

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 843 275**

51 Int. Cl.:

C05C 9/00 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

C05F 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.01.2015 PCT/EP2015/050176**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2015 WO15104296**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2015 E 15700060 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2020 EP 3092208**

54 Título: **Uso de compuesto de lignina para fertilizantes de urea que tiene dureza mejorada**

30 Prioridad:

09.01.2014 US 201461925346 P

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

16.07.2021

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**GARCIA MARTINEZ, RAFAEL, ALBERTO;
ALLAIS, CYRILLE, PAUL;
HUTTER, KLAAS, JAN;
INGOLDSBY, CHARLES, JAMES y
TOMAZ, CARLOS**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 843 275 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

Uso de compuesto de lignina para fertilizantes de urea que tiene dureza mejorada

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al uso de un compuesto de lignina y azufre elemental para proporcionar un fertilizante de urea que tiene propiedades físicas mejoradas, particularmente con una dureza mejorada y deseablemente también una mejor resistencia a la abrasión y al impacto.

10

Antecedentes de la invención

La urea se usa comúnmente como fertilizante, suministrando nitrógeno a las plantas. Los gránulos de urea a menudo son friables, se rompen en partículas más pequeñas y crean cantidades sustanciales de polvo durante el almacenamiento, transporte y uso.

15

El documento US 4,587,358 describe que las propiedades físicas de las partículas de urea pueden mejorarse al incorporar formaldehído o, más deseablemente desde una perspectiva de seguridad, al incorporar un lignosulfonato tal como lignosulfonato de calcio. El documento US 4,676,821 describe partículas de urea que contienen lignosulfonato de calcio y que, además, tienen un recubrimiento de azufre elemental. El recubrimiento de azufre permite una tasa de disolución controlada del fertilizante de urea. El documento WO 2013/098404 describe un proceso para la fabricación de composiciones que contienen azufre que comprenden al menos 70 % en peso de urea, menos de 30 % en peso de azufre elemental y 0,001 a 3 % en peso de lignosulfonato de calcio.

20

Los presentes inventores han buscado preparar un fertilizante de urea que tenga propiedades físicas mejoradas, en particular una dureza mejorada.

25

Resumen de la invención

Por consiguiente, la presente invención proporciona el uso de un compuesto de lignina y azufre elemental para preparar un fertilizante de urea que tiene el compuesto de lignina y el azufre elemental dispersos por todo el fertilizante y que tiene una dureza mejorada.

30

En la presente invención también se describe una composición fertilizante de urea-azufre que comprende de 50 a 99 % en peso de urea, de 1 a 25 % en peso de azufre elemental y de 0,1 a 5 % en peso de un compuesto de lignina, en la que los porcentajes en peso se basan en el peso de la composición de fertilizante y en la que el compuesto de lignina y el azufre se dispersan por todo el fertilizante.

35

Los presentes inventores han reconocido que la combinación del compuesto de azufre y lignina, dispersos por todo el fertilizante de urea, puede mejorar las propiedades físicas del fertilizante, particularmente cuando los componentes están presentes en una cantidad de 50 a 99 % en peso de urea, de 1 a 25 % en peso de azufre elemental y de 0,1 a 5 % en peso de un compuesto de lignina.

40

Descripción detallada de la invención

En la presente invención, se incorpora un compuesto de lignina en un fertilizante de urea-azufre.

45

El compuesto de lignina es adecuadamente un lignosulfonato. Los ejemplos de lignosulfonatos incluyen lignosulfonato de amonio, lignosulfonato de sodio, lignosulfonato de calcio y lignosulfonato de potasio. Preferiblemente, el lignosulfonato es lignosulfonato de calcio.

50

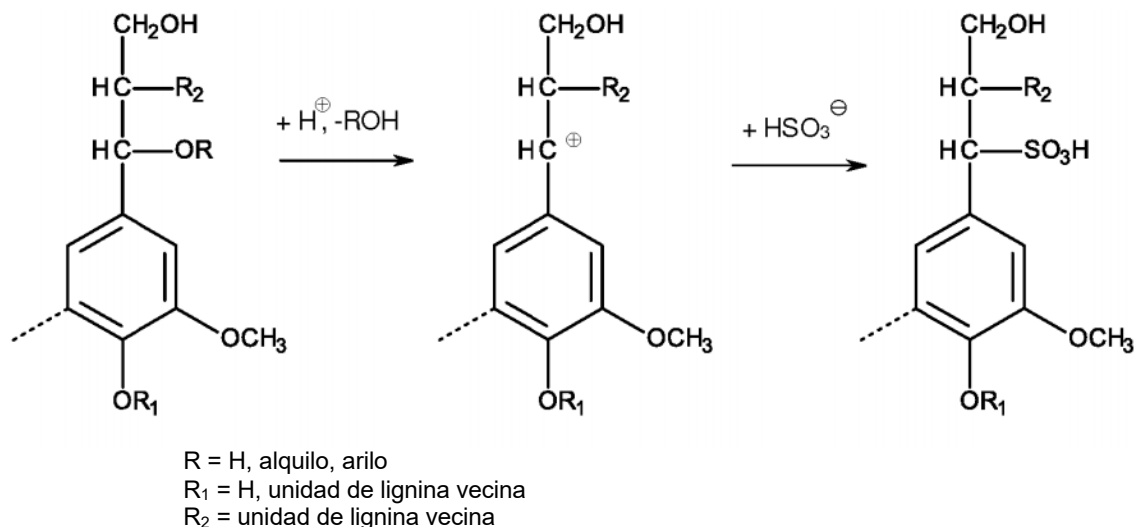
Los compuestos de lignina se derivan de la lignina, que se encuentra en el material celular de las plantas, por ejemplo, los árboles.

Las ligninas comprenden restos poliméricos sustituidos con propilfenol que están interconectados en diversas posiciones en el esqueleto de carbono a través de un grupo fenoxi. El lignosulfonato se puede producir a partir de lignina mediante un proceso de sulfito, en el que la materia prima adecuada, como la madera, se digiere a 140-170 °C con una solución acuosa de bisulfito de calcio en condiciones ácidas. Se forma un catión bencílico en las condiciones indicadas, que se inactiva mediante el ion sulfito para producir un derivado sulfonado que se separa.

55

60

65



Los detalles de este proceso se describen, por ejemplo, en Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources; M. N. Belgacem, A. Gandini; Elsevier, 2008, 225-241.

Dependiendo de la naturaleza de las condiciones de reacción, el lignosulfonato producido puede contener componentes de carbohidratos que están químicamente unidos a la estructura molecular del lignosulfonato. Este material encuentra aplicaciones comerciales como lignosulfonato azucarado, que puede tener, por ejemplo, un contenido de carbohidratos tan alto como 35 % en peso, dependiendo de las condiciones de fabricación. Se puede usar la fermentación alcohólica de una mezcla de lignosulfonato azucarado o el tratamiento químico selectivo por ultrafiltración para eliminar el contenido de azúcar para producir un lignosulfonato de calcio sin azúcar.

Los lignosulfonatos útiles como en la presente invención pueden ser lignosulfonatos azucarados o lignosulfonatos sin azúcar y pueden derivarse de materias primas de madera blanda o madera dura.

Por ejemplo, se ha encontrado que los lignosulfonatos azucarados derivados de la madera dura y los lignosulfonatos sin azúcar derivados de la madera blanda son de uso particular.

Preferiblemente, el contenido de carbohidratos de los lignosulfonatos, determinado por el método de prueba TAPPI T 249 cm-85 (implica un tratamiento ácido seguido de análisis de cromatografía de gases), puede ser como máximo 35 % en peso, más preferiblemente como máximo 15 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo 5 % en peso.

El peso molecular del lignosulfonato puede variar considerablemente y puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 7000 a 35 000 Daltons, preferiblemente de 12 000 a 28 000 Daltons.

El término lignosulfonato también abarca sales mixtas de diferentes iones tales como lignosulfonato de potasio/sodio o lignosulfonato de potasio/calcio.

La cantidad de compuesto de lignina en el fertilizante es adecuadamente al menos 0,05 % en peso basado en el peso de la composición fertilizante de urea, preferiblemente al menos 0,1 % en peso, más preferiblemente al menos 0,25 % en peso y lo más preferiblemente 0,75 % en peso. La cantidad de compuesto de lignina es adecuadamente menos de 10 % en peso, más preferiblemente menos de 5 % en peso y lo más preferiblemente menos de 1,5 % en peso.

La cantidad de urea en el fertilizante es adecuadamente al menos 50 % en peso basado en el peso de la composición fertilizante de urea, preferiblemente al menos 60 % en peso y más preferiblemente 75 % en peso. La cantidad de urea es adecuadamente menos de 99 % en peso y más preferiblemente menos de 95 % en peso.

El azufre elemental en el fertilizante de urea-azufre puede ser azufre químico de alta pureza (> 99,9 % S) obtenido del proceso Claus. Sin embargo, también se puede usar azufre elemental de pureza significativamente menor. Los ejemplos de dicho azufre elemental son la torta de filtración de azufre obtenida a partir de operaciones de fusión y filtración de azufre y el azufre obtenido a partir de diversos procesos químicos y biológicos de eliminación del gas H_2S . Típicamente, tales fuentes de azufre pueden contener en cualquier lugar en el intervalo de 30 a 99,9 % en peso, preferiblemente de 50 a 99,5 % en peso, más preferiblemente de 60 a 99,0 % en peso de azufre, y el resto comprende cal, yeso, sílice, hierro y otros materiales traza.

La cantidad de azufre elemental en el fertilizante es adecuadamente al menos 1 % en peso basado en el peso de la composición fertilizante de urea-azufre, y preferiblemente al menos 3 % en peso. La cantidad de azufre es adecuadamente menos de 50 % en peso, más preferiblemente menos de 25 % en peso y lo más preferiblemente menos de 7 % en peso.

5 Las cantidades preferidas de compuesto de lignina y azufre se determinan considerando cuántos de estos componentes se requieren para mejorar la dureza del fertilizante de urea frente al coste de estos componentes.

10 El compuesto de lignina y el azufre elemental se dispersan por todo el fertilizante. Por "dispersado por todo" el fertilizante, los inventores quieren decir que el compuesto de lignina y el azufre elemental se dispersan homogéneamente por todo el fertilizante, es decir, no solo en la superficie, ni solo en el núcleo de las partículas de fertilizante. No es deseable que el azufre está recubierto sobre la superficie de la urea. Los presentes inventores creen que el azufre disperso por toda la matriz de urea crea rupturas en la estructura del cristal de urea, disminuyendo así la fragilidad y mejorando la dureza. El tamaño medio de partícula del azufre elemental es
15 adecuadamente menor que 50 μm y preferiblemente menor que 20 μm . De forma adecuada, el tamaño medio de partícula del azufre elemental es mayor que 2 μm , y preferiblemente es mayor que 5 μm .

20 El fertilizante de urea puede comprender nutrientes vegetales adicionales. Dichos nutrientes vegetales pueden seleccionarse, pero sin limitarse a, potasio, fósforo, nitrógeno, boro, selenio, sodio, zinc, manganeso, hierro, cobre, molibdeno, cobalto, calcio, magnesio y combinaciones de los mismos. Estos nutrientes se pueden suministrar en forma elemental o en forma de sales como óxidos, hidróxidos, sulfatos, nitratos, haluros o fosfatos. La cantidad de micronutrientes adicionales para las plantas depende del tipo de fertilizante necesario y típicamente está en el intervalo de 0,1 a 30 % en peso, basado en el peso total del fertilizante, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 20 % en peso.

25 El fertilizante se puede preparar mediante un proceso que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar una primera corriente que comprende urea líquida;
- (b) proporcionar una segunda corriente que comprende azufre elemental líquido;
- 30 (c) mezclar la primera corriente y la segunda corriente en un dispositivo de mezcla en presencia de un compuesto de lignina para formar una emulsión que comprende partículas de azufre elemental microencapsuladas que se recubren con una capa del compuesto de lignina, en el que se aplica una temperatura de más de 135 °C que mantiene el azufre elemental y la urea sustancialmente en forma líquida en el dispositivo de mezclado; y
- 35 (d) someter la emulsión obtenida en la etapa (c) a una o más etapas de procesamiento adicionales para obtener el fertilizante de urea-azufre.

40 En la etapa (c) se hace uso de un dispositivo de mezclado. El dispositivo de mezclado que se usará en la etapa (c) puede ser adecuadamente un molino de dispersión en el que un rotor gira dentro de un estator ranurado o un mezclador estático. Preferiblemente, el dispositivo de mezcla es un molino de dispersión.

En la etapa (c) se pueden añadir uno o más nutrientes vegetales adicionales y/o se puede añadir un antiespumante.

45 En la etapa (d) la emulsión obtenida en la etapa (c) se somete a una o más etapas de procesamiento adicionales para obtener el fertilizante de urea-azufre. Una o más de las etapas de procesamiento adicionales comprenden someter la emulsión a un proceso de conformación para obtener el fertilizante de urea-azufre. El proceso de conformación puede ser adecuadamente un proceso de granulación, un proceso de formación de perlas, un proceso de compactación, un proceso de formación de tabletas o un proceso de compresión.

50 La emulsión de partículas de azufre elemental obtenida en la etapa (c) se puede combinar con uno o más componentes adicionales para obtener una mezcla de la emulsión y uno o más componentes adicionales y esto se puede someter a un proceso de conformación en la etapa (d). Uno o más de los componentes adicionales podrían ser otros productos fertilizantes. Por ejemplo, la roca fosfórica podría añadirse a la emulsión de partículas de azufre elemental antes de que se suministre al proceso de conformación en la etapa (d), proporcionando así un fertilizante de roca fosfórica-urea-azufre. Alternativamente, podría añadirse cloruro de potasio a la emulsión de partículas de
55 azufre elemental antes de que se suministre al proceso de conformación en la etapa (d), proporcionando así un fertilizante de urea-azufre-KCl. En una realización, podría añadirse ácido fosfórico a la emulsión de partículas de azufre elemental mientras está caliente y antes de suministrarlo al proceso de conformación en la etapa (d). El ácido fosfórico reaccionaría con la urea, proporcionando así un fertilizante de urea-fosfato-azufre. La emulsión de urea-azufre o el fertilizante de urea-azufre formado se pueden combinar con fertilizantes NPK, ya sea agregando la
60 emulsión de urea-azufre en el proceso de producción del fertilizante NPK (antes de la conformación del fertilizante) o mezclando gránulos del fertilizante de urea-azufre con gránulos de fertilizante NPK.

65 Otro material que podría incorporarse al fertilizante de urea-azufre es una arcilla como la bentonita. De forma adecuada, la arcilla podría añadirse a la emulsión de partículas de azufre elemental antes de que se suministre al proceso de conformación en la etapa (d).

La presente invención permite a la persona experta preparar un fertilizante que tiene una dureza mejorada, es decir, mediante el uso de un compuesto de lignina y azufre elemental para preparar un fertilizante de urea que tiene el compuesto de lignina y el azufre elemental dispersos en todo el fertilizante, la persona experta puede preparar un fertilizante que es más duro que un fertilizante que por lo demás es el mismo pero que no tiene el compuesto de lignina y azufre elemental dispersos por todo el fertilizante. La dureza se puede medir usando la prueba S-115 del IFDC (como se describe en el manual para determinar las propiedades físicas de fertilizantes del Centro Internacional de Desarrollo de Fertilizantes). Los fertilizantes preparados de acuerdo con la invención también pueden tener una resistencia a la abrasión mejorada (medida usando las pruebas S-116 y S-117 del IFDC), una resistencia al impacto mejorada (medida usando la prueba S-118 del IFDC) y una mejor tendencia a la aglomeración (medida usando las pruebas S-105 y S-106 del IFDC).

La invención se demostrará ahora por medio de un ejemplo que no pretende ser limitante de la invención.

Ejemplo

La planta piloto de granulación en tambor del Centro Internacional de Desarrollo de Fertilizantes (IFDC) ubicada en Muscle Shoals, Alabama, se usó para granular diferentes fertilizantes de urea recién fundida, azufre elemental recién fundido y varios aditivos.

Se bombearon urea recién fundida (urea de origen PCS microcomprimida), azufre recién fundido (de azufre canadiense comercial en forma de pastillas) y un producto de lignosulfonato de calcio comercial a un dispositivo de mezclado para producir una emulsión estable de azufre fundido en urea fundida. La emulsión estabilizada se mezcló con un auxiliar de granulación y se granuló usando una planta de granulación en tambor estándar que consta de un granulador de tambor, un enfriador rotatorio, una serie de cribas y trituradoras, una cinta exportadora de productos y una cinta de reciclaje de sólidos internos.

Se produjeron varias combinaciones de azufre, urea y lignosulfonato de calcio y se evaluaron varias propiedades físicas del producto granulado por los laboratorios del IFDC usando procedimientos estándar del IFDC del manual para determinar las propiedades físicas de fertilizantes del IFDC (IFDC R-10). Los resultados se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1
Composición química	N	47 %	40 %	40 %
	S (elemental)	0 %	13 %	14 %
	Lignosulfonato de calcio	0,0 %	0,0 %	0,2 %
Resistencia a la compresión	Resistencia a la compresión promedio, kg/gránulo	2,43	1,76	2,88
	Intervalo, kg/gránulo	1,00 – 4,00	1,15 – 2,85	1,70 – 4,70
Absorción/Penetración de Humedad	Absorción de humedad, mg/cm ²	256	311	311
	Penetración de humedad, cm	12,0	10,0	7,2
	Capacidad de retención de humedad, mg/cm ³	21	31,1	43
	Capacidad de retención de humedad, %	3,3	4,3	5,9
	Integridad de los gránulos, en húmedo	bueno	pobre	excelente

La adición de azufre elemental finamente dividido a los gránulos de urea, sin la presencia de lignosulfonato de calcio, tuvo algunos impactos positivos y negativos en las propiedades físicas del fertilizante en comparación con la urea. Por ejemplo, la absorción de humedad, la penetración de humedad, así como la capacidad de retención de humedad del Ejemplo Comparativo 2 son superiores a las del Ejemplo Comparativo 1, pero su resistencia a la compresión y su integridad de los gránulos, en húmedo, son peores que las del Ejemplo Comparativo 1. En base a lo anterior, no se puede demostrar claramente que el azufre finamente disperso solo aumente o disminuya la calidad de las propiedades físicas de la urea.

5 La adición de azufre elemental finamente dividido a los gránulos de urea en presencia de un aditivo de lignina conduce a un gránulo de propiedades físicas superiores a las de la urea pura. Todas las propiedades físicas estudiadas son superiores en el Ejemplo 1 en comparación con las del Ejemplo comparativo 1, y son iguales o superiores a las del Ejemplo comparativo 2. Los presentes inventores han descubierto que la combinación de un compuesto de azufre y lignina, dispersos por todo el fertilizante de urea, puede mejorar las propiedades físicas del fertilizante.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto de lignina y azufre elemental para preparar un fertilizante de urea que tiene el compuesto de lignina y el azufre elemental dispersos por todo el fertilizante y que tiene una dureza mejorada.
2. Uso de un compuesto de lignina y azufre elemental según la reivindicación 1, en el que el compuesto de lignina es un lignosulfonato.
3. Uso de un compuesto de lignina y azufre elemental según la reivindicación 2, en el que el compuesto de lignina es lignosulfonato de calcio.
4. Uso de un compuesto de lignina y azufre elemental según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de lignina está presente en una cantidad de al menos 0,25 % en peso basado en el peso del fertilizante de urea.
5. Uso de un compuesto de lignina y azufre elemental según la reivindicación 4, en el que el compuesto de lignina está presente en una cantidad de al menos 0,75 % en peso basado en el peso del fertilizante de urea.
6. Uso de un compuesto de lignina y azufre elemental según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fertilizante de urea comprende de 50 a 99 % en peso de urea y de 1 a 25 % en peso de azufre elemental, basado en el peso del fertilizante de urea.
7. Uso de un compuesto de lignina y azufre elemental según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fertilizante de urea comprende uno o más componentes fertilizantes adicionales seleccionados de potasio, fósforo, nitrógeno, boro, selenio, sodio, zinc, manganeso, hierro, cobre, molibdeno, cobalto, calcio, magnesio y combinaciones de los mismos.