

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 239**

51 Int. Cl.:

**C05F 7/02** (2006.01)

**C05C 11/00** (2006.01)

**C05G 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2014 E 14195619 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 3029010**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un fertilizante de licor negro**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.08.2017**

73 Titular/es:  
**S2P AG STRAW - PULP & PAPER (100.0%)**  
**Industriestrasse 21**  
**6055 Alpnach Dorf, CH**

72 Inventor/es:  
**HÖRNLEIN, KARL-HEINZ**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 628 239 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**

Procedimiento para la fabricación de un fertilizante de licor negro

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un fertilizante que contiene nitrógeno, a partir de licor negro líquido de acuerdo con la reivindicación 1.

5 Del documento WO 2010/115488 se conoce un procedimiento genérico para la producción de material celular mediante separación de lignina de una biomasa que contiene lignocelulosa, en forma de plantas o bien partes de plantas. Para ello se descompone la biomasa que contiene lignocelulosa mediante uso de alcanolamina y se blanquea, en lo cual se separa licor negro con lignina disuelta, de la celulosa cruda. Del licor negro se retiran alcanolamina y agua, en lo cual los residuos sólidos pueden servir como materias primas para papel, energía, sustancias químicas o fertilizantes.

10 Como fuente de biopolímero puede usarse licor negro de acuerdo con la invención. El licor negro es un producto del procedimiento rico en energía y lignina, que aparece en grandes cantidades como un producto residual, por ejemplo en la fabricación de celulosa en la industria del papel. Se produce en la separación de lignina de la celulosa. La depuración de grandes cantidades de licor negro es costosa. Se han hecho distintos intentos de explotar de manera racional y económica el licor negro. Básicamente se conoce que el licor negro contiene nitrógeno, lo cual es de particular interés para la fabricación de un fertilizante. Debido a una carga con componentes cáusticos y agresivos, usualmente se alimenta el licor negro a la combustión para la obtención de energía.

15 La invención basó su objetivo en fijar un procedimiento económico para la fabricación de un fertilizante que tiene nitrógeno, a partir de licor negro líquido, el cual satisfaga elevados requerimientos cualitativos.

El objetivo es logrado de acuerdo con la invención mediante un procedimiento con los rasgos de la reivindicación 1. En las respectivas reivindicaciones dependientes se indican formas preferidas de realización.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque del licor negro líquido se elimina por lo menos un contaminante, se enfría el licor negro a temperatura ambiente y se combina con agua, con lo que se ajusta un estado fluido definido del licor negro, el licor negro líquido alimenta un dispositivo de mezcla y se combina con sólidos en polvo hasta dar una mezcla pastosa, y se moldea la mezcla hasta gránulos.

25 Una idea básica de la invención radica en que para la fabricación de un fertilizante que contiene nitrógeno, se descontamina el licor negro y se facilita como sólido. La descontaminación del licor negro es alcanzada según un aspecto de la invención mediante la separación de sustancias químicas libres no ligadas, por ejemplo del proceso de fabricación del licor negro, en particular monoetanolamina. De este modo se obtiene un licor negro, del cual se retiran sustancias químicas que son cuestionables para la salud y el medio ambiente. Un licor negro así es ampliamente libre de al menos alcanolaminas, preferiblemente monoetanolamina.

30 Para hacer al licor negro obtenido manipulable y útil de manera económica, se prevé según otro aspecto de la invención, que se combine el licor negro mediante adición de sólidos en polvo, disolventes y sustancias auxiliares, por medio de un dispositivo de mezcla, hasta dar una mezcla pastosa, mediante lo cual es posible el moldeado de los granos.

35 De acuerdo con la invención se entiende como licor negro líquido, una mezcla de diferentes materiales que contiene lignina. El licor negro puede ser obtenido de biomasa que contiene lignocelulosa, de la cual se separa la fracción de lignina junto con otras sustancias, de los componentes difícilmente solubles de celulosa y hemicelulosa de la materia prima vegetal. De acuerdo con ello, el licor negro líquido puede comprender también sustancias del procedimiento de fabricación de licor negro así como otras sustancias de los componentes de la planta. Las sustancias presentes no están limitadas a las sustancias suministradas al proceso de fabricación, sino que incluyen también aquellas sustancias, que surgen ya en el proceso de fabricación del licor negro.

40 Para el procedimiento de acuerdo con la invención se usa preferiblemente licor negro, que se forma en un procedimiento de alcanolamina para la fabricación de celulosa. De acuerdo con un conocimiento de la invención, este licor negro contiene particularmente nitrógeno y está poco contaminado.

El licor negro líquido puede también comprender aquellas sustancias, que pueden influir en la viscosidad del licor negro líquido. Al respecto, en particular son por lo menos una alcanolamina libre, preferiblemente monoetanolamina libre.

45 Un perfeccionamiento preferido de la invención puede consistir en que se elimina una alcanolamina como contaminante, en particular una alcanolamina con uno a cuatro átomos de carbono, preferiblemente

monoetanolamina, monopropanolamina, monobutanolamina y/o diglicolamina. Pueden usarse alcanolaminas con cadenas de carbono tanto ramificadas como no ramificadas. De acuerdo con un perfeccionamiento particularmente preferido de la invención, se prefiere que se use monoetanolamina como alcanolamina. En particular las alcanolaminas con una corta longitud de cadena de carbono exhiben propiedades ventajosas en la formación del licor negro a partir de biomasa que contiene lignocelulosa. Estas alcanolaminas de cadena corta se separan de manera particularmente fácil del licor negro, a continuación de la formación del mismo.

Una realización ventajosa de la invención consiste en que se elimina alcanolamina libre del licor negro, preferiblemente monoetanolamina, mediante precipitación con subsiguiente filtración, centrifugación o prensado.

Se alcanza un perfeccionamiento conveniente de la invención cuando el licor negro tiene nitrógeno, en particular está formado con una cantidad de por lo menos una alcanolamina, preferiblemente monoetanolamina ligada. Puede alcanzarse un contenido de nitrógeno del licor negro por ejemplo cuando en el licor negro están presentes compuestos que tienen nitrógeno unido, en particular alcanolaminas. Estas pueden estar ligadas a particular a una fracción de lignina. Los compuestos que tienen nitrógeno unido, en particular alcanolamina ligada no exhiben las mismas propiedades corrosivas o dañinas para el medio ambiente así como tóxicas que los mismos compuestos en forma libre, no ligada. Mediante la formación del licor negro con una fracción de nitrógeno, que está ligada al licor negro, se garantiza un retardo en la liberación de compuestos que contienen nitrógeno, en el marco de una descomposición microbiana o degradación del licor negro. Con ello puede usarse un licor negro tal, que exhibe por ejemplo alcanolamina ligada, en particular monoetanolamina, como depósito de fertilizante, en el que los microorganismos pueden transformar este licor negro en compuestos de nitrógeno disponibles para las plantas.

Un perfeccionamiento particularmente preferido de la invención prevé que los sólidos en polvo comprendan componentes orgánicos y/o inorgánicos de fertilizante, en particular sustancias que contienen nitrógeno, minerales, aglutinantes, bentonita, leonardita, elementos traza, otros nutrientes para las plantas, protectores de plantas, mejoradores de suelo, microorganismos o una combinación de ellos. La adición de componentes orgánicos y/o inorgánicos de fertilizante como sólidos en polvo al licor negro de acuerdo con la invención, puede influir de manera conveniente sobre el crecimiento de las plantas. Al respecto, como componentes de fertilizante se entienden en particular aquellos materiales que requiere la respectiva planta para la generación de biomasa, sustancias que aceleran y/o promueven el crecimiento de la planta así como sustancias que promueven el crecimiento de las plantas en tanto las protegen de influencias externas, que pueden afectar de manera peligrosa, inhibiendo o desacelerando la salud o el crecimiento de las plantas. Tales sustancias pueden comprender en particular fungicidas, herbicidas, pesticidas así como toda otra composición o sustancia familiar para los expertos, para la protección de plantas ante influencias externas. Las influencias externas comprenden también aquellas influencias que no sólo pueden actuar sobre la superficie, sino también en el interior de las plantas, como por ejemplo enfermedades, parásitos o fitotoxinas. Además, como componentes de fertilizante de acuerdo con la invención se entienden sustancias o composiciones, que modifican los suelos de una manera y forma saludable para el crecimiento de las plantas. El concepto de componentes orgánicos y/o inorgánicos de fertilizante es entendido de manera familiar por los expertos. Además, el concepto de componente orgánico de fertilizante comprende también componentes biológicos de fertilizante, acaso fertilizantes orgánicos y también microorganismos. Tales microorganismos pueden controlar procesos de degradación y descomposición de los componentes de fertilizante y así cuidar de una liberación de nutrientes alineada con la demanda.

Puede alcanzarse un perfeccionamiento particularmente conveniente de la invención suministrando el licor negro y los sólidos a un extrusor y combinándolos allí y extrudiéndolos a la salida del extrusor hasta dar cuerdas, que son tronzadas hasta dar los gránulos. Mediante la extrusión puede alcanzarse de manera focalizada en la masa de gránulos una fluidez y capacidad para ser moldeada de manera plástica, así como un granulado de forma particularmente estable después del tronzado de la cuerda extrudida. Para el tronzado se prevé preferiblemente un dispositivo de corte, en particular un cuchillo rotativo en el lado exterior de la herramienta de moldeo en forma de placa. Para esto, mediante el extrusor se pone en acción simultáneamente el dispositivo de mezcla de acuerdo con la invención. Mediante la presión así como la alimentación de líquido se ajusta la consistencia deseada, preferiblemente pastosa de la mezcla. En particular puede usarse un extrusor de varios husos en operación de rotación contraria o en el mismo sentido. Esto cuida de una buena mezcla y tratamiento previo de la masa de extrusión. El uso de un extrusor puede hacer posible que los tamaños de grano del granulado moldeado estén en un intervalo igual, sin embargo por lo menos similar. De modo alternativo, una modificación ventajosa de la invención puede consistir en que el granulado sea generado mediante aglomeración. Para ello, por medio de fuerzas capilares, aglutinantes, atracción molecular, así como uniones que se bloquean unas a otras en superficies dentadas o fibrosas, puede alcanzarse un aumento del tamaño de grano mediante movimiento del material que va a aglomerarse.

Un perfeccionamiento preferido de la invención puede consistir en que el licor negro esté formado de biomasa que contiene lignocelulosa, en particular de plantas anuales, preferiblemente de paja de cereales y exhiba por lo menos parcialmente lignina de bajo peso molecular. La lignina es un componente esencial del licor negro formado por

lignocelulosa. En la descomposición de esta biomasa puede escindirse el biopolímero de lignina en componentes más pequeños de lignina o bien unidades de lignina de bajo peso molecular. En esta relación puede hablarse también de una lignina degradada o reactiva. La lignocelulosa está presente tanto en plantas que tienen madera como en las que no. Según un perfeccionamiento de la invención, se prefiere particularmente que el licor negro esté formado de paja de trigo. Sin embargo, puede usarse también todo otro material vegetal con una fracción de lignocelulosa.

Una forma particularmente ventajosa de la invención consiste en que en la formación del licor negro los componentes presentes de lignina son descompuestos hasta una fracción predominante en compuestos monoméricos, diméricos a triméricos. Una fracción mayor de los compuestos monoméricos, diméricos a triméricos formados de las unidades de lignina del licor negro puede influir de manera ventajosa en la cantidad de alcanolamina, en particular monoetanolamina ligada en el licor negro. Se prefiere particularmente una fracción de compuestos monoméricos, diméricos a triméricos de los componentes de lignina de 20 % a 90 %, preferiblemente de 40 % a 60 % de la lignina presente.

Un perfeccionamiento de la invención consiste de manera particularmente ventajosa en que en la formación del licor negro, la biomasa que contiene lignocelulosa es descompuesta con por lo menos una alcanolamina, en particular con monoetanolamina. La alcanolamina, en particular monoetanolamina, puede contribuir a la formación de licor negro a partir de biomasa que contiene lignocelulosa, en particular en la separación de la fracción que contiene celulosa y hemicelulosa de los componentes de lignina y otros componentes solubles del licor negro. El residuo difícilmente soluble puede ser suministrado para la obtención de celulosa en un reproceso. Para hacer posible un rendimiento elevado de licor negro a partir de la biomasa que contiene lignocelulosa, puede ser ventajoso adicionalmente recurrir a otro disolvente para el componente de lignina. Preferiblemente, el otro disolvente puede exhibir una fracción de agua. Durante la extracción del licor negro a partir de biomasa que contiene lignocelulosa, puede ser ventajoso que la temperatura de reacción esté por encima de la temperatura ambiente, aunque por debajo de la temperatura de descomposición de la alcanolamina usada. Una elevada temperatura de reacción durante la obtención del licor negro puede contribuir a una más rápida y exhaustiva disolución del componente de lignina a partir de la biomasa que contiene lignocelulosa.

Un perfeccionamiento preferido de la invención puede consistir en que, para el mejoramiento del rendimiento, tiempo de reacción y/o para la reducción de la temperatura de reacción necesaria, a la descomposición de la biomasa que contiene lignocelulosa se agreguen otras sustancias auxiliares. La presencia de sustancias auxiliares, en particular de sustancias auxiliares con efecto catalítico puede influir de manera ventajosa en la descomposición de la biomasa que contiene lignocelulosa. Las reacciones de descomposición en la biomasa son promovidas en presencia de sustancias auxiliares y se reprimen fuertemente las reacciones secundarias. Las sustancias auxiliares con efecto catalítico comprenden preferiblemente quinonas, en particular en forma de naftoquinona, antraquinona, antrona, fenantenquinona. La antraquinona ha probado ser bastante ventajosa como sustancia auxiliar catalítica, pero también pueden repercutir de manera ventajosa en la descomposición de la biomasa que contiene lignocelulosa, sus derivados sustituidos con alquilo, como 2-metil-antraquinona, 2-etil-antraquinona, 2,6-dimetil-antraquinona, 2,7-dimetil-antraquinona y similares.

Según un perfeccionamiento de la invención, es particularmente ventajoso que en la formación del licor negro se generen biopolímeros, en particular celulosa y sean separados del licor negro. Al respecto, son biopolímeros difícilmente solubles, los cuales son usados preferiblemente en la fabricación de papel.

Según un perfeccionamiento de la invención se prefiere particularmente que para la purificación del licor negro se separen biopolímeros difícilmente solubles, mediante filtración, centrifugación, sedimentación, prensado o lavado. Dependiendo de la modificación del respectivo proceso de separación entre licor negro y componentes de lignocelulosa difícilmente solubles, puede ser necesario ejecutar otras etapas para la purificación del licor negro de los componentes difícilmente solubles, en particular componentes de celulosa y hemicelulosa. Aquí puede ser ventajoso aprovechar, en la separación de componentes difícilmente solubles, la comparativamente elevada solubilidad del licor negro en disolventes adecuados.

Una realización particularmente preferida de la invención consiste en que el fertilizante comprende gránulos, que están formados de una mezcla de licor negro y sólidos en polvo. Para ello, se prefiere particularmente que el licor negro contenga nitrógeno. La mezcla pastosa extrudida que comprende licor negro y sólidos en polvo puede, después del moldeado de los gránulos, ser liberada del disolvente presente mediante un procedimiento adecuado, familiar para los expertos, para generar gránulos de fertilizante que tienen forma estable. Esto puede suceder en particular mediante calentamiento, baja presión, un aglutinante para el disolvente o una combinación de ellos. Puesto que el licor negro contiene en los gránulos en particular alcanolamina ligada, preferiblemente monoetanolamina, el proceso de secado de la mezcla pastosa extrudida no conduce a una pérdida significativa de componentes del granulado que tienen nitrógeno, los cuales pueden ser suministrados para el uso como fertilizante.

Según un perfeccionamiento de la invención, se prefiere particularmente que los gránulos contengan alcanolamina ligada, preferiblemente monoetanolamina, preferiblemente con una fracción de 1 % a 40 % de alcanolamina ligada, en particular monoetanolamina. Para garantizar un suministro suficiente con un compuesto que tiene nitrógeno disponible para las plantas, mediante el granulado de acuerdo con la invención, es ventajoso proporcionar una elevada cantidad de alcanolamina ligada, en particular monoetanolamina, en el licor negro procesado. Dependiendo de la modificación del proceso de fabricación del licor negro, esta cantidad de alcanolamina ligada puede estar sometida a fluctuaciones. Para ello, la inclusión de alcanolamina en el licor negro para dar alcanolamina ligada, en particular monoetanolamina ligada, puede depender de la cantidad de compuestos formados de bajo peso molecular, en particular de compuestos monoméricos, diméricos a triméricos de las unidades de lignina en el licor negro.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un fertilizante que contiene nitrógeno, en el cual  
 5 - se descompone con alcanolamina una biomasa que contiene lignocelulosa de plantas anuales y con ello se forma un licor negro,  
 -del licor negro líquido se elimina por lo menos alcanolamina libre como un contaminante, permaneciendo en el licor negro alcanolamina ligada, y  
 -se usa el licor negro para formar el fertilizante,  
**caracterizado porque,**  
 10 -después de la eliminación de la alcanolamina libre, se enfría a temperatura ambiente el licor negro con la alcanolamina ligada y se combina con agua, con lo cual se ajusta un estado fluido definido del licor negro,  
 -se suministra el licor negro fluido a un extrusor de varios husos como dispositivo de mezcla y se combina en el extrusor de varios husos con sólidos en polvo que comprenden sustancias que tienen fósforo y potasio como componentes de fertilizante, hasta dar una mezcla pastosa de fertilizante, y  
 15 - a la salida del extrusor de varios husos se extruye la mezcla pastosa de fertilizante hasta dar cuerdas que son moldeadas hasta dar granos de fertilizante.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,  
**caracterizado porque,**  
 20 como contaminante se elimina alcanolamina con 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente monoetanolamina, monopropanolamina, monobutanolamina y/o diglicolamina.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2,  
**caracterizado porque,**  
 25 la alcanolamina libre, preferiblemente monoetanolamina, es eliminada mediante precipitación con subsiguiente filtración, centrifugación o prensado del licor negro.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,  
**caracterizado porque,**  
 30 se forma el licor negro con una fracción de monoetanolamina como una alcanolamina ligada.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4,  
**caracterizado porque,**  
 35 el sólido en polvo comprende componentes de fertilizante orgánicos y/o inorgánicos, en particular sustancias que contienen nitrógeno, minerales, aglutinantes, bentonita, leonardita, elementos traza, otros nutrientes para plantas, agentes protectores de las plantas, mejoradores del suelo, microorganismos o una combinación de estos.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5,  
**caracterizado porque,**  
 40 a la salida del extrusor la cuerda es tronzada hasta dar gránulos.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6,  
**caracterizado porque,**  
 45 el licor negro se forma de paja de cereales y exhibe por lo menos parcialmente lignina de bajo peso molecular.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7,  
**caracterizado porque,**  
 en la formación del licor negro, la mayor parte de los componentes presentes de lignina son desintegrados hasta dar compuestos monoméricos, diméricos a triméricos.  
 50
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8,  
**caracterizado porque,**  
 en la formación del licor negro, la biomasa que contiene lignocelulosa es descompuesta con por lo menos una alcanolamina que exhibe monoetanolamina.  
 55
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9,  
**caracterizado porque,**  
 en la descomposición de la biomasa que contiene lignocelulosa para el mejoramiento del rendimiento y del tiempo de reacción y/o para la reducción de la temperatura de reacción necesaria, se suministran otras sustancias auxiliares.  
 60

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10,  
**caracterizado porque,**  
en la formación del licor negro se generan biopolímeros, en particular celulosa, y son separados del licor negro.

5

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11,  
**caracterizado porque,**  
para la purificación del licor negro se separan biopolímeros poco solubles mediante filtración, centrifugación, sedimentación, prensado o lavado.