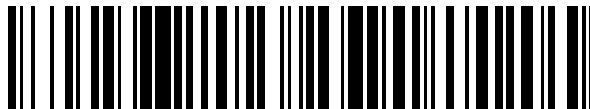


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 421**

21 Número de solicitud: 201730154

51 Int. Cl.:

C05F 11/02 (2006.01)

C09K 17/34 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

09.02.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.08.2018

71 Solicitantes:

**SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO-
ARAGONESA (100.0%)
PASEO INDEPENDENCIA 21, 3
50001 ZARAGOZA ES**

72 Inventor/es:

**CABALLERO LÓPEZ, Miguel Ángel y
TOLOSA CORTÉS, José Ignacio**

74 Agente/Representante:

AZAGRA SAEZ, María Pilar

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE FERTILIZANTE A PARTIR DE HULLA
SUBBITUMINOSA**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de un fertilizante organomineral a partir de hulla subbituminosa que comprende un proceso de oxidación alcalina por tratamiento de la hulla subbituminosa en KOH con borboteo de aire, obteniendo un producto rico en K y ácidos húmicos, que se puede complementar con otros elementos nutrientes para obtener toda una familia de fertilizantes organominerales.

La invención que se presenta aporta la principal ventaja de permitir un máximo aprovechamiento del producto, no perdiendo nada de producto, junto con una simplificación en el proceso que redundará en una mayor rentabilidad económica.

ES 2 678 421 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa

5 La presente memoria descriptiva se refiere, como su título indica, a un procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa.

Campo de la invención

10 Procesos para obtención de fertilizantes organominerales a partir de hulla subbituminosa u otros tipos de carbón.

Estado actual de la Técnica

Para facilitar la descripción del estado actual de la técnica, previamente realizaremos una serie de definiciones:

Fertilizante organomineral

15 Fertilizantes que se caracterizan por contener materia orgánica y una parte mineral. La parte mineral aporta los nutrientes que la planta necesita. De forma genérica son minerales que aportan los nutrientes principales (N, P y K), pudiendo aportar igualmente también nutrientes secundarios (Ca, Mg, S) y oligoelementos (Fe, Mn, Zn, etc...). La industria de los fertilizantes suministra todos estos elementos en multitud de fórmulas químicas y presentaciones comerciales

Sustancias húmicas/ácidos húmicos

20 Los ácidos húmicos son un componente principal de las sustancias húmicas, que son los principales componentes orgánicos del suelo (humus). Son complejas agrupaciones macromoleculares en las que las unidades fundamentales son compuestos aromáticos de carácter fenólico procedentes de la descomposición de la materia orgánica y compuestos nitrogenados, tanto cíclicos como alifáticos sintetizados por ciertos microorganismos presentes en la biomasa

30 Dentro de las sustancias húmicas se encuadran también los ácidos fúlvicos, caracterizados por ser solubles en medio ácido, a diferencia de los ácidos húmicos. De forma general, se suele nombrar a los ácidos fúlvicos dentro del conjunto de ácidos húmicos, nombrados a veces como extracto húmico. Por claridad, en el ámbito de esta memoria nos referiremos a ácidos húmicos incluyendo en dicha definición a los ácidos fúlvicos.

35 Son útiles en agricultura como enmiendas orgánicas ya que aportan algunas mejoras al suelo (porosidad, mejora de la estructura) y sirven para retener y liberar nutrientes de forma controlada, lo que hace que se necesite añadir menos nutrientes al suelo con la misma eficacia.

Aparece de forma típica en el suelo y en la materia orgánica. En este ámbito, en particular en el compost (residuos vegetales o animales) y en residuos orgánicos de origen urbano.

40 Es un componente que aparece en algunos lignitos. En la hulla subbituminosa en nivel bajo, en general.

Leonardita

45 Mineral que aparece a veces en las capas superiores de las minas de lignito/hulla subbituminosa y que se caracteriza por tener un alto contenido en ácidos húmicos (alrededor del 60-75%). La leonardita se forma a partir de capas de lignito que han sufrido meteorización. Es decir, por influencia de condiciones ambientales (humedad, presión, oxígeno, CO₂, NO_x, etc...) durante períodos de tiempo largos, en términos geológicos.

Lignito/hulla subbituminosa

50 De forma típica, el carbón se divide en cuatro tipos principales (antracita, hulla, lignito y turba), según su grado de mineralización o poder calorífico. A partir de esta clasificación general, se han intentado establecer diferentes clasificaciones más exhaustivas y específicas. La mayor parte de ellas, establecen una subdivisión en el campo de las hullas subbituminosas, dando tres grupos diferentes (A, B y C) en función de lo cerca (C) o lejos (A) que esté la hulla subbituminosa del lignito. A modo únicamente de ejemplo nombrar el libro "*Vitrinite Reflectance as Maturity Parameter. Applications and Limitations*. American Chemical Society, 1994"

55 En el estudio "*European Coal resources: a geographical database and map of EU coal basins including potential sources of coal bed methane based on a harmonised typology*, European Commission, DG Energy, 2012" se plantean varias clasificaciones de los carbones, incluso incluyendo la hulla subbituminosa y los lignitos dentro de un único grupo denominado "Low-rank coal".

60 En cualquier caso, el dato que parece reflejar de una forma más directa el grado de oxidación del carbón es el de la reflectancia de la vitrinita. Así, podemos decir que los lignitos y hullas subbituminosas poseen valores de reflectancia de la vitrinita con valores máximos que varían entre 0,45% y 0,60%, y valores mínimos de 0,25% y 0,30%, según las diversas fuentes. No existe una definición establecida oficialmente, pero esos márgenes marcan claramente la diferencia de estos tipos de carbones con el resto (turbas, hullas bituminosas, antracitas).

65

Los valores de reflectancia de la vitrinita han mostrado ser especialmente válidos como forma de determinar la reactividad de los diferentes carbones en procesos de licuefacción y oxidación. Por ejemplo:

- *Vitrinite Reflectance as Maturity Parameter. Applications and Limitations.* American Chemical Society, 1994.
- 5 - *Application of Coal Petrography in the Liquefaction of Subbituminous Coals and Lignites.* Alberta Geological Survey, 1983.
- *Caracterización y clasificación de los carbones cretácicos de Teruel. Relaciones entre sus características y el entorno geológico.* Instituto de Carboquímica-CSIC, 1993.

10 De forma general, un bajo valor de la reflectancia de la vitrinita indica una mayor reactividad frente a procesos de oxidación. Es un dato importante, dado que pequeñas diferencias en dicho valor pueden hacer variar las posibilidades de oxidación del lignito/hullas subbituminosas de un mismo origen geológico e incluso dentro de un propio yacimiento.

15 El uso de ácidos húmicos/leonardita en agricultura es bien conocido. En la literatura científica, en muchas ocasiones, se intercambian los nombres de lignito/leonardita/hulla, o se usa indistintamente, dando lugar a confusión, ya los mismos procesos descritos en la literatura científica, aplicados a distinto tipo de carbón (y por consecuencia, con diferentes concentraciones de ácidos húmicos) dan resultados necesariamente distintos de los originalmente previstos, muy frecuentemente insuficientes a los efectos pretendidos. Esto es aplicable incluso para carbones del mismo tipo, pero de distintas procedencias geográficas o explotaciones, ya que presentan asimismo diferentes concentraciones de ácidos húmicos. Esto implica que los procesos conocidos en la literatura científica no suelen ser extrapolables, y deben ser definidos y desarrollados para cada tipo específico de lignito, leonardita o hulla en concreto, especificando en los posible las características necesarias del mineral, especialmente a nivel de concentraciones de ácidos húmicos.

25 Es conocido dentro del estado de la técnica que se pueden extraer todos los ácidos húmicos presentes en lignito/leonardita por simple agitación del mineral en polvo en disoluciones alcalinas. De forma típica NaOH, KOH en concentraciones 0,1 M, 0,5 M o 1 M durante unas horas a temperatura ambiente. Los ácidos húmicos se disuelven en ese medio alcalino y se pueden separar de todo el resto (carbón, arenas, minerales) por simple filtración. Luego se precipitan por adición de un ácido hasta lograr un pH adecuado. Las variaciones a ese método (concentración de la disolución alcalina, temperatura elevada, más tiempo, etc...) son muy numerosas. Estos procedimientos solo permiten obtener los ácidos húmicos ya presentes en el carbón (lignito, leonardita o hulla subbituminosa), en forma de humatos de sodio o potasio.

35 Es conocido asimismo que es posible obtener ácidos húmicos a partir de lignito/hulla subbituminosa con bajo contenido en ácidos húmicos mediante la oxidación del lignito. La mejor alternativa consiste en actuar sobre el mineral pulverizado en una corriente de aire o de un gas, sin suspensión en líquidos, y pasa por el tratamiento del lignito/hulla subbituminosa en una corriente de oxígeno o aire a temperatura elevada. La dificultad de una buena interacción hace que los procesos requieran tiempos muy elevados de reacción (días) y temperaturas elevadas (150-170° C) lo que hace que resulten en procesos con elevado coste energético y bajas producciones. Todo ello hace que no resulten interesantes desde un punto de vista técnico/económico.

45 Como forma de mejorar la interacción entre el carbón y los posibles oxidantes se ha planteado el uso de tratamiento de suspensiones de lignito/hulla subbituminosa. Las principales alternativas descritas son:

- Oxidación con HNO₃. Método eficaz, pero con un coste elevado. Además, el HNO₃ puede reaccionar con algunos componentes típicos del lignito/hulla subbituminosa (S, minerales) provocando la generación de gases contaminantes como SO_x, a unir a los NO_x formados por la propia reacción. Ello implica un coste añadido de gestión de dichos gases contaminantes.
- 50 - Oxidación con H₂O₂. Igualmente muy eficaz, pero con los mismos problemas que el HNO₃.
- Oxidación con O₂ borboteado sobre una suspensión en agua calentada de carbón. Posterior extracción de los ácidos húmicos formados. Eficaz, pero muy caro debido al uso de O₂. La alternativa con aire implica nuevamente elevados tiempos de reacción y temperaturas elevadas, como ya ocurría con las reacciones en seco.
- 55 - Oxidación con O₂ borboteado sobre una suspensión alcalina (NaOH, KOH) calentada de carbón. Posterior extracción de los ácidos húmicos formados. Es eficaz, pero también de elevado coste económico dado el uso de NaOH o KOH asociado al uso de O₂, NaOH o KOH que se pierden en gran parte en el proceso de extracción.

60 Antecedentes de la invención

65 En la actualidad se conocen diversas publicaciones sobre este tema, entre las que podemos destacar las patentes UA57307 "Process for the preparation of complex organo-mineral fertilizer", JPH11157976 "Humus material extracted with alkali" y CN105439698 "Production method of humic acid iron compound fertilizer", que son procesos comunes de extracción, que simplemente extraen los húmicos y lo mezclan con fertilizantes minerales. No usan oxígeno y no generan nuevos ácidos húmicos.

Asimismo se conocen procesos como el descrito en la patente RO127192 "*Fertilizer with humic substances, process for preparing the same and method of application thereof*" que consiste en un proceso de filtración, que utiliza ácido fosfórico, y en el que simplemente se obtienen los ácidos húmicos que ya tiene el lignito de partida, no se generan más por reacción química del lignito. Hay que tener en cuenta que hay lignitos que tienen cantidades importantes de ácidos húmicos de forma natural.

También encontramos procesos como los descritos en las patentes CN102070375 "*Manufacturing method of active humic acid controlled-release fertilizer*" y CN103274797 "*Preparation method and activating reactor for granular potassium containing humic acid urea*" que mezclan lignito, NaOH y urea. La disolución de NaOH disuelve los húmicos y la urea y forman un compuesto líquido, lo añaden a un sólido y luego lo granulan, pero al igual que en los casos anteriores no se generan químicamente nuevos ácidos húmicos.

En la patente GB1283385 "*Preparation of humates from coal*" se describe como obtener ácidos húmicos por reacción de lignito con oxígeno, lo cual es bien conocido, incluso en seco. El problema es que precisa tiempos de reacción de días y temperaturas de 150°C, lo que encarece de forma limitativa el proceso. Utiliza ácidos como HNO₃ o HF, sistema más que conocido para obtener húmicos.

Descripción de la invención

Para solventar la problemática existente en la actualidad en la producción de fertilizantes a partir de carbón, debido a un coste económico tan elevado que la hace inviable, se ha ideado el procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa objeto de la presente invención, el cual comprende básicamente una fase de secado y molienda del mineral, seguida de una fase de oxidación alcalina, continuando con una fase de secado y finalizando con una fase de conformado.

Se parte de hulla subbituminosa con un contenido bajo en ácidos húmicos (6-10%) y caracterizada por un valor de reflectancia de vitrinita de entre 0,25% y 0,35%.

La fase de oxidación alcalina se realiza en un reactor de agitación y comprende un primer paso de precalentamiento de la disolución de KOH, un segundo paso de mezclado de la hulla subbituminosa con la disolución de KOH con una concentración comprendida entre 0,5 M y 1,5 M, preferentemente comprendida entre 0,75 M y 1 M, en una relación hulla subbituminosa/disolución KOH comprendida entre el 10% y el 30% peso/volumen, preferentemente comprendida entre el 20% y el 25% peso/volumen, seguido de un tercer paso de reacción a una temperatura comprendida entre 50°C y 90°C, preferentemente comprendida entre 60°C y 80°C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas, preferentemente 2 horas, durante el cual se borbotea aire a través de la mezcla. De esta fase se obtiene un producto en suspensión con un contenido en ácidos húmicos comprendido entre el 15% y el 25% en peso del total de la muestra seca y un contenido en K₂O comprendido entre el 15% y el 27% en peso del total de la muestra seca.

Están previstas asimismo unas fases opcionales de adición de complementos. La primera se realizaría entre la fase de oxidación alcalina y la fase de secado. La segunda se realizaría por adición sobre el producto seco y antes de la etapa de conformado. En ambas el producto obtenido se mezcla con otros elementos nutrientes, obteniendo diversas variedades de fertilizantes organominerales.

Ventajas de la invención

Este procedimiento de obtención de fertilizante organomineral a partir de hulla subbituminosa que se presenta aporta múltiples ventajas respecto a los procesos anteriormente descritos de oxidación y extracción.

En primer lugar debemos destacar el completo aprovechamiento del producto, ya que se realiza el secado de todo el resultado de la reacción, no perdiendo nada de producto, lo cual redundará en una mayor rentabilidad económica.

Es otra importante ventaja que en la reacción se generan químicamente nuevos ácidos húmicos, incrementando notablemente su porcentaje y permitiendo utilizar carbones o hullas subbituminosas con bajo contenido original en ácidos húmicos.

Otra ventaja destacable es que obtenemos en un solo paso un producto con contenido medio en húmicos y alto en K, que se puede comercializar directamente o de base para la formulación de otros organominerales.

Asimismo debemos resaltar que en este proceso se recupera gran parte del K posible usado en la reacción, quedando y enriqueciendo el producto final, aportándole valor añadido. Al eliminar la filtración común en procesos conocidos, se obtiene un producto de precio competitivo dado que el K usado ha servido tanto para incrementar la cantidad de ácidos húmicos finales como para ser directamente valorable por ser un elemento fertilizante primario. Se consigue dar valor al producto más allá del incremento logrado en ácidos húmicos.

También es importante hacer notar que este proceso consigue mantener en gran parte el S que tiene la hulla subbituminosa. Es conocido la presencia de S en hullas subbituminosas, lo que provoca problemas ambientales

5 en su uso como combustible. En los procesos clásicos de obtención de húmicos a partir de lignitos y hullas subbituminosas, se produce la oxidación del S que se descomponía en gases de tipo SOx. Ello conlleva un coste adicional derivado de la gestión medioambiental de dichos gases. La invención aquí descrita permite mantener en gran parte el contenido de S en la hulla subbituminosa, evitando la generación de SOx que deban ser gestionados y manteniéndolo en el producto. El S es un nutriente secundario que también añade interés y valor al producto. Se consigue dar valor al producto más allá del incremento logrado en ácidos húmicos.

10 Otro componente que suele venir asociado a las hullas subbituminosas son minerales, descrito como cenizas, siendo los más destacados la presencia de arcillas. En los procesos de oxidación y extracción clásicos, dichas arcillas se eliminan. Es bien conocido que las arcillas, en particular del tipo illita-caolinita, son capaces de reaccionar con álcalis hacia la formación de materiales de tipo zeolítico. Dentro del mundo de la agricultura es bien conocida la utilidad de los materiales zeolíticos como forma de aportar porosidad a los suelos, mejorar la retención de agua y la capacidad de retención de nutrientes permitiendo su liberación controlada, al igual que hacen los ácidos húmicos. Nuevamente se consigue un valor añadido al producto más allá del incremento logrado en la cantidad de ácidos húmicos.

15 En resumen, el proceso descrito permite la obtención de un producto fertilizante organomineral de forma sencilla a partir de una materia prima abundante y de fácil acceso como es la hulla subbituminosa. Respecto a los procesos conocidos, el proceso aprovecha todo el potencial del producto y permite la recuperación de todos los componentes usados en la reacción y que pueden ser valorizados dentro del campo de la fertilización agrícola.

Realización preferente de la invención

20 El procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa objeto de la presente invención, comprende básicamente una fase de secado y molienda del mineral, seguida de una fase de oxidación alcalina con borboteo de aire, continuando con una fase de secado de la totalidad de la solución obtenida y finalizando con una fase de conformado.

25 Para la realización de este procedimiento se parte de hulla subbituminosa con un contenido bajo en ácidos húmicos, comprendido entre el 6% y el 10%, con un valor de reflectancia de vitrinita comprendida entre 0,25% y 0,35%.

30 La fase de secado y molienda del mineral comprende un paso de secado y otro paso de molienda de la hulla subbituminosa.

35 La fase de oxidación alcalina se realiza en un reactor de agitación y comprende un primer paso de precalentamiento de la disolución de KOH, un segundo paso de mezclado de la hulla subbituminosa con la disolución de KOH con una concentración comprendida entre 0,5 M y 1,5 M, preferentemente comprendida entre 0,75 M y 1 M, en una relación hulla subbituminosa/disolución KOH comprendida entre el 10% y el 30% peso/volumen, preferentemente comprendida entre el 20% y el 25% peso/volumen, seguido de un tercer paso de reacción a una temperatura comprendida entre 50°C y 90°C, preferentemente comprendida entre 60°C y 80°C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas, preferentemente 2 horas, durante el cual se borbotea aire a través de la mezcla. De esta fase se obtiene un producto en suspensión con un contenido en ácidos húmicos comprendido entre el 15% y el 25% en peso del total de la muestra seca y un contenido en K₂O comprendido entre el 15% y el 27% en peso del total de la muestra seca.

40 La fase de secado se realiza hasta obtener un nivel de humedad del producto en suspensión obtenido comprendido entre el 0% y el 10% del peso total de la muestra si se va a obtener producto seco, comprendido entre el 10% y el 15% del peso total de la muestra si se va a hacer granulado, o comprendido entre el 30% y el 40% del peso total de la muestra si se va a hacer en pellets por extrusión. Los valores de humedad indicados son orientativos, basados en el estado de la técnica conocido para los distintos tipos de conformado, y en ningún caso limitativos.

45 La fase de conformado comprende, en caso necesario, un paso de extrusión de pellets o de granulado mediante platos granuladores, un paso de secado final, y un paso de empaquetado o embolsado.

50 El producto final obtenido es un fertilizante que se presenta en forma de granulado, pellets o polvo.

55 De forma evidente, aunque el producto así obtenido puede emplearse ya directamente como fertilizante, están previstas una o varias fases opcionales de adición de componentes complementarios que permiten formular toda una familia de productos fertilizantes organominerales.

60 A modo únicamente de ejemplo, nombramos algunas posibilidades de productos usados como componentes complementarios

- 65 - Materia orgánica: lignito, hulla subbituminosa, turba, leonardita, compost (de cualquier clase), etc...
- Nutrientes minerales primarios:

- 5
 - N: sulfato amónico, urea, amoníaco anhidro, cianamida cálcica, nitrato de cal, nitrato de Chile, nitrato amónico, nitrato amónico cálcico, nitrosulfato amónico, nitromagnesio, soluciones nitrogenadas o productos complejos con N.
 - P: superfosfatos (simple, doble o triple), fosfato bicálcico, escorias Thomas, fosforita triturada o fosforita calcinada.
 - K: cloruro potásico o sulfato potásico
- Nutrientes minerales secundarios:
 - 10
 - Ca: nitrato de cal, cianamida cálcica, superfosfatos (simple o triple) escorias Thomas, fosfatos naturales, yeso, calcita o dolomita.
 - Mg: cales magnésicas, dolomita o sepiolita.
 - S: sulfato amónico, nitrosulfato amónico, nitromagnesio, superfosfato de cal simple, superfosfato de cal triple, sulfato potásico.
- Enmiendas calizas como la cal o la dolomita.
- Oligoelementos, tales como Fe, Mn, B, Zn, Cu, Mb, Otros (Cl, Co, I, Se, F, Si, Al, etc.)
- 15
 - Otros, como por ejemplo aminoácidos y bioestimulantes en general.
 - O cualquier combinación de los anteriores.

20 En función de la naturaleza de dichos componentes complementarios, la fase opcional de adición de componentes complementarios se puede realizar bien entre la fase de oxidación alcalina y la fase de secado, bien como incorporación al producto una vez seco, entre la fase de secado y la fase de conformado, bien usando una combinación de ambas posibilidades.

25 Así, de forma preferente, entre la fase de oxidación alcalina y secado se añadirán aquellos componentes complementarios no solubles y/o que no se verán afectados por la temperatura del proceso de secado, como por ejemplo, materia orgánica, yeso, cal, dolomita, sepiolita, etc... Ello permitirá bajar el contenido en agua de la suspensión lo que redundará en un proceso más económico.

30 De igual forma, de forma preferente, tras el secado se añadirán aquellos componentes complementarios solubles y/o que sean más susceptibles de ser afectados por la temperatura, como por ejemplo las sales, la urea, los oligoelementos, aminoácidos, bioestimulantes, etc...

35 La persona experta en la técnica comprenderá fácilmente que puede combinar características de diferentes realizaciones con características de otras posibles realizaciones, siempre que esa combinación sea técnicamente posible.

Como muestra de la actividad experimental realizada para la obtención de este procedimiento, a continuación se muestran los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1 - Reacción a relación 20% en peso/volumen (hulla subbituminosa/KOH 1 M)

40 Se utilizaron 100 g de hulla subbituminosa que se colocaron en el reactor para añadir seguidamente 0,5 litros de disolución de KOH 1 M. Se inició el borboteo de aire y se fijó la temperatura a 80° C, manteniendo esta durante 4 horas. Al finalizar la reacción se procedió a secar la muestra en bandeja de acero inoxidable con corriente de aire a 75°C. El producto seco se recuperó del recipiente de secado y se molió finamente de forma manual. Se

45 obtuvieron 120 g de producto final.

Ejemplo 2 - Reacción a relación 10% en peso/volumen (hulla subbituminosa/KOH 1 M)

50 Se utilizaron 100 g de hulla subbituminosa que se colocaron en el reactor para añadir seguidamente 1 litro de disolución de KOH 1 M. Se inició el borboteo de aire y se fijó la temperatura a 80° C, manteniendo esta durante 4 horas. Al finalizar la reacción se procedió a secar la muestra en bandeja de acero inoxidable con corriente de aire a 75°C. El producto seco se recuperó del recipiente de secado y se molió finamente de forma manual. Se obtuvieron 145 g de producto final.

En la siguiente tabla se reflejan los resultados analíticos que definen la naturaleza de los productos obtenidos:

55 **Tabla.** Analítica de los productos

Muestra	% Ácidos húmicos	% K ₂ O
Hulla subbituminosa	9,2	0,21

Ejemplo 1 (20% p/v)	19,8	16,66
Ejemplo 2 (10% p/v)	25,1	26,95

5 Los datos recogidos en la tabla señalan claramente como se ha producido un lógico incremento en el contenido en K (expresado como % de K_2O) del producto, como consecuencia del método empleado que permite recuperar gran parte del K usado en forma de KOH en la reacción. Ese incremento en K se ve reflejado por el balance de masa favorable expresado en ambos ejemplos.

Igualmente se observa como se ha incrementado la cantidad de ácidos húmicos presentes en el producto. Ese incremento es más evidente si tenemos en cuenta que:

- 10
- En el ejemplo 1 el 19,8% de ácidos húmicos se refiere a un producto que contiene una cantidad de K que no tenía la hulla subbituminosa de partida. Si referimos el porcentaje de ácidos húmicos solo respecto a la hulla subbituminosa, que constituye el 83% del nuevo producto, vemos que el contenido en ácidos húmicos habría pasado del 9% al 23%.
- 15
- Siguiendo el mismo razonamiento, en el ejemplo 2 el 25,1% de ácidos húmicos se refiere a un producto que contiene una cantidad de K que no tenía la hulla subbituminosa de partida. Si referimos el porcentaje de ácidos húmicos solo respecto a la hulla subbituminosa, que constituye el 73% del nuevo producto, vemos que el contenido en ácidos húmicos habría pasado del 9% al 34%.

20 Por lo tanto, se observa como se pueden obtener productos ricos en ácidos húmicos y K a partir de hullas subbituminosas pobres en ácidos húmicos mediante un proceso sencillo, eficaz y viable económicamente. El producto obtenido puede ser usado directamente como producto fertilizante organomineral o servir de base para la formulación de fertilizantes organominerales.

25 Toda la información referida a ejemplos o modos de realización forma parte de la descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

- 1 – Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa **caracterizado porque** comprende
- 5 - una fase de secado y molienda del mineral, realizada partiendo de una hulla subbituminosa con un contenido bajo en ácidos húmicos, comprendido entre el 6% y el 10%, y con un valor de reflectancia de vitrinita comprendida entre 0,25% y 0,35%,
- una fase de oxidación alcalina con borboteo de aire realizada en un reactor de agitación,
- 10 - una fase de secado de la totalidad de la solución obtenida, y
- una fase de conformado.
- 2 – Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa, según las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque** la fase de oxidación alcalina comprende un primer paso de precalentamiento de la disolución de KOH, un segundo paso de mezclado de la hulla subbituminosa con la
- 15 disolución de KOH con una concentración comprendida entre 0,5 M y 1,5 M, en una relación comprendida entre el 10% y el 30% peso/volumen, seguido de un tercer paso de reacción a una temperatura comprendida entre 50°C y 90°C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas, durante el cual se borbotea aire a través de la mezcla.
- 20 3 – Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa, según las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque**, en la fase de oxidación alcalina, la concentración de KOH está comprendida entre 0,75 M y 1 M.
- 25 4 – Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa, según las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque**, en la fase de oxidación alcalina, la relación entre la hulla subbituminosa y la disolución de KOH está comprendida entre el 20% y el 25% peso/volumen.
- 30 5 – Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa, según las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque**, en la reacción de la fase de oxidación alcalina la temperatura está comprendida entre 60°C y 80°C.
- 35 6 – Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa, según las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque**, el tiempo de la reacción de la fase de oxidación alcalina es de 2 horas.
- 40 7 – Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa, según las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque** de la fase de oxidación alcalina se obtiene un producto en suspensión con un contenido en ácidos húmicos comprendido entre el 15% y el 25% en peso respecto del total de la muestra seca y un contenido en K₂O comprendido entre el 15% y el 27% en peso respecto del total de la muestra seca.
- 45 8 – Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa, según las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque** la fase de secado se realiza hasta obtener un nivel de humedad del producto en suspensión obtenido comprendido entre
- el 0% y el 10% del peso total de la muestra si se va a obtener producto seco,
- el 10% y el 15% del peso total de la muestra si se va a hacer granulado, o
- el 30% y el 40% del peso total de la muestra si se va a hacer en pellets.
- 50 9 – Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa, según las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque** la fase de conformado comprende, en caso necesario, un paso de extrusión de pellets o de granulado mediante platos granuladores, un paso de secado final, y un paso de empaquetado o embolsado.
- 55 10 – Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa, según las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque** comprende una fase de adición de componentes complementarios, realizada entre la fase de oxidación alcalina y la fase de secado, en la que el producto obtenido anteriormente se mezcla con otros elementos nutrientes no solubles y/o que no se verán afectados por la temperatura del proceso de secado, obteniendo diversas variedades de fertilizantes organominerales.
- 60 11 – Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa, según las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque** comprende una fase de adición de componentes complementarios, realizada entre la fase de secado y la fase de conformado, en la que el producto obtenido anteriormente se mezcla con otros elementos nutrientes solubles y/o susceptibles de ser afectados por la temperatura, obteniendo diversas variedades de fertilizantes organominerales.
- 65 12 – Procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa, según las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque** los componentes complementarios son elegidos del grupo formado por materia orgánica, nutrientes minerales primarios como N, P ó K, nutrientes minerales secundarios como Ca, Mg

o S, enmiendas calizas como la cal o la dolomita, oligoelementos tales como Fe, Mn, B, Zn, Cu, ó Mb, otros elementos como Cl, Co, I, Se, F, Si, ó Al, aminoácidos, bioestimulantes, o cualquier combinación de los anteriores.

- 5 13 – Fertilizante obtenido a partir de hulla subbituminosa según el procedimiento descrito anteriormente, **caracterizado porque** se presenta en forma de granulado, pellets o polvo.



②① N.º solicitud: 201730154

②② Fecha de presentación de la solicitud: 09.02.2017

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C05F11/02** (2006.01)
C09K17/34 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5688999 A (LEBO JR STUART E et al.) 18/11/1997, Columna 1, línea 51 – columna 3, línea 42; columna 4, líneas 19-29.	1,13
X	JUAN R et al. Production of humic acids from lignites and subbituminous coals by alkaline-air oxidation. 01/02/1990, Vol. 69, Páginas 161 – 165. Introduction, Experimental.	1-13
A	RU 2404150 A (MASHGEO CO LTD) 10/02/2010, Resumen [en línea] recuperado de EPODOC/EPO y WPI/DERWENT.	1-13
A	RU 2057105 A (TULAGOL STOCK CO), 27/03/1996, Resumen [en línea] recuperado de EPODOC/EPO y WPI/DERWENT.	1-13
A	RU 2051884 A (TULAGOL STOCK CO), 10/01/1996, Resumen [en línea] recuperado de EPODOC/EPO y WPI/DERWENT.	1-13
A	AU 4293289 A (COAL CORP OF VICTORIA) 26/04/1990, reivindicaciones 1-8, figura 1	1-13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
11.08.2017

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/4

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

C05F, C09K

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXPUS, TXPEP, NPL, COMPENDEX, BIOSIS, EMBASE.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.08.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-12	SI
	Reivindicaciones 1,13	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-13	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 5688999 A (LEBO JR STUART E et al.)	18.11.1997
D02	JUAN R et al. Production of humic acids from lignites and subbituminous coals by alkaline-air oxidation.	01.02.1990
D03	RU 2404150 A (MASHGEO CO LTD)	10.02.2010
D04	RU 2057105 A (TULAGOL STOCK CO)	27.03.1996
D05	RU 2051884 A (TULAGOL STOCK CO)	10.01.1996
D06	AU 4293289 A (COAL CORP OF VICTORIA)	26.04.1990

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un procedimiento de obtención de fertilizante a partir de hulla subbituminosa y al producto obtenido mediante este procedimiento.

El documento D01 recoge un procedimiento de obtención de un extracto de ácidos húmicos para su uso agrícola con las siguientes etapas: - Mezcla de partículas de mineral (lignito, hulla, turba) de tamaño medio 3 mm con una solución alcalina (ej. hidróxido de potasio) manteniendo una relación peso/volumen en la mezcla de 14-42%; - Reacción de oxidación de la mezcla con burbujeo de una corriente oxidante (aire, oxígeno o sus mezclas) a una temperatura de 140-180°C durante un tiempo de 1-4 h; - Separación del concentrado de ácidos húmicos y secado para la obtención de un sólido en polvo (Ver columna 1, línea 51-columna 3, línea 42; columna 4, líneas 19-29).

De este modo, las características de las reivindicaciones 1 y 13 ya son conocidas del documento D01 y por tanto dichas reivindicaciones no son nuevas a la luz del estado de la técnica conocido (Art. 6 Ley de Patentes 11/86).

Por otro lado, en el documento D02 se estudia un procedimiento de producción de ácidos húmicos a partir de hulla subbituminosa, para su uso como acondicionadores de suelos, que comprende las siguientes etapas: - Molienda del mineral hasta un tamaño de partícula inferior a 0.25 mm; - Oxidación alcalina con borbotado de aire de una mezcla de hulla subbituminosa y una disolución de hidróxido de potasio de concentración 0.5-1 M, siendo las condiciones de reacción las siguientes: relación peso/volumen de sólidos en la mezcla 5-10%, temperatura de reacción 80°C y tiempo de reacción de 1-4 horas (Ver Introduction, Experimental).

Si bien el documento D02 no recoge de forma explícita las etapas de secado y conformado de la solución obtenida que se contemplan en la reivindicación 1, se considera que estas etapas forman parte de la práctica habitual del experto en la materia dentro del campo técnico de obtención de fertilizantes a partir materiales bituminosos (Ver D03-D06), y en consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-9 y 13 de la solicitud no cumple con el requisito de actividad inventiva a la luz del estado de la técnica conocido (Art. 8 Ley de Patentes 11/86).

Por último, las reivindicaciones dependientes 10-12, relativas a una etapa de adición de componentes complementarios, no contienen ninguna característica técnica que, en combinación con las características de cualquier reivindicación de la que dependan, cumpla con las exigencias del artículo 8 de la Ley de patentes con respecto a la actividad inventiva, ya que la opción de añadir componentes complementarios para la formulación de diferentes composiciones fertilizantes es ampliamente conocida en el campo técnico y un experto en la materia podría considerar la inclusión de dicha etapa en el procedimiento divulgado en D02 sin el ejercicio de esfuerzo inventivo (Ver D03-D06).