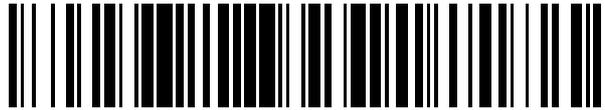


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 451**

21 Número de solicitud: 201131445

51 Int. Cl.:

<b>B01J 29/40</b>	(2006.01)
<b>C07C 1/00</b>	(2006.01)
<b>C07C 1/04</b>	(2006.01)
<b>C07C 15/00</b>	(2006.01)
<b>C07C 2/00</b>	(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**02.09.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**07.03.2013**

71 Solicitantes:

**GURADOOR, S.L. (100.0%)  
Ctra. Provincial, 79  
38390 Santa Úrsula (Tenerife) ES**

72 Inventor/es:

**GONZÁLEZ GONZÁLEZ, Daniel**

74 Agente/Representante:

**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA A PARTIR DE ALCOHOLES INFERIORES.**

57 Resumen:

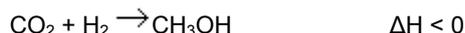
Procedimiento para la producción de energía a partir de alcoholes inferiores, en especial de metanol, donde tales alcoholes se obtienen a partir de gas de síntesis por un proceso de gasificación-pirólisis de carbón molido húmedo, procedimiento según el cual dichos alcoholes son sometidos a una deshidratación catalítica empleando un catalizador zeolítico a modo de catalizador ácido, dando como resultado olefinas, las cuales a su vez, con el mismo catalizador como tamiz molecular resultan, por hidrogenación, alquilación e isomerización, en parafinas altamente ramificadas y compuestos cíclicos y aromáticos, empleándose para ello el hidrógeno presente en el mencionado gas de síntesis.

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de energía a partir de alcoholes inferiores.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de energía a partir de alcoholes inferiores, en especial de metanol, donde tales alcoholes se obtienen por un proceso de gasificación-pirólisis de carbón molido húmedo en presencia de diversos catalizadores.

Más en particular, el gas de síntesis obtenido del proceso de gasificación-pirólisis del carbón se alimenta a un reactor catalítico, por ejemplo de tipo Lurgi, para la obtención de metanol a una temperatura de entre 240-270°C.



10 El alcohol así obtenido se emplea para la producción, por ejemplo, de combustibles industriales y domésticos.

15 El metanol se está empleando cada vez más en todo el mundo en una serie de aplicaciones innovadoras destinadas a satisfacer una demanda creciente de energía. El metanol es una alternativa de energía limpia que se puede producir a partir de gas natural, carbón y una serie de recursos renovables como la biomasa, los biogases de vertedero o las emisiones de centrales energéticas e industriales. Las características del metanol como combustible líquido a temperatura ambiente y las diversas fuentes a partir de las que se puede fabricar, lo convierten en una buena alternativa de combustible para automóviles, camiones y autobuses.

20 En particular, el metanol se utiliza como componente en el proceso de producción del biodiesel, además de como materia prima para la producción de éter dimetilico, un gas líquido de combustión limpia que se usa principalmente para cocinar y en calefacción, y que también es un buen sustituto del combustible diesel. También se está demostrando su uso comercial en tecnologías innovadoras de transformación de metanol a olefinas y metanol a gasolina.

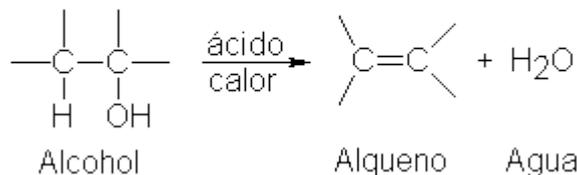
25 La reacción de metanol a hidrocarburos es una reacción descubierta a finales de los años 70 por investigadores de la compañía Mobil. Esta reacción tiene que ser catalizada mediante catalizadores de tipo zeolítico, principalmente y originalmente la zeolita ZSM-5. La reacción permite mediante dos deshidrataciones consecutivas el paso de metanol a dimetil éter y el paso de éste a hidrocarburos, inicialmente a olefinas ligeras. La reacción es un proceso de refinería que presenta un amplio rango de productos que van desde el metano hasta el duren. Dependiendo de las variables de reacción (temperatura, velocidad espacial, presión parcial de la alimentación, acidez del catalizador...) la selectividad de la reacción de metanol a hidrocarburos se ve modificada dando diferentes subprocesos tales como el MTG (metanol a gasolinas) o el MTO (metanol a olefinas) entre otros.

30 El principal problema de la reacción de metanol a hidrocarburos es la desactivación de los catalizadores zeolíticos por formación de coque desactivante en el interior de los poros del catalizador. Este proceso llega a bloquear los poros y a desactivar los centros activos del catalizador disminuyendo e incluso anulando su actividad.

35 Similarmente a los alquenos obtenidos del craqueo del petróleo, esencialmente acetileno, los alquenos obtenidos como residuos de los procesos de obtención de gas de síntesis pueden transformarse en alcoholes de interés sintético mediante hidratación. Por cuanto el etileno y el agua reaccionan en estado gaseoso (vapor) y la reacción se desarrolla en esta dirección disminuyéndose el número de moléculas en la mezcla, resulta que al desplazamiento del equilibrio en el sentido de formación del alcohol contribuye el aumento de la presión. Para conseguir que en este caso la reacción transcurra con bastante velocidad es necesario recurrir al empleo del catalizador y calentar las sustancias. Pero debido a que la reacción es exotérmica un calentamiento demasiado fuerte provocará la aceleración de la reacción que se desarrolla con absorción de calor, es decir, la descomposición del alcohol formado y el desplazamiento del equilibrio en el sentido inverso. Queda establecido que las condiciones óptimas para la hidratación del etileno son la temperatura de 280 a 300°C y la presión de 7 a 8 Mpa, sirviendo de catalizador de la reacción el ácido fosfórico depositado en un portador sólido. En estas condiciones, en su paso por el aparato de contacto se transforma en alcohol cerca del 5% del eteno inicial. En consecuencia, para convertir la producción en rentable es necesario separar el alcohol de los productos de la reacción y recircular el eteno para una nueva hidratación, es decir, es preciso realizar el proceso de circulación. También es evidente que los productos de escape de la reacción pueden utilizarse con el fin de calentar las sustancias que entran para la hidratación.

40 Por otro lado, la deshidratación de los alcoholes obtenidos requiere la presencia de un ácido y calor. En general, se puede proceder por dos métodos: (a) calentado el alcohol con ácido sulfúrico o fosfórico, y (b) haciendo pasar el vapor del alcohol sobre un catalizador, preferentemente alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a temperaturas elevadas. (La alúmina funciona como un ácido, como un ácido de Lewis o, por medio de grupos OH en su superficie, como un ácido de Lowry-Bronsted).

Deshidratación: eliminación 1,2 de H<sub>2</sub>O



La deshidratación es reversible. Al contrario de lo que ocurre con una eliminación 1,2 promovida por una base, ésta es reversible.

5 Igualmente, la hidrogenación de los productos olefinicos residuales de la obtención del gas de síntesis por gasificación-pirólisis de carbón conduce a la obtención de alcanos, que posteriormente se someten a procesos de reformado e isomerización para obtener alcanos ramificados de alto poder energético o compuestos aromáticos.

Así, la presente invención tiene como objeto un procedimiento para la producción de energía a partir de alcoholes inferiores, en particular de metanol, obtenidos a partir de un gas de síntesis mediante un proceso de gasificación-pirólisis de carbón que permite transformar tales alcoholes, mediante deshidratación con zeolitas, en olefinas, y éstas a su vez en parafinas altamente ramificadas y compuestos cíclicos y aromáticos.

Para ello, el metanol obtenido a partir del gas de síntesis tal como se ha mencionado anteriormente se hace pasar a través de un catalizador zeolítico a una temperatura de entre 340°C y 375°C, temperatura que se alcanza mediante calentamiento con vapor agua circulante desde el dispositivo de gasificación-pirólisis.

15 La propiedad catalítica de las zeolitas es resultado directo de su elevada área superficial y tipos de centros activos. La deshidratación o eliminación de agua de una molécula de alcohol conduce a la formación de alquenos u olefinas. Esta reacción de eliminación necesita un catalizador ácido, cuya misión es la de protonar al grupo hidroxilo y convertirlo en un buen grupo saliente con formación de un ion carbonilo y, por tanto, la reactividad está en función de la facilidad para la formación de dicho ión. En algunos casos un alcohol protonado puede ser atacado por otra molécula de alcohol. Esta reacción tiene lugar cuando, la deshidratación se efectúa alcoholes primarios no impedidos, el resultado del proceso es la formación de agua y un éter.

25 En general, la acidez de una zeolita está relacionada con los átomos de Al presentes en su red cristalina, sin embargo, no todos los centros ácidos de la zeolita tienen la misma actividad, y, por tanto, no todos son capaces de catalizar estas reacciones de deshidrogenación. Por esta razón, el catalizador zeolítico empleado en el procedimiento de la presente invención puede estar opcionalmente activado, preferentemente con amonio o ácido nítrico. Por ejemplo, los valores de los porcentajes de conversión para el 1-pentanol revelan que la zeolita activada es un excelente catalizador para la deshidratación de alcoholes lineales, ya que presentan una alta actividad en la conversión de 1-pentanol, sin un orden específico de actividad de los catalizadores, oscilando la conversión oscila entre el 99 y el 100%. Sin embargo, para la conversión del isopropanol (alcohol ramificado) es muy variado. La más probable explicación para este comportamiento se ve reflejada en la CIC, ya que la zeolita al ser activada con ácido disminuye la CIC, por lo que en la estructura van quedando menos cationes disponibles para ser intercambiados. Esto implica que al haber menos cationes intercambiables, el espacio entre ellos debe ser mayor, produciendo al final poros más grandes, cercanos a la región meso. Por el contrario (activación con nitrato de amonio) permite una mayor CIC (mas iones intercambiables) entran mas cationes a la estructura de la zeolita, obteniendo al final una estructura de poros más pequeños en la región micro, lo que limita a este catalizador preparado para ser usado en reacciones de sustrato voluminoso. Los productos formados en las diferentes reacciones fueron, 1-penteno e isopropeno respectivamente.

35 Por su parte, los alquenos obtenidos en estas reacciones de deshidratación de alcohol se transforman en los alcanos correspondientes mediante hidrogenación, procediendo el hidrógeno necesario del propio gas de síntesis obtenido en el proceso de gasificación-pirólisis, y éstos alcanos a su vez en otros ramificados de mayor octanaje mediante procesos de isomerización y reformado, mediante los correspondientes procesos de hidrogenación, isomerización y reformado, en reactores al efecto.

45 Así, tal como se ha mencionado anteriormente, de acuerdo con el procedimiento de la invención, el metanol obtenido a partir del gas de síntesis derivado de un proceso de gasificación-pirólisis de carbón se hace pasar a través de un catalizador zeolítico, opcionalmente activado, a una temperatura de entre 340°C y 375°C, temperatura que se alcanza mediante calentamiento con vapor agua circulante desde el dispositivo de gasificación-pirólisis.

En este punto se produce la deshidratación del alcohol mediante los centros ácidos activo del catalizador de zeolita, dando como resultado una mezcla de olefinas que, a su vez, se transforma parcialmente por el mismo catalizador en parafinas mediante alquilación, operando el catalizador como un tamiz molecular que permite la separación de las moléculas obtenidas en función de su tamaño de poro.

La mezcla constituida ahora por diversas especies moleculares se hace pasar entonces a través de una columna de destilación fraccionada con el objeto de su separación, dando como resultados fracciones de tipo alcano lineal y ramificado, así como compuestos aromáticos y, en escasa medida, alquenos residuales.

- 5 El procedimiento de la invención permite eliminar la principal desventaja de la reacción de metanol a hidrocarburos, esto es la desactivación de los catalizadores zeolíticos por formación de coque desactivante en el interior de los poros del catalizador, ya que la temperatura de procesado y el recirculado del hidrógeno y el agua residuales hacia el reactor de gasificación-pirólisis no permite la deposición de C en la superficie ni los poros del catalizador.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la producción de energía a partir de alcoholes inferiores, en especial de metanol, donde tales alcoholes se obtienen a partir de gas de síntesis por un proceso de gasificación-pirólisis de carbón molido húmedo caracterizado porque dichos alcoholes son sometidos a una deshidratación catalítica empleando un catalizador zeolítico a modo de catalizador ácido, dando como resultado olefinas, las cuales a su vez, con el mismo catalizador como tamiz molecular resultan, por hidrogenación, alquilación e isomerización, en parafinas altamente ramificadas y compuestos cíclicos y aromáticos, empleándose para ello el hidrógeno presente en el mencionado gas de síntesis.
- 10 2. Procedimiento para la producción de energía a partir de alcoholes inferiores según la reivindicación 1, caracterizado porque el metanol obtenido a partir del gas de síntesis derivado de un proceso de gasificación-pirólisis de carbón se hace pasar a través de un catalizador zeolítico, opcionalmente activado, a una temperatura de entre 340°C y 375°C, temperatura que se alcanza mediante calentamiento con vapor agua circulante desde el dispositivo de gasificación-pirólisis.
- 15 3. Procedimiento para la producción de energía a partir de alcoholes inferiores según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla resultante del proceso, constituida por diversas especies moleculares, se hace pasar entonces a través de una columna de destilación fraccionada con el objeto de su separación, dando como resultados fracciones de tipo alcano lineal y ramificado, así como compuestos aromáticos y, en escasa medida, alquenos residuales.



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131445

②② Fecha de presentación de la solicitud: 02.09.2011

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2010149339 A1 (TOPSOE HALDOR AS et al.) 29.12.2010, figura 1; páginas 4-5,7,12-15.	1-3
X	EP 0082701 A1 (MOBIL OIL CORP) 29.06.1983, figura 1; páginas 5,11-13.	1-3
X	US 4076761 A (MOBIL OIL CORP) 28.02.1978, columna 4, líneas 14-34; figura 1.	1-3
A	WO 2009033542 A1 (TOPSOE HALDOR AS et al.) 19.03.2009, páginas 1-2,4; figura 1.	1-3

#### 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  
21.03.2012

Examinador  
M. García González

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J29/40** (2006.01)

**C07C1/00** (2006.01)

**C07C1/04** (2006.01)

**C07C15/00** (2006.01)

**C07C2/00** (2006.01)

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

B01J, C07C

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, TXT, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.03.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-3	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-3	<b>NO</b>

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	WO 2010149339 A1 (TOPSOE HALDOR AS et al.)	29.12.2010
D02	EP 0082701 A1 (MOBIL OIL CORP)	29.06.1983

**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**

El objeto de la invención es un procedimiento en el que alcoholes inferiores, en particular metanol, obtenidos a partir de un gas de síntesis mediante un proceso de gasificación-pirólisis de carbón, se transforman en olefinas mediante deshidratación con zeolitas, y las olefinas se transforman a su vez en parafinas ramificadas y compuestos cíclicos y aromáticos.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de hidrocarburos a partir de gas de síntesis (obtenido por gasificación de un combustible sólido, por ejemplo, carbón) en el que dicho gas de síntesis se somete a una etapa catalítica de forma que se obtiene una corriente rica en metanol, dimetil éter y otros alcoholes, y a continuación dicha corriente se somete a una reacción catalizada por zeolitas de forma que se obtiene una corriente de hidrocarburos (gasolina) (figura 1, páginas 4-5, 7, 12-15).

El documento D02 recoge un procedimiento que comprende las siguientes etapas: obtener de gas de síntesis a partir de un combustible fósil (carbón), obtener hidrocarburos oxigenados (metanol, dimetil éter) a partir del gas de síntesis, poner en contacto la corriente obtenida en la etapa anterior con una zeolita, ZSM-5, (a una temperatura de 300- 650°C) de forma que se obtiene una corriente de hidrocarburos, y por último, poner en contacto dicha corriente de hidrocarburos con un catalizador, un metal impregnado en la zeolita ZSM-5 (a una temperatura de 350-650°C) de forma que se obtiene una corriente rica en compuestos aromáticos (benceno, tolueno, xileno..) (figura 1, páginas 5, 11-13).

Por tanto, el objeto técnico de las reivindicaciones 1-3 carece de novedad a la luz de lo divulgado en el estado de la técnica (Art. 6.1. de la Ley de Patentes 11/1986).