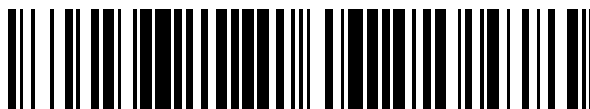


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 329 645**

51 Int. Cl.:

C09K 17/32 (2006.01)
C10B 53/02 (2006.01)
C10B 51/00 (2006.01)
C10C 5/00 (2006.01)
C10J 3/00 (2006.01)
C10L 5/44 (2006.01)
C05G 3/00 (2006.01)
C05D 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2008** **E 08164013 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019** **EP 2072600**

54 Título: **Método para mejorar el suelo**

30 Prioridad:

20.11.2007 US 943422

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:

12.12.2019

73 Titular/es:

KERRY LUXEMBOURG S.A.R.L. (100.0%)
17 rue Antoine Jans
1820 Luxembourg, LU

72 Inventor/es:

PISKORZ, JAN y
MAJERSKI, PIOTR

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 329 645 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para mejorar el suelo

5 Campo

La presente invención se refiere a un método para mejorar el suelo utilizando un compuesto formado por lignina oligomérica y carbón vegetal derivado de biomasa lignocelulósica por pirólisis de la alimentación en presencia de vapor (termólisis hidratada) para producir (1) una corriente de carbonilos de Hodge solubles en agua, (2) una corriente de lignina oligomérica insoluble en agua y (3) una corriente de partículas de carbón vegetal.

Antecedentes

Desde finales de los años setenta, muchos investigadores y desarrolladores se han concentrado en la pirólisis rápida de la biomasa, también denominada pirólisis de biomasa instantánea, ultrarrápida, rápida y ablativa. En la mayoría de los casos, la pirólisis instantánea consiste en una operación en la que la fracción sustancialmente orgánica, seca y triturada, se combina con una fuente de calor de partículas sólidas y un gas portador que no es reactivo o no es perjudicial para el producto de la pirólisis en condiciones de flujo turbulento en una zona de pirólisis instantánea mantenida a una temperatura de aproximadamente 600 °F a aproximadamente 2000 °F (315,6 °C a 1093,3 °C) por el flujo de una fuente de calor de partículas sólidas a su través, como en la Patente de Estados Unidos n.º 4.260.473 expedida a H.S. Bauer.

Occidental Research Corporation ha intentado comercializar un proceso de pirólisis instantánea de desechos que fracasó.

La mayoría de las iniciativas que involucraron la pirólisis rápida, después de las de Occidental Research Corporation, se dirigieron a la producción de líquidos homogéneos basados en biomasa, considerados como posibles combustibles líquidos en aplicaciones estacionarias. Después de aproximadamente 25 años de esfuerzo, el potencial comercial del combustible líquido a menudo denominado "bio-aceite" aún no se ha materializado en su totalidad, aunque se han reportado algunos intentos de reemplazo del búnker C y el combustible para calefacción n.º 2.

Los "bio-aceites", como se producen por pirólisis rápida, no se consideran aplicables como combustibles para el transporte. Tienen valores caloríficos similares a los de la biomasa original (pero aquellos solo tienen aproximadamente el 60 % del valor calorífico más alto (HHV) del búnker C, sobre una base volumétrica). Por lo tanto, si estos aceites no son combustibles para el transporte, entonces es difícil entender por qué la biomasa seca y molida no se quema directamente (en diferentes calderas) en lugar de pasar por una etapa de pirólisis bastante costosa para producir un nuevo combustible líquido para calderas, el bio-aceite. Por otro lado, parece que puede haber una estrategia válida para dirigir el procesamiento pirolítico hacia fracciones particulares o productos químicos específicos. Para una estrategia de este tipo, si se adopta, requisitos críticos como la homogeneidad o un bajo contenido de agua, de importancia en aplicaciones de combustible, ya no son tan relevantes o un requisito previo.

La Publicación Internacional n.º WO2004/037747A2 se refiere a "La producción y el uso de una enmienda del suelo hecha por la producción combinada de hidrógeno, carbono secuestrado y la utilización de gases residuales que contienen dióxido de carbono"; y describe una serie de etapas para proporcionar una producción económica de un fertilizante a base de carbono y una enmienda del suelo realizada durante la captura de gases de efecto invernadero de la combustión de combustibles fósiles y no fósiles, utilizando biomasa y otras fuentes de carbono mediante la conversión pirolítica a gases y carbón vegetal, para permitir la producción adicional de coproductos, tales como hidrógeno y amoníaco; y la combinación de amoníaco hidratado, gases de combustión de escape y carbón vegetal, permite la conversión del carbón vegetal en una enmienda del suelo con valor agregado para devolver minerales esenciales y nutrientes de plantas al suelo.

La Patente de Estados Unidos n.º 5.235.021 se refiere a productos de resinas derivadas de condensados orgánicos y acuosos fraccionados fabricados por pirólisis rápida de materiales de biomasa; y describe un proceso para preparar resinas de fenol-formaldehído mediante fraccionamiento de condensados orgánicos y acuosos producidos por pirólisis rápida de materiales de biomasa mientras se usa un gas portador para mover la alimentación a un reactor para producir compuestos que contienen fenólicos/neutros en los cuales porciones del fenol normalmente contenido en dichas resinas se reemplazan por un extracto de fracciones fenólicas/neutras obtenidas por fraccionamiento.

La Patente de Estados Unidos n.º 3.309.355 se refiere a la producción de levoglucosán por pirólisis de material celulósico; y describe que el levoglucosán es un químico potencialmente útil como materia prima para la producción a gran escala de explosivos, propelentes, plastificantes, tensioactivos, plásticos, resinas y otros productos.

El artículo de la revista Sagehashi M et al. Superheated steam pyrolysis of biomass elemental components and Sugi (Japanese cedar) for fuels and chemicals. Bioresource Technology. ELSEVIER BV. GB. vol. 97. n.º 11. 1 de julio de

2006; describe que para desarrollar un nuevo proceso de refinería de biomasa no catalítica que pueda usarse como proceso portátil, se investigó la pirólisis de vapor sobrecalentado para producir tanto combustibles sólidos carbonizados como productos químicos utilizando un reactor a gran escala.

- 5 Bridgwater AV (Ed) et al. Fast Pyrolysis Of Biomass: A Handbook; NEWBURY, CPL PRESS, GB; se refiere a la producción, las propiedades y el uso del aceite de pirólisis de madera y describe la pirólisis rápida de la biomasa para producir combustibles y productos químicos.

De trabajos anteriores en el campo, se han descubierto los siguientes productos relacionados con la pirólisis:

- 10
1. **Carbonilos de Hodge** - los principales polímeros de carbohidratos de biomasa, celulosa y hemicelulosa (holocelulosa) en condiciones de pirólisis rápida, por encima de 480 °C, se convierten en fragmentos de carbohidratos como hidroxiacetaldehído, glioxal, metilglioxal, acetol, formaldehído (carbonilos de Hodge). Esos componentes tienen una alta afinidad con el agua y son solubles en agua. Los carbonilos de Hodge están encontrando aplicaciones en la industria alimentaria, como solventes a base de agua, como pesticidas, en formulaciones de tintas de inyección de tinta que contienen plata, como agentes de desulfuración y eliminación de olores, como precursores de polímeros (poliésteres de alto punto de ebullición), en la producción de ácido glicólico, etc.
- 15
2. **Lignina oligomérica**: el polímero aromático más abundante de la naturaleza, la lignina, en condiciones de pirólisis rápida, se descompone en fragmentos moleculares oligoméricos. La "lignina oligomérica" contiene alrededor de 2 a 20 anillos aromáticos de peso molecular en el intervalo de 400 a 2500 Daltons. Esta fracción química es insoluble en agua, inodora y bastante no volátil. Existe una fuerte analogía/similitud entre la lignina oligomérica y los ácidos húmicos. Los ácidos húmicos son posiblemente la parte más importante del suelo. Tanto la lignina oligomérica como los ácidos húmicos son productos de la degradación del polímero de lignina. Las estructuras químicas exactas de ambas sustancias no han sido establecidas.
- 20
3. **Carbón pirolítico**: véase la Patente de Estados Unidos n.º 5.676.727 expedida a Radlein – "The pyrolytic char, which as a by-product of the pyrolysis process, has a high content of oxygenated functional groups and, in fact, represents a partially activated carbon. It may, therefore, serve not only as an absorbent, but may also bind nitrogen directly by reaction with NH₂ groups".
- 25
4. **Agua pirolítica**: en todo procesamiento pirolítico (de biomasa), el producto principal es el "agua pirolítica", que es un producto de deshidratación térmica. Las reacciones de deshidratación pueden llevar a productos altamente indeseables como hidrocarburos poliaromáticos (HPA), hollín y coque.
- 30

Los métodos de pirólisis rápida de la biomasa puestos en práctica por compañías de energía emergente utilizan una alimentación de biomasa casi seca y normalmente producen "aceites" homogéneos, comúnmente denominados bio-aceites. Los aceites contienen principalmente una variedad de carbonilos/ácidos, lignina pirolítica y agua. El carbón vegetal se considera un subproducto. El rendimiento de agua pirolítica (a menudo subestimado por los investigadores) suele ser superior al 12-16 % en peso sobre una base de biomasa seca. Dicho rendimiento de agua pirolítica indica la aparición de reacciones de deshidratación que tienen lugar durante la pirólisis.

40 Como se establece en la Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2004/0108251, una crítica a los esquemas de pirólisis rápida es la necesidad de hacer circular volúmenes muy altos de gas inerte para transportar el material de suministro de calor inorgánico en una proporción de masa frente a la materia prima de carbono en el intervalo de 12:1 a 200:1.

45 Cuando se requiere la corriente de gas de reciclaje en dichos volúmenes para transportar la arena y la biomasa, dicho transporte de gas aumenta el tamaño y la complejidad de todo el sistema de recuperación de pirólisis. El gasto requerido de energía para operar los sopladores y compresores de reciclaje hace que la operación de pirólisis sea muy ruidosa, energéticamente ineficiente y, a menudo, molesta. El ensuciamiento de sopladores y compresores es un hecho común reportado por la industria.

50

El uso de vapor en la pirólisis rápida hacia productos energéticos (combustibles) nunca se consideró porque el uso de vapor/agua diluye el combustible líquido: el bio-aceite, lo que provoca la separación de fases, la no homogeneidad, una disminución del valor de BTU, etc. Sin embargo, para el procesamiento dirigido de no bio-aceites, como se ha descubierto en esta solicitud, el vapor tiene una serie de ventajas. Por ejemplo, el vapor mejora la eliminación de especies químicas no volátiles (lignina oligomérica) de la zona de reacción/pirólisis debido a su mayor volatilidad con el vapor. El vapor también tiende a minimizar las reacciones de deshidratación/condensación térmica que ocurren durante la pirólisis y durante las etapas de condensación, disminuyendo los rendimientos del agua pirolítica. Los rendimientos de los hidrocarburos poliaromáticos (HPA), el hollín y el coque se minimizan. El vapor aumenta los rendimientos de los carbonilos de Hodge. Los volúmenes de gases altamente explosivos y venenosos ya no están en recirculación.

55
60

Se ha comprobado que el carbón pirolítico absorbe una masa fundida de lignina oligomérica. Es un objeto utilizar dicho compuesto como base en una variedad de potenciadores de suelo y formulaciones de fertilizantes.

65 También se describe la provisión de procesamiento térmico mientras se minimizan las reacciones de deshidratación.

También se describe la provisión de un método simplificado para producir carbonilos de Hodge y lignina oligomérica con mejores rendimientos y a menores costos.

También se describe la mejora y la utilización de las propiedades del carbón pirolítico como absorbente.

Otro objeto más de esta invención es proporcionar un método para usar lignina oligomérica y carbón pirolítico en nuevas formulaciones de fertilizantes que contienen carbono de liberación lenta, combinándolos con fertilizantes comerciales de N, P, K como amoníaco líquido y gaseoso, ureas, poliureas o nitratos o carbonatos de amonio, sodio, potasio y similares, incluidos cienos ricos en nitrógeno y fósforo, estiércol y basura.

También se describe la mejora de la viabilidad económica de los procesos de conversión de biomasa, especialmente como parte integral de una "bio-refinería", al proporcionar un método para la utilización de diferentes partes de productos líquidos y sólidos.

Un objeto adicional más de esta invención es proporcionar una nueva fórmula de productos que dé lugar a fertilizantes de liberación lenta "N, P, K, - C" económicamente viables y de alto valor orgánico que también puedan devolver biocarbono al suelo (secuestro de carbono en forma de carbono orgánico sólido).

También se describe la provisión de una solución acuosa de carbonilos de Hodge, materia prima potencial para la producción de combustible de transporte, por medio de procesos bien conocidos como co-reformado con vapor de metano, gasificación hacia la síntesis de Fischer-Tropsch (Sasol), producción catalítica de hidrógeno NREL, reforma en fase acuosa y otros procesos similares, véase:

- Czernik, S., French R., Feik, C., Chornet E., - "Hydrogen by Catalytic Steam Reforming of Liquid By-Products from Biomass Thermo-Conversion Processes", Ind. Eng. Chem. Res. 41, 4209-4215 (2002) y
- G.W. Huber, J.A. Dumesic, - "An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery", Catalysis Today, 111, 119-132 (2006)

Sumario de la invención

Se proporciona un método para mejorar el suelo usando un compuesto formado por lignina oligomérica y carbón derivado de biomasa lignocelulósica por pirólisis rápida de una alimentación de dicha biomasa en presencia de vapor, como se define en las reivindicaciones.

Se produce una pluralidad de corrientes de productos a temperaturas seleccionadas que incluyen carbonilos de Hodge, lignina oligomérica y partículas de bio-carbón.

La alimentación de biomasa es lignocelulósica. Se utiliza una mezcla de vapor o gas inerte a temperaturas de pirólisis de 430 a 550 °C.

Ejemplos de lignocelulósicos son biomasa forestal y agrícola como astillas de madera, cortezas, paja, tallos, cáscaras, bagazo, vainas, pastos, agramizas, agujas, podas de vid, recortes de tejo, papel de desecho, lignina organosoluble y similares. En este caso las principales corrientes de productos son:

1. Lignina oligomérica (húmeda); - fase insoluble en agua
2. Fase rica en agua que contiene carbonilos de Hodge, ácidos acético y fórmico y homólogos fenólicos de siringol y guaiacol parcialmente solubles en agua.
3. Bio-carbón (carbón vegetal, bio-carbono, agrícarbón)

Se considera en esta invención que la lignina oligomérica en combinación con carbón vegetal se puede usar para obtener fertilizantes "N, P, K-C" ricos en bio-carbono, de liberación lenta, mejoradores del suelo y productos que contienen carbonos orgánicos sólidos (COS) similares. La utilización de bio-aceite de pirólisis rápida completa en una obtención de fertilizante de liberación lenta de nitrógeno se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 5.676.727 expedida a Radlein, Piskorz y Majerski.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para mejorar el suelo usando un producto de la pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica, que comprende carbón mezclado/combinado con lignina oligomérica.

El producto de la pirólisis rápida de la alimentación de biomasa lignocelulósica, es lignina oligomérica en combinación con bio-carbón para formar un mejorador del suelo.

Breve descripción de los dibujos

Otras características y ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, dada a modo de ejemplo, tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La Fig. 1 es un dibujo esquemático de un aparato para la pirólisis hidratada rápida de biomasa; y
La Fig. 2 es un diagrama de flujo que muestra el proceso de la Fig. 1.

Descripción detallada

En referencia a la Fig. 1, el sistema utilizado para la pirólisis "en vapor" consiste en un pirolizador 1 acoplado a una fuente de alimentación 3 y a una fuente de vapor sobrecalentado 2. El vapor y los calentadores externos 9 calientan el material de alimentación a una temperatura lo suficientemente alta como para que se produzca la degradación. La entrada de energía a la fuente de vapor 2 y al pirolizador 1 puede efectuarse mediante calentadores 9 que funcionan con gas producto, propano/butano/gas natural, combustibles sólidos o electricidad. La corriente de producto del pirolizador 1 se dirige a un separador de ciclones 7 que separa el carbón vegetal y a continuación a un depurador 4 que elimina todos los condensables, incluido el agua. La salida del depurador 4 se dirige a un tanque de compensación 5 donde se elimina el gas del producto (principalmente monóxido de carbono y dióxido de carbono).

La suspensión líquida del tanque de compensación se dirige mediante una bomba 6 a un dispositivo de separación de fase 8, como un hidrociclón, o una centrifuga que produce la corriente de lignina oligomérica (fase alquitranada más pesada) 10 y la corriente de fase acuosa 12 que contiene carbonilos/ácidos de Hodge y fenólicos solubles en agua. Una parte de la corriente acuosa 13, después de un enfriamiento adicional por el intercambiador de calor 11, se dirige al depurador 4.

El proceso de pirolización de biomasa en presencia de vapor sobrecalentado se muestra en la Figura 2. La alimentación de biomasa se dirige desde la fuente de alimentación 3 al pirolizador 1 en la etapa 20. Al mismo tiempo, el vapor sobrecalentado de la fuente de vapor 2 se dirige al pirolizador 1 en la etapa 22. En la etapa 24 se aplica calor desde un suministro de calor externo 9 para calentar el material de alimentación para elevar su temperatura lo suficientemente alta como para que se produzca la degradación. En la etapa 26, las corrientes de productos se extraen y se introducen a un separador de ciclones 7 que separa el carbón vegetal (bio-carbón) 28 y envía la corriente de aerosol restante al depurador 4. En la etapa 30, las gotitas, partículas, vapores son eliminados de la fase gaseosa por el depurador 4. La corriente de gas (principalmente monóxido de carbono y dióxido de carbono) se extrae del tanque de compensación 5 en la etapa 32 mientras que, en la etapa 34, se recogen una corriente rica en lignina oligomérica (alquitranada) y una corriente de carbonilos de Hodge (acuosa). La separación de estas dos corrientes se logra dirigiendo todos los depuradores condensables desde el tanque de compensación 5 mediante la bomba 6 al dispositivo decantador 8. La lignina oligomérica y algunas partículas de carbón se retiran del decantador 8 en un extremo y una corriente de producto acuoso 14 se elimina en el otro extremo. Se aplica un enfriamiento adicional 11 a la corriente de producto acuoso 14 antes de devolverla al depurador 4 a lo largo de la línea 13.

Hay una serie de ventajas adicionales de este procesamiento. Es posible procesar biomasa con un alto contenido de humedad, como hojas, ramas, desechos de jardín, malezas. Además, se pueden procesar residuos agrícolas de alto contenido de cenizas y nitrógeno. Es bien sabido que dichas alimentaciones no son óptimas para las conversiones térmicas energéticas dirigidas de bio-aceite.

Hay ventajas de ingeniería adicionales de usar vapor en la presente solicitud. Por ejemplo, no hay necesidad de reciclar los dispositivos de limpieza de gases como filtros, precipitadores electrostáticos, depuradores-desempañadores de lecho empacado. Dichos dispositivos ponen demandas de energía adicionales (parásitas) sobre sopladores/compresores. La presencia de vapor-agua modula las propiedades pirofílicas de los sólidos de carbón facilitando su eliminación/transporte seguro. Los atributos de autolimpieza del vapor son importantes para mantener el tren de recuperación desbloqueado. Hay una simplicidad general de operación que requiere solo un nivel de sofisticación técnica de nivel de granja. No hay ningún medio líquido de arranque requerido. El equipo de vapor de alta temperatura y los accesorios requeridos tienen una disponibilidad inmediata.

Las consecuencias tecnológicas del uso de vapor, aparte de un menor rendimiento de agua pirolítica decreciente, es un rendimiento de producto de gas más bajo. Además, el agua mejora la estabilidad térmica de ambas fracciones líquidas. La presencia de agua minimiza las reacciones de condensación tipo fenol-formaldehído y las reacciones de condensación aldólica.

Pirólisis celulósica

Ejemplo 1

El objeto de este ejemplo es demostrar un mayor rendimiento de carbonilos clave de Hodge, hidroxiacetaldehído y glioxal, resultantes de la pirólisis de celulosa Avicel en vapor frente al procesamiento sin vapor.

Tabla 1

Pirólisis de celulosa. Avicel. I. VAPOR en uso Rendimientos de hidroxiacetaldehído y glioxal % en peso, sobre base seca		
Temperatura, °C	Hidroxiacetaldehído	Glioxal
575	16,9	4,2
550	19,2	2,9
525	16,3	4,4
II. SIN VAPOR en uso		
Temperatura, °C	Hidroxiacetaldehído	Glioxal
600	12,1	3,4
550	10,9	4,0
525	10,6	3,7
475	4,9	0,3

Los rendimientos de hidroxiacetaldehído, en particular, son consistentemente mayores cuando la celulosa se procesa en vapor.

Ejemplo 2

El objeto de este ejemplo es demostrar los mayores rendimientos de carbonilos de Hodge a partir de pulpas blanqueadas.

Tabla 2

Alimentación de pirólisis - pulpa blanqueada (Tembec) Temperatura - 550 °C Rendimientos, % en peso, base seca		
	Procesamiento de vapor	Procesamiento sin vapor
Experimento n.º	220	222
Hidroxiacetaldehído	18,0	10,7
Glioxal	4,1	1,5
Acetol	2,0	2,0
Formaldehído	5,1	3,6

Los rendimientos de los carbonilos clave de Hodge son consistentemente más altos en el procesamiento de vapor.

Ejemplo 3

El objetivo del Ejemplo 3 es demostrar los rendimientos elevados/aumentados de carbonilos de Hodge a una temperatura específica por encima de 490 °C.

Tabla 3

Alimentación de pirólisis: pulpa sin blanquear y cieno celulósico del clarificador (Tembec) Procesamiento con vapor Rendimientos, % en peso base seca				
Alimentación	Pulpa	Pulpa	Pulpa	Cieno
Temperatura, °C	450	500	550	500
Glioxal	Rastro	2,1	1,8	0,9
Metilglioxal	Rastro	0,9	0,8	
Hidroxiacetaldehído	6,4	12,0	12,0	11,0
Formaldehído	6,7	7,7	5,9	
Acetol	2,8	4,7	N.D.	2,5

La tabla ilustra, que las pulpas y cienos celulósicos se pueden pirolizar, preferiblemente a 500-550 °C, para producir carbonilos de Hodge.

Pirólisis lignocelulósica

Ejemplo 4

El objetivo del Ejemplo 4 es demostrar rendimientos elevados de carbonilos de Hodge y lignina oligomérica a partir de lignocelulósicos, cuando se aplica procesamiento de vapor utilizando como alimentación una mezcla de píceabeto (madera blanda) de Columbia Británica.

Tabla 4

Rendimientos, % en peso, base seca		
Experimento n.º	224	226
Temperatura, °C	485	460
Atmósfera	Nitrógeno	Vapor, Nitrógeno
Carbón	10,9	11,8
Lignina oligomérica	19,6	22,3
Glioxal	0,8	1,4
Hidroxiacetaldehído	12,5	15,0
Formaldehído	2,2	2,4

De nuevo, el procesamiento con vapor produjo relativamente más carbonilos de Hodge y, también esta vez en el caso de lignocelulósicos, más lignina oligomérica.

Ejemplo 5

El Ejemplo 5 compara el procesamiento de vapor de maderas duras (haya) con el procesamiento sin vapor para diferentes temperaturas.

Tiempo de residencia aparente del vapor ~1 segundo

Tabla 5

Rendimientos, % en peso, base seca		
Temperatura, °C	435	425
Atmósfera	Nitrógeno	Vapor, Nitrógeno
Carbón	15,1	10,9
Lignina oligomérica	16,5	23,0
Glioxal	2,0	2,2
Hidroxiacetaldehído	7,1	8,6
Temperatura, °C	485	475
Atmósfera	Nitrógeno	Vapor, Nitrógeno
Carbón	9,3	8,3
Lignina oligomérica	18,0	28,0
Glioxal	2,0	2,0
Hidroxiacetaldehído	9,5	9,5
Temperatura, °C	530	545
Carbón	6,3	6,0
Lignina oligomérica	25,0	25,0
Hidroxiacetaldehído	7,7	8,0
Levogluconán	2,2	1,0

Nuevamente, para maderas duras, el procesamiento con vapor incrementa el rendimiento de lignina oligomérica, particularmente cuando se procesa a una temperatura de 475 °C. El rendimiento de los carbonilos de Hodge se ve afectado solo levemente.

Ejemplo 6

Procesamiento de paja de arroz

El objeto de este ejemplo es ilustrar los efectos ventajosos del uso de vapor para limitar la reacción de deshidratación (menos producción de agua pirolítica) y los rendimientos elevados de condensables pirolíticos generales (sustancias orgánicas sin agua)

Tabla 6

Rendimientos, % en peso seco, base libre de cenizas		
Experimento n.º	236	238
Atmósfera	Nitrógeno	Vapor/Nitrógeno
Temperatura, °C	490	475
Agua pirolítica	21,5	18,1
Condensables orgánicos	37,9	43,2
Gases	19,0	16,6
Carbón	18,2	17,5

El procesamiento de vapor redujo los rendimientos de agua pirolítica y gas.

Ejemplo 7

- 5 Los rendimientos de lignina oligomérica (análogo/precursor de humus) y de carbón son interesantes cuando se formulan los mejoradores/fertilizantes de suelo propuestos que contienen carbono orgánico.

La siguiente tabla muestra un resumen del trabajo experimental que muestra los rendimientos típicos de carbones y lignina oligomérica en la pirólisis rápida con procesamiento de vapor a ~500 °C.

10

Tabla 7

Rendimientos, % en peso (sobre la humedad, libre de cenizas)		
Biomasa	Carbón vegetal pirolítico	Lignina oligomérica
Salvado de maíz	11	9
Vainas de maíz	11	12
Cartón corrugado	12	12
Bagazo de caña de azúcar	12	13,5
Caña gigante	14	14
Matorral de sauce	12	17
Paja de lino	15	15
Vainas de avena	13	18
Césped	14	16
Cáñamo	16	16
Biomasa	Carbón vegetal pirolítico	Lignina oligomérica
Miscanthus	13	19
Rastrojo de maíz	15	20
Grano de destilería	17	20
Agramizas de lino	16	22
Huesos de aceituna	16	24
Desecho de café	16	24
Cienos de aguas residuales	20	34
Maleza de pino	18	35
Agujas de pino	25	29

Ejemplo 8

- 15 El Ejemplo 8 se ocupa de la pirólisis rápida de una mezcla de píce-a-abeto en vapor. Los productos obtenidos, en concreto, carbón vegetal y lignina oligomérica, se mezclaron en una proporción en peso de 30-70, respectivamente. A una temperatura de ~45 °C, la masa fundida de lignina oligomérica fue absorbida totalmente por el carbón vegetal. El carbón vegetal retuvo el tamaño de partícula original. Su densidad aparente aumentó más de 3 veces.
- 20 Dichos componentes de producto dual, carbón vegetal + lignina oligomérica, puede considerarse una matriz flexible en la formulación de fertilizantes, una matriz en la que se podría incluir una gama de nutrientes y aditivos. Por tanto, puede especificarse un fertilizante único y valioso para aplicaciones agrícolas y hortícolas y a continuación formularse.
- 25 A juzgar por los Ejemplos 7 y 8, se puede llegar a la conclusión de que del 20 al 50 % de la biomasa podría convertirse en una nueva lignina oligomérica y un compuesto de carbón en el que la lignina y el carbón estén combinados físicamente. Dicho compuesto podría utilizarse como un nuevo potenciador del suelo, rico en COS (carbono orgánico del suelo). Dicho compuesto puede utilizarse también (mediante la adopción de la técnica conocida) para formular una variedad de fertilizantes con contenido específico de nitrógeno, fósforo y potasio. En particular, la masa fundida de lignina oligomérica es adecuada para ser utilizada como un recubrimiento de fertilizantes N, P, K sólidos disponibles en el mercado, lo que los convierte en un tipo de liberación lenta o controlable. Esta vez, se describen fórmulas de fertilizantes novedosas que incluyen un elemento de carbono, las 4 letras "N, P, K y C".

Ejemplo 9

Este ejemplo también se ocupa de la pirólisis rápida de una mezcla de abeto-píce-a en vapor. Sin embargo, en este caso no se usa un ciclón con una unidad de atrapamiento de condensación en el tren de recuperación para separar las partículas de carbón.

- 40 Relación de vapor:biomasa (seco) 1:1.

Se dirigieron los siguientes dos flujos de productos separados.

1. Carbonilos de Hodge en un rendimiento de 50 % en peso sobre una base de madera seca, en agua. El

contenido de agua del producto real es ~50 % en peso.

2. Sólidos de carbón-lignina oligomérica. Las partículas de carbón vegetal contienen toda la lignina oligomérica en su volumen total. El rendimiento de carbón vegetal + lignina oligomérica sobre una base de biomasa seca es del 32 % en peso. Según se produce, esta corriente aún está húmeda con aproximadamente el 27 % en peso de agua.

5

El ejemplo enseña que se podría adoptar un procesamiento aún más simplificado, esta vez sin separación ciclónica de las partículas de carbón, si se considera suficiente para un espectro de productos objetivo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para mejorar el suelo usando un compuesto formado por lignina oligomérica y carbón vegetal derivado de biomasa lignocelulósica por pirólisis rápida de una alimentación de dicha biomasa en presencia de vapor para producir (i) una corriente de carbonilos de originados de carbohidratos solubles en agua, (ii) una corriente de lignina oligomérica insoluble en agua, y (iii) una corriente de carbón, el método que comprende las etapas de:
 - (a) someter la biomasa lignocelulósica a vapor sobrecalentado en un pirolizador a medida que la biomasa se calienta a una temperatura en el intervalo de 430-550 °C,
 - (b) pirolizar rápidamente dicha biomasa en el pirolizador en presencia de vapor sobrecalentado,
 - (c) permitir que la biomasa se degrade,
 - (d) recoger corrientes de productos que comprenden (i) la corriente acuosa que contiene dichos carbonilos originados de carbohidratos, (ii) la corriente de lignina oligomérica húmeda, y (iii) la corriente de carbón,
 - (e) combinar físicamente la lignina oligomérica y el carbón para formar el compuesto, y
 - (f) utilizar el compuesto para mejorar el suelo.
2. El método de la reivindicación 1, en el que las etapas (c) a (d) comprenden:
 - (c) permitir que la biomasa se degrade, forme una corriente que contiene carbón vegetal y una corriente de aerosol,
 - (d) (d1) separar el carbón vegetal de la corriente de aerosol en un ciclón, (d2) dividir la corriente de aerosol en una corriente de gas y una corriente de condensables en un depurador, y (d3) dividir la corriente de condensables en un dispositivo de separación de fase, en una centrífuga, o en un decantador en la corriente de producto acuoso que contiene dichos carbonilos originados en carbohidratos y una corriente de producto alquitranado que contiene la lignina oligomérica.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que dichos carbonilos comprenden al menos uno de hidroxiacetaldehído, gliceraldehído, acetol, piruvaldehído, glioxal, 5-hidroximetilfurfural, furfurales y formaldehído.
4. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la biomasa lignocelulósica comprende astillas de madera, cortezas, paja, tallos, cáscaras, bagazo, vainas, pastos, agramizas, agujas, podas de vid, recortes de tejo, papel de desecho, o lignina organosoluble.
5. El método de la reivindicación 1, en el que los lignocelulósicos se seleccionan de la biomasa producida por silvicultura y agricultura, incluyendo desperdicios y residuos.
6. El método de la reivindicación 1, en el que dicho carbón vegetal tiene un alto contenido de grupos funcionales oxigenados y funciona no solo como un absorbente, sino que también se une directamente al nitrógeno por reacción con grupos NH₂.

