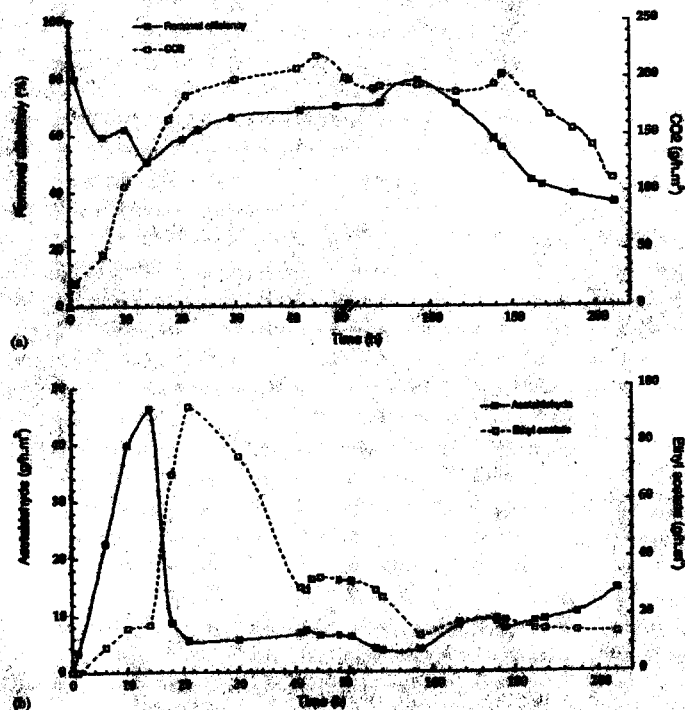


Fig. 5. (a) RE and carbon dioxide production for run 3 (ethanol load = 153.8 g/h m^3); (b) acetaldehyde and ethyl acetate production for run 3.

propane and then decreased, without disappearing completely. Acetaldehyde at the exit of the reactor always remained higher than 0.2 g/m^3 and began to increase constantly at the end of the experiment. In this case, the air flow rate, and therefore the ethanol load, was too high for the system, probably because the yeast growth rate was too low or because of some nutrient limitation.

3.4. Respiratory quotient study

In run 1, RQ was close to the theoretical value of 0.67, corresponding to a complete ethanol oxidation (Fig. 6). This indicated that the reactor mainly worked as a biofil-

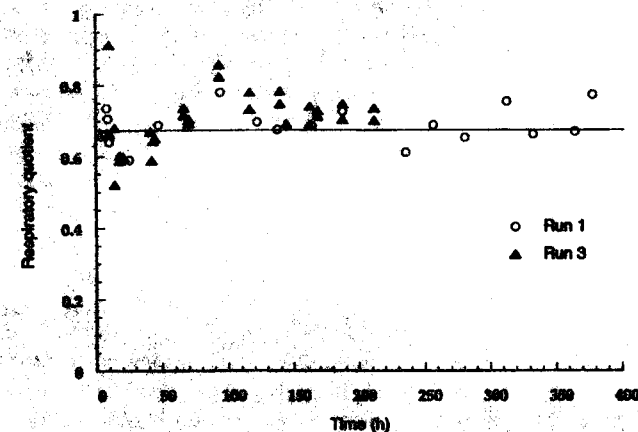


Fig. 6. RQ for runs 1 and 3. The solid line corresponds to the theoretical value.

ter sensor strictly and little of the ethanol consumed was used for biomass or metabolite production. However, in run 3, some variations of the RQ were observed. During the transient phase, RQ was below the theoretical value, meaning that part of the oxygen consumed was used for other purposes, such as biomass build up or metabolite production (acetaldehyde, ethyl acetate), resulting from an incomplete ethanol oxidation. Then, a RQ value slightly above the theoretical value indicated the possible oxidation of metabolites such as acetic acid (for which $\text{RQ} = 1$) accumulated during the first part of the process.

4. Discussion

4.1. Performance of the system and mass balance

As reported by other authors [5,9,14], RE is greatly influenced by the ethanol load. Different organic loading rates (CLR), i.e. the load at which 99% of the substrate is eliminated, have been reported according to the systems (media and microorganisms) studied. For example, Lemon et al. [5], reported a decrease of the RE from 100% at 70 g/h m^3 to 90% at 265 g/h m^3 [5]. Other authors reported CLR values close to 20 g/h m^3 [14,26]. Higher values have been reported with well-adapted bacteria consortia: 163 [9] and 195 g/h m^3 [7]. Our results, obtained at a bench scale, with a pure culture, are similar to those previously reported in the literature (Table 2).

trada en las figuras 4, 5 y 6;

la figura 12 es una vista esquemática de una estación de montaje para laminar la tela no tejida con una capa de barrera impermeable a los líquidos y para aplicar sobre la capa de barrera impermeable a los líquidos una zonas adhesivas cubiertas con una lámina protectora pelable; y

la figura 13 es una vista en perspectiva de una estación de corte del material laminado producido por la estación de montaje de la figura 12 para realizar protectores de braga individuales.

Descripción de las realizaciones preferentes

Las figuras 1, 2 y 3 de los dibujos adjuntos ilustran un protector de braga fabricado según la presente invención. El protector de braga, designado en general por el número de referencia 10, comprende una lámina unitaria 12 fabricada de un material no tejido que constituye el principal componente retenedor de líquidos del protector de braga 10. La lámina 12 tiene un espesor en el intervalo de aproximadamente 0,75 mm a aproximadamente 1,75 mm, medido a una presión de 0,345 kilopascales (Kpa), siendo preferentemente de aproximadamente 1,35 mm. El peso base de la lámina 12 varía dentro de un intervalo de aproximadamente 80 gramos por metro cuadrado (g/m^2) a aproximadamente 160 g/m^2 . Preferentemente, el peso base de la lámina 12 es de aproximadamente 122 g/m^2 .

Sobre la superficie superior 14 de la capa 12, que forma la superficie en contacto con la piel del protector de braga 10, está provista una pluralidad de rebajes equidistantes 16 dispuestos en una relación mutua que corresponde a un diseño escalonado. Los rebajes tienen una profundidad en el intervalo de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 1,30 mm, siendo preferentemente de aproximadamente 1,0 mm. La densidad de los rebajes 16 (es decir, el número de rebajes 16 por centímetro cuadrado de superficie 14) es de aproximadamente 7,13, siendo el diámetro medio de los rebajes 16 aproximadamente 2,3 mm.

La configuración superficial de la lámina 12 de material no tejido se muestra mejor en las figuras 2, 3, 10 y 11. Entre los rebajes 16 se encuentran definidas unas áreas de superficie elevada 18. Al llegar una descarga vaginal altamente viscosa a la lámina de tela no tejida 12, se observa que el líquido viscoso tiene la tendencia a acumularse y permanecer confinado dentro de los rebajes 16. Gracias a las áreas de superficie elevada 18, que contactan con la región del perineo de la usuaria, la parte inferior de los rebajes 16 se mantiene en una relación separada con la piel, evitándose así el contacto directo con la piel de los exudados corporales acumulados en los rebajes 16. Esta característica incrementa el potencial de confort del protector de braga 10.

Con referencia nuevamente a las figuras 1 y 2, la cara enfrentada a la prenda de vestir de la lámina de tela no tejida 12 está provista de un velo 20 de un material plástico, tal como polietileno o polipropileno, entre otros, que forma una capa de barrera impermeable a los líquidos para evitar que los exudados corporales descargados sobre la lámina de tela no tejida 12 emerjan de la misma y manchen la ropa de la usuaria. El velo

de polietileno 20 está montado de forma adhesiva a la capa 12.

Sobre la superficie principal del velo de polietileno 20, opuesta a la lámina de tela no tejida 12, está provista una capa de adhesivo 22 sensible a la presión utilizada para adherir, de forma liberable, el protector de braga 10 a la prenda interior de la usuaria. En el ejemplo ilustrado en los dibujos se muestra un recubrimiento de adhesivo uniforme. No obstante, se puede considerar la aplicación de adhesivo a partes discretas del velo de polietileno 20 - por ejemplo, en forma de tiras o bandas - según es ampliamente conocido por el experto en la técnica.

Con el fin de proteger la capa de adhesivo 22 mientras el protector de braga 10 no está siendo utilizado, una capa de material de papel 24 recubierta de silicona cubre la capa adhesiva 22. Como es bien conocido por los expertos en la técnica, la capa protectora 24 se pela y desprende para dejar expuesto el adhesivo que proporciona la adherencia del protector de braga 10 a la prenda interior de la usuaria.

Las figuras 4 a 9, 12 y 13 ilustran las diversas estaciones de una línea de montaje para la fabricación del protector de braga 10. Las figuras 4 a 6 muestran una estación de enmarañado de fibras, identificada en general por el número de referencia 27, que produce la tela no tejida que forma la lámina retenedora de líquidos 12 mediante la aplicación de fuerzas de fluido al velo de material inicial en forma de lámina, estando las fibras individuales holgadamente asociadas, a la vez que disponen de libertad para moverse en una relación mutua. La estación de enmarañado de fibras 27 comprende un tambor metálico hueco 28, el cual está montado en una cuna apropiada (no mostrada) y gira en torno a su eje longitudinal. Está provisto un mecanismo de accionamiento (no mostrado) que hace girar el tambor 28 en dirección contraria al reloj y a una velocidad controlada. El mecanismo de accionamiento es de construcción ampliamente conocida, y no forma parte de esta invención.

La carcasa del tambor 28 está provista, a través de toda su superficie, de aberturas 30 dispuestas en un diseño que determina la distribución de los rebajes 16 de la lámina de tela no tejida 12. En la realización más preferente, el tambor 28 presenta un diseño escalonado de aberturas 30 equidistantes y circulares que tienen un diámetro de 2,29 mm y una concentración de 7,13 aberturas por cm^2 , diseño que proporciona un área abierta equivalente al 30 %.

La primera estación de enmarañado de fibras 27 comprende además una correa de rejilla sin fin 32 montada en una relación parcialmente solapada con el tambor 28 a través de unos rodillos guía 34. Unos rodillos de soporte 36 están situados en las esquinas de un rectángulo imaginario y actúan, conjuntamente con los rodillos guía 34, para tensar la correa de rejilla 32 y establecer una trayectoria de la misma. Uno o más de los rodillos 34 y 36 son rodillos motrices que hacen avanzar la correa 32 en consonancia con el tambor 28.

La correa de rejilla 32 se fabrica mediante el cruce de hilos de poliéster que definen unas aberturas cuadradas con un tamaño de malla 23,9,

Table 2
Final results and mass balances

	Run 1	Run 2	Run 3
Ethanol load (g/h m ³)	93.7	511.9	153.8
Residence time (min)	6.2	6.5	3.5
Final results			
Average RE (%)	100	—	70
EC (g/h m ³)	93.7	—	107.7
Biomass (mg/g dm)	10.5	14.8	14.0
Final moisture (%)	72.9	66.8	67.7
Final pH	4.0	4.6	4.2
CO ₂ yield coefficient (g/g)	1.46	0.32	1.23
Carbon balance			
Ethanol consumed (g C)	2.772	1.610	1.743
CO ₂ produced (g C) (% of ethanol consumed)	2.116 (76.3)	0.266 (16.5)	1.122 (64.4)
Acetaldehyde produced (g C) (% of ethanol consumed)	0.035 (1.26)	0.016 (0.99)	0.137 (7.86)
Ethyl acetate produced (g C) (% of ethanol consumed)	0.406 (14.6)	0.025 (1.55)	0.356 (20.4)
Biomass produced (g C) ^a (% of ethanol consumed)	0.079 (2.85)	0.092 (5.71)	0.083 (4.76)
Other (g C) (% of ethanol consumed)	0.136 (4.91)	1.211 (75.2)	0.045 (2.58)
Nitrogen balance			
Nitrogen from the medium (mg N/g dm)	1.5	1.5	1.5
Nitrogen from biomass (mg N/g dm) ^a	1.15	1.63	1.54

^a According to [27], *C. utilis* grown on ethanol contains 50.3% of carbon and 11% of nitrogen.

Final pH values were low, indicating the probable accumulation of organic acids, such as acetic, in the medium. Because of this accumulation, and a subsequent drop in the pH medium, the metabolism was probably slowed down, which in turn allowed the accumulation of ethanol and organic acids in the medium. This phenomenon could also be due to the use of ammonium as nitrogen source. These conditions may be responsible for the decrease of RE observed in runs 1 and 3. Sugar cane bagasse has a relatively poor buffering capacity, and even though *C. utilis* is known to be relatively acid tolerant, an important gain in the lifetime of the biofilter can be expected if the pH is maintained at higher values by using appropriate nitrogen sources alone, or in a mixture of various sources. This was already reported for toluene biofiltration [28,29].

For a given system, there are two ways to increase the loading rate: by increasing the inlet concentration or the aeration rate. In a previous paper, we showed that *C. utilis* could not stand more than 30 g/l of ethanol in a liquid culture [20]. According to the above partition coefficient study, this corresponds to a concentration of 19 g/m³ in the inlet stream. This agrees with our experimental results: at concentrations under 19 g/m³ (runs 1 and 3), the system was working with a RE of 100 and 70%, while for run 2, the RE observed was mainly due to the ethanol adsorption into the packed bed, but the biological activity stopped very rapidly.

Aeration rates used in this study were low, leading to residence times higher than those commonly reported — typically in a 15–60 s range — which means that the biofilter had a slow ethanol degrading rate. When the residence time decreased from 6.2 to 3.5 min,

RE also decreased and, consequently, metabolites resulting from the incomplete ethanol oxidation appeared in the outlet stream. Devinny and Hodge [15] previously described this phenomenon at an ethanol load of 156 g/h m³ [15]. These authors associated it to rapid ethanol consumption. A preliminary adaptation of the yeast could probably improve the EC of the system. Another possibility is to increase the biomass within the reactor. As shown in Table 2, biomass produced was low, ranging from 10.5 to 14.8 mg/g dm. This was due to nitrogen limitation, as nitrogen balance showed that all nitrogen from the mineral medium was recovered in the biomass. An increase in nitrogen content would improve the biomass produced, and hence increase the EC of the system. Moreover, this would also improve the protein content of the support and could make the system attractive for using it, after a drying step, as cattle feed.

Final moisture remained higher than the initial one, indicating that the continuous humidification of the reactor was apparently satisfactory.

For runs 1 and 3, the CO₂ yield coefficients were 1.46 and 1.23, respectively. The deviation from the theoretical value for the complete ethanol oxidation (1.91 g/g) corresponds to the carbon used for biomass and other metabolite production. On the contrary, this coefficient was much lower for run 2, resulting in ethanol accumulation in the reactor and diversion in other metabolites [9].

In runs 1 and 3, the difference between the amount of carbon entering the biofilter and the carbon in the measured fractions (biomass, CO₂, acetaldehyde and ethyl acetate) was very low (Table 2). In run 1, we found that 76.3% of the carbon from ethanol was evolved as CO₂, which indicated an efficient functioning of the biofilter. The proportion of the evolved acetaldehyde was low and part of the acetate produced was eliminated by esterification, leading to a relatively high proportion of ethyl acetate (14.6%). In run 2, most of the carbon entering the biofilter was not found in the measured products. Part of it was probably dissolved or adsorbed in the water + solid phase of the reactor. Another part was probably transformed into an acid non-volatile form. In run 3, the proportion of carbon transformed into CO₂ was lower than in run 1, while the proportions of acetaldehyde and ethyl acetate increased, indicating that the biofilter had some difficulty to completely oxidize ethanol. This was due to the low biomass content in the reactor and a too low residence time. In all cases, the proportion of carbon used for biomass build up was low, therefore, we can expect a better biomass production and hence a higher EC by increasing mineral medium concentration.

5. Conclusion

Our results demonstrate that gaseous ethanol can be eliminated with a bagasse biofilter inoculated with a pure culture of *C. utilis*. A RE of 100% was observed with a load of 93.7 g/h m³. The elimination of higher loads was not sustained. It is expected that increased biomass, through mineral salt addition, and a better buffering capacity of the solid bed through the addition of CaCO₃, would improve the time-span of the process.

Furthermore, the possibility of using the yeast-enriched support as a single cell protein source is being explored. To reach adequate levels in protein (i.e. 8% in the dry bagasse), levels of nitrogen and other salts would have to be increased.

por una lámina pelable de papel cubierta de silicona que se retira para dejar expuesto el adhesivo inmediatamente antes de instalar el protector de braga en la parte de la entrepierna de la prenda interior.

En una primera variante, la capa de barrera impermeable a los líquidos está formada sólo por un recubrimiento adhesivo que también sirve para sostener el protector de braga contra la prenda interior de la usuaria.

En una segunda variante, se emplea un ligero velo no tejido dotado de propiedades hidrófobas para elaborar la capa de barrera impermeable a los líquidos.

Según se incorpora y describe en términos generales en el presente documento, la invención proporciona también un procedimiento para fabricar un protector de braga, comprendiendo dicho procedimiento los pasos de:

- proporcionar una tela no tejida;
- cortar dicha tela no tejida para formar un componente primario retenedor de líquidos para dicho protector de braga; y
- dotar a dicho componente primario retenedor de líquidos de una capa de barrera que evite que los exudados corporales captados por dicho componente primario retenedor de líquidos emerjan desde la cara enfrentada a la prenda de vestir de dicho protector de braga.

En una realización preferente, la tela no tejida se fabrica sometiendo un material inicial fibroso en forma de lámina, cuyas fibras individuales son susceptibles de movimiento relativo entre sí bajo la influencia de fuerzas de fluido aplicadas, a una corriente de fluido destinada a enmarañar y entrelazar mecánicamente las fibras para formar una red unitaria reticular. El material inicial fibroso queda confinado entre un tambor hueco y una cinta de rejilla situada en una relación solapada con el tambor hueco mientras es sometido a la influencia de la corriente de fluido. El tambor hueco tiene una carcasa perforada que define un diseño predeterminado de pasos de fluido que condicionan la corriente de fluido necesaria para formar la tela no tejida dotada de rebajes destinados a captar los exudados corporales.

La tela no tejida se consolida con la aplicación de agente ligante, siendo a continuación laminada con un velo de polietileno que forma la capa de barrera impermeable a los líquidos. A continuación se aplica un adhesivo sensible a la presión sobre el velo de polietileno, el cual se cubre con una lámina de papel recubierta de silicona que protege al adhesivo mientras el protector de braga no esté en uso. La estructura laminada resultante se troquea para formar protectores de braga individuales.

Según se incorpora y describe en términos generales en el presente documento, la invención proporciona también un aparato para fabricar protectores a partir de un material inicial fibroso en forma de lámina cuyas fibras individuales son susceptibles de movimiento bajo la influencia de fuerzas de fluido aplicadas, comprendiendo dicho aparato:

- un medio para generar una corriente de fluido aplicada a dicho material inicial con objeto de enmarañar dichas fibras y formar una tela

no tejida unitaria;

- un medio para aplicar a una primera superficie principal de dicha tela no tejida un agente ligante destinado a incrementar la resistencia de dicha tela no tejida;

- un medio para proporcionar, sobre dicha tela no tejida, una capa de barrera impermeable a los líquidos destinada a evitar que los exudados corporales descargados sobre una segunda superficie principal de dicha tela no tejida emerjan libremente desde dicha primera superficie principal;

- un medio para aplicar un recubrimiento de adhesivo a una superficie principal de dicha capa de barrera impermeable a los líquidos, que está opuesta a dicha tela no tejida, con el fin de retener de forma liberable dicho protector de braga sobre el material de una prenda interior;

- un medio para aplicar, sobre dicho recubrimiento de adhesivo, una lámina protectora desprendible destinada a proteger dicho recubrimiento de adhesivo mientras dicho protector de braga no está siendo utilizado; y

- un medio para cortar dicha tela no tejida, dicha capa de barrera impermeable a los líquidos y dicha lámina protectora desprendible con el fin de formar protectores de braga individuales.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en perspectiva de un protector de braga fabricado según la presente invención;

la figura 2 es una vista en sección transversal muy ampliada tomada a lo largo de las líneas 2-2 de la figura 1;

la figura 3 es una vista en perspectiva fragmentada y aún más ampliada del protector de braga según la invención, e ilustra la topografía de la superficie en contacto con la piel;

la figura 4 es una vista en perspectiva de una estación de enmarañado de fibras que produce una tela no tejida empleada como material inicial para la fabricación de protectores de braga según la invención;

la figura 5 es una vista en perspectiva fragmentada y ampliada de la estación de enmarañado de fibras mostrada en la figura 4;

la figura 6 es una vista en sección transversal vertical fragmentada y aún más ampliada de la estación de enmarañado de fibras mostrada en las figuras 4 y 5;

la figura 7 es una vista esquemática de una estación aplicadora de agente ligante situada aguas abajo de la estación de enmarañado de fibras para aplicar agente ligante a la superficie inferior de la tela no tejida;

la figura 8 es una vista esquemática de una estación aplicadora de agente ligante según una variante;

la figura 9 es una vista en alzado de un rollo aplicador de agente ligante que deposita agente ligante sobre la tela no tejida, siguiendo un diseño predeterminado;

la figura 10 es una microfotografía de una vista en planta de la tela no tejida fabricada por la estación de enmarañado de fibras mostrada en las figuras 4, 5 y 6;

la figura 11 es una microfotografía de una vista en sección transversal de la tela no tejida fabricada por la estación de enmarañado de fibras mos-

Acknowledgements

Authors wish to thank Dr P. Roger (IRD-France) for his helpful comments.

References

- [1] J.W. van Groenestijn, P.G.M. Hesselink, *Biodegradation* 4 (1993) 283.
- [2] C. Kennes, F. Thielen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 303.
- [3] J.S. Devinny, M.A. Dushime, T.S. Webster (Eds.), *Biofiltration for Air Pollution Control*, Lewis Publication, Boca Raton, 1999.
- [4] R.P.J. Swamell, B.J. Richardson, N.R. Passant, M. Woodfield, J.P. van der Lugt, J.H. Wolink, P.G.M. Hesselink, V. Hogg, D. Brebbemans, L. Bischoff, Report 1 EC-STEP-project no. 980031 (1991).
- [5] G. Leeson, D.S. Hodge, F. Tabatabai, A.M. Winer, in: *Proceedings of the 86th Annual Meeting of the Air and Waste Management Association*, Denver, USA, 1993, 93-WP-52C.04.
- [6] J.S. Shim, J.T. Jung, S. Sohn, F. Lakhwala, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 64 (1995) 49.
- [7] D. Arulnayan, T. Sumanasekera, *Bioproc. Eng.* 22 (2000) 83.
- [8] R. Auria, A.C. Ayres, J.S. Devinny, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 48 (1998) 65.
- [9] D.S. Hodge, J.S. Devinny, *Bioproc. Eng.* 13 (1998) 187.
- [10] G. Leeson, R. Chavira, A. Winer, D. Hogg, in: *Proceedings of the 88th Annual Meeting of the Air and Waste Management Association*, San Antonio, USA, 1995, 95-WP9A.04.
- [11] W.J. Swanson, R.C. Leach, *J. Environ. Eng.* 123 (1997) 838.
- [12] K. Kiarad, G. Wu, M. Bouda, M. Rothmeyer, M. Heitz, *Environ. Technol.* 18 (1997) 55.
- [13] N.J. Kim, M. Hira, M. Shoda, *J. Hazard. Mat.* 8 72 (2000) 77.
- [14] F. Cioci, R. Lavochet, M.M. Farnetti, *Biotechnol. Techn.* 11 (1998) 893.
- [15] J.S. Devinny, D.S. Hodge, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 45 (1995) 125.
- [16] A. Pandey, C.R. Soccol, P. Nigam, V.T. Soccol, *Biores. Technol.* 74 (2000) 69.
- [17] D.A. Mitchell, Z. Targonski, J. Rogalski, A. Leogawicz, in: H.W. Doolle, D.A. Mitchell, C.E. Rotz (Eds.), *Solid Substrate Cultivation*, 1992, Elsevier, London, pp. 29-52.
- [18] D.A. Mitchell, in: H.W. Doolle, D.A. Mitchell, C.E. Rotz (Eds.), *Solid Substrate Cultivation*, 1992, Elsevier, London, pp. 17-28.
- [19] C.M. Watkinson, W.B. Amis, D.E. Ristow, A.E. Humphrey, *Biotechnol. Bioeng.* 21 (1979) 1221.
- [20] F. Domenech, P. Christen, J. Pao, S. Ravish, *Ann. Biotechnol.* 19 (1999) 27.
- [21] P. Christen, F. Domenech, J. Pao, S. Ravish, *Bioproc. Technol.* 68 (1999) 193.
- [22] P. Christen, R. Auria, C. Vega, E. Villiger, S. Ravish, *Biotechnol. Adv.* 11 (1993) 549.
- [23] K.C. Thomas, P.S.S. Deyan, *Can. J. Microbiol.* 24 (1978) 440.
- [24] M.E. Acuña, F. Pao, R. Auria, S. Ravish, *Biotechnol. Bioeng.* 63 (1999) 175.
- [25] G.A. Stanley, N.J. Douglas, E.J. Ryley, T. Sumanasekera, N.B. Pammey, *Biotechnol. Lett.* 15 (1993) 1199.
- [26] C.T. Johnson, M.A. Dushime, in: *Proceedings of the 4th International In Situ and On-site Bioremediation Symposium*, Vol. 3, Battelle Press, Columbus, 1997, pp. 175-181.
- [27] M.L. Shuler, F. Kargi, *Bioprocess Engineering*, Plenum Press, New York, USA, 1992.
- [28] M. Morales, S. Ravish, R. Auria, *Biotechnol. Bioeng.* 60 (1998) 482.
- [29] M.J. Gibbins, R.E. Louis, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 48 (1998) 216.

122
122

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Doctora
MARIA VICTORIA HENAO
Abogada

ASUNTO	Radicación	02-21258
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430 - 8620
	Oficio	
	Folios	06

Patente de Invención ☒ Patente de Modelo de Utilidad ☐

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción:	Folios: 11 a 20	como se radicó inicialmente
Reivindicaciones:	Folios: 21 a 22	como se radicó inicialmente
	Folios: 106 a 107	modificadas
Dibujos:	Folios: 24 a 25	como se radicó inicialmente

2. Objeto de la invención

Título:
Biofiltro empaquetado con bagazo de caña para la remoción de ácido sulfhídrico en corriente gaseosa y proceso que emplea dicho biofiltro.

El problema planteado en esta solicitud es como lograr la reconversión microbiológica y la remoción de ácido sulfhídrico en una corriente gaseosa.

Para solucionar este problema técnico se desarrolla un biofiltro empaquetado con bagazo de caña de azúcar y su proceso de empleo.

Clasificación internacional (IPC) en B01 53/52 y B01 53/84.

3. De la solicitud de Patente (según el caso)

Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

- No es clara la "población microbiana activa" a la cual se hace referencia en el paso de inocular dicho bagazo. Lo anterior como consecuencia que los inoculos de biosólidos aeróbicos, pueden encontrarse en el estado de la técnica en procesos de bioconversión similares (anterioridades D1, D2 y D3) e incluso en la naturaleza; además de que no existe una divulgación del

123
123

depósito de material biológico ante la autoridad reconocida por el contrato de Budapest, de la mezcla de microorganismos responsables de la bioconversión y por lo tanto no puede considerarse como elementos característicos que le atribuyan patentabilidad al presente desarrollo.

Por lo anterior, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de claridad de acuerdo al art. 30 de la Decisión 486.

4. Determinación del Estado de la Técnica

La fecha para determinar el estado de la técnica es el 8 de marzo de 2002, de acuerdo al la fecha de radicación de la solicitud.
Tendiendo en cuenta la anterior fecha indicada, se realiza la búsqueda de las anterioridades de la presente solicitud, encontrándose los siguientes documentos relevantes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D4	US4968622	PROCEDURE FOR MICROBIOLOGICA TRANSFORMATION OF SULPHUR CONTAINING HARMFUL COMPONENTS IN EXHAUST GASES	1990-11-06
D5	ART. 1	BIOFILTRATION OF VOLATILE ETHANOL USING SUGAR CANE BAGASSE INOCULATED WITH CANDIDA UTILIS	2002-01-28
D6	US2200581	PURIFICATION OF GASES BY BIOLOGICAL MEANS	1940-05-14

5. Análisis de patentabilidad (según requisito) (artículo 14 D486)

Nivel inventivo (artículo 18 D486)

Respecto a la reivindicación 1

La reivindicación 1 dice “Proceso para la remoción del ácido sulfhídrico y conversión microbiológica, en una corriente gaseosa, a partir de un soporte fijo o empaque de bagazo de caña que comprende:

- Inocular dicho bagazo antes de su disposición en el reactor con población microbiana activa,
- Proveer una aspersion de agua y/o nutrientes en suspensión al soporte inoculado,
- Mantener una temperatura de entre 15 a 30°C,
- Controlar la variación de l pH del soporte de 7 hasta llegar a 2,
- Oxidar biológicamente el acido sulfhídrico desprendido del soporte por parte de un inculo de población microbiana activa,
- Neutralizar material lixiviado del soporte”.

Respecto al estado de la técnica:

D4 se describe un proceso de conversión microbiológica de contaminantes que contienen sulfuro en residuos gaseosos preferiblemente H₂S, CS₂ y/o COS en adición de tioalcoholes , entre otros (Col 1 líneas 8-12). La presente invención se caracteriza porque los residuos gaseosos son conducidos a través de un reactor empacado, el empaque debe ser mantenido húmedo todo el tiempo y recubierto con microorganismos inmovilizados de la familia de *Thiobacillaceae*, las gotas

124
125

líquidas del empaque y del contaminante, es preferiblemente ácido sulfúrico como resultado de la oxidación de los componentes contaminantes por los microorganismos, es neutralizado (Col 2 líneas 17-25).

ART 1 muestra el estudio de biofiltración de altas cargas de etanol en un reactor empacado relleno de bagazo de azúcar de caña, el cual es inoculado con un cultivo puro de *C utilis*. (Introducción). El bagazo fue usado como soporte. El bagazo fue mezclado con un inóculo en una solución de sales minerales y luego empacado en el reactor.

Análisis de las diferencias con respecto al estado de la técnica:

Características Esenciales de la Reivindicación 1	D4 US4968622	D5 ART. 1
Proceso para la remoción del ácido sulfhídrico y conversión microbiológica, en una corriente gaseosa,	(Col 1, líneas 8-14)	NO
a partir de un soporte fijo o empaque de bagazo de caña que comprende:	NO	(Pág. 254, párrafo 5)
Inocular dicho bagazo antes de su disposición en el reactor con población microbiana activa	NO	(Pág. 255, párrafo 1)
Proveer una aspersión de agua y/o nutrientes en suspensión al soporte inoculado	(Col 3, líneas 28-33)	NO
Mantener una temperatura de entre 15 a 30°C	(Col 2, líneas 48-50)	(Pág. 255, párrafo 1)
Controlar la variación del pH del soporte de 7 hasta llegar a 2	(Col 3, líneas 18-22)	NO
Oxidar biológicamente el ácido sulfhídrico desprendido del soporte por parte de un inóculo de población microbiana activa	(Col 2, líneas 24, Col 3, líneas 34-38)	NO
Neutralizar material lixiviado del soporte	(Col 3, líneas 63-64)	NO

Respecto a la solicitud en estudio D4 es el documento del estado de la técnica más cercano porque muestra un proceso para la conversión y remoción microbiológica de contaminantes sulfurosos de un residuo gaseoso.

La solicitud se diferencia en D4, por el uso del bagazo de caña como soporte o empaque del reactor y la inoculación de este antes de su disposición en el reactor.

El problema técnico objetivo es como aprovechar los subproductos de los procesos industriales disminuyendo la contaminación ocasionada por estos y por los anteriores soportes utilizados en los procesos de remoción de contaminantes en biofiltros.

D2 se muestra la solución a este problema técnico, ya que se describe el uso de bagazo de caña, que es un subproducto de la industria del azúcar, como soporte de un biofiltro que remueve el etanol de una corriente gaseosa (Pág. 253 Resumen, Pág. 254, párrafo 5). Además, muestran que el bagazo de caña fue inoculado y luego es empacado en el reactor con 40.5 g de este inóculo (Pág. 255, párrafo 1).

Es así como un experto en la materia que tuviera acceso a los documentos D4 y D5, podría verse motivado a desarrollar un proceso para la remoción de ácido sulfhídrico a partir de un soporte fijo de bagazo de caña, como lo propone la solicitud en estudio.

Dado lo anterior, las características técnicas del proceso de esta solicitud, no representa un avance tecnológico sobre el estado de la técnica.

En conclusión, esta reivindicación y sus dependientes se encuentran afectadas en su nivel inventivo ya que se derivan de manera evidente del estado de la técnica y pueden ser obvias para un experto en la materia.

Respecto a la reivindicación 12:

La reivindicación 12 dice: "Un aparato o disposición para el proceso a manera de un biofiltro que se caracteriza por comprender:

- Una base recubierta con una capa de grava a manera de filtro,
- Un muro de contención de la base del soporte o bagazo,
- Una canalización para drenar lixiviado,
- Un ventilador para distribuir aire,
- Un ducto distribuidor de aire,
- Un mecanismo de aspersión o riego del soporte de bagazo,
- una cubierta de polietileno,
- Un tanque de nutrientes

Respecto al estado de la técnica:

D6 describe un proceso para la desodorización de gases el cual consiste en un mantenimiento de filtro biológico encerrado en una cámara. La figura 1 muestra una sección transversal disponible como un filtro de percolación a es un container cerrado que se encuentra encima de un plato perforado, una malla B en la cual el material de empaque es soportado c, el cual consisten en piedra partida, anillo de porcelana o lo que se desee. Este empaque c es el soporte mecánico en el cual los microorganismos son colocados. La corriente de gaseosa que va a ser purificada es soplado por un ventilador disponible m por la tubería d, y es forzado a atravesar el material de empaque el cual toma la misma dirección que el líquido que nutre los microorganismos en el lecho, el cual es pulverizada sobre el material de empaque por medio de un inyector h (Pág. 1 líneas 35-55). El líquido del medio filtrante es almacenado en el tanque l. El almacenamiento de los nutrientes son tanque k (Pág. 2 líneas 12-14).

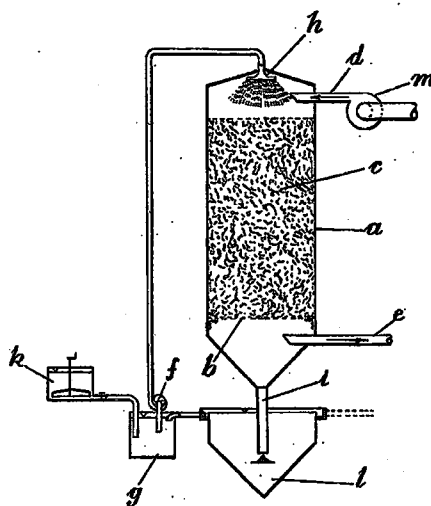


Fig. 1

Análisis de las diferencias con respecto al estado de la técnica:

Características Esenciales de la Reivindicación 1	D6 US2200581
Una base recubierta con una capa de grava a manera de filtro,	Fig. 1,c
Un muro de contención de la base del soporte o bagazo,	NO
Una canalización para drenar lixiviado,	Fig. 1, i
Un ventilador para distribuir aire,	Fig. 1,m
Un ducto distribuidor de aire,	Fig. 1,d
Un mecanismo de aspersión o riego del soporte de bagazo,	Fig. 1,h
Una cubierta de polietileno	Fig. 1
Un tanque de nutrientes	Fig. 1, k

Respecto a la solicitud en estudio D6 es el documento del estado de la técnica más cercano porque muestra un aparato o disposición para desodorización de gases.

La solicitud se diferencia en D6, por el muro de contención de la base del soporte o bagazo.

Esta diferencia no parece darle un efecto técnico sorprendente a esta reivindicación, ya que D6 muestra que el aparato también tiene un soporte del biofiltro que es un plato perforado o una malla, Ver Fig. 1 *b.*, asimismo, el biofiltro descrito en esta anterioridad muestra que el biofiltro esta encerrado en una cámara, dando la hermeticidad a este.

Es así como para un técnico medio en la materia que desee obtener un aparato como el de la reivindicación 12, le seria obvio utilizar un muro de contención en vez de una cámara con un soporte de malla o plato perforado, para localizar el soporte del biofiltro.

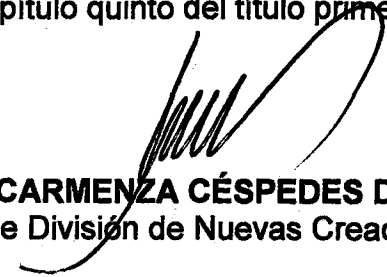
Dado lo anterior, la materia de invención de la reivindicación 1, no representa un avance tecnológico sobre el estado de la técnica. Por lo tanto esta reivindicación y sus dependientes se encuentran afectadas por su nivel inventivo ya que se deriva de manera evidente del estado de la técnica y puede ser obvia para un técnico de nivel medio versado en la materia.

7. Conclusión:

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

N°	Documento N°	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D4	US4968622	1-11	Nivel Inventivo
D5	ART. 1	1-11	Nivel Inventivo
D6	US2200581	12-13	Nivel Inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de 60 días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente. Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha
30 JUL. 2009

CONCEPTO TÉCNICO N° 2293	EXAMINADOR TÉCNICO Código N° 202090
------------------------------------	---