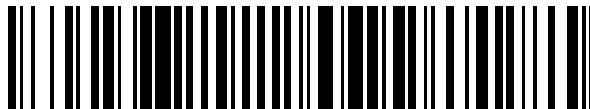


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 800**

21 Número de solicitud: 201131440

51 Int. Cl.:

**C10J 3/00** (2006.01)

**C10G 35/09** (2006.01)

**B01J 23/42** (2006.01)

**C10L 1/04** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**01.09.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**24.04.2013**

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 EL APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DE GAS DE SÍNTESIS.**

57 Resumen:

Procedimiento para el aprovechamiento de residuos de gas de síntesis procedentes de carbón molido húmedo, de acuerdo con un proceso de gasificación-pirólisis, que comprende someter los productos residuales de la formación de gas de síntesis a un tratamiento posterior con el fin de transformarlo en otros de tipo alcano ramificado y compuestos aromáticos, recuperándose el hidrógeno producido en estas reacciones y quedando disponible para su uso en otras plantas de procesado químico, como combustible o realimentado al propio proceso de gasificación-pirólisis para enriquecer el gas de síntesis.

ES 2 401 800 A1

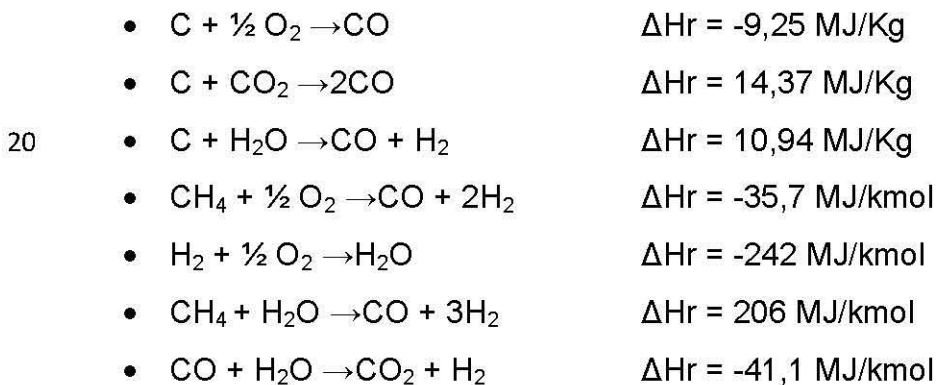
**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para el aprovechamiento de residuos de gas de síntesis.

En general, la presente invención se refiere a un procedimiento para el aprovechamiento de los residuos originados en un proceso de obtención de gas de síntesis, esencialmente una mezcla de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, a partir de carbón molido húmedo.

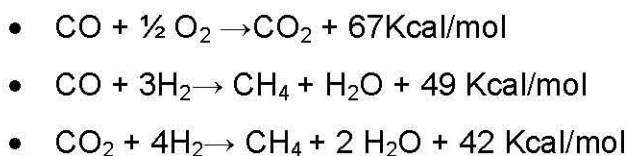
Concretamente, la invención se refiere a un procedimiento para el aprovechamiento de los residuos originados en un procedimiento de obtención de gas de síntesis, en especial a partir de un procedimiento de gasificación-pirólisis de carbón molido húmedo, consistiendo estos residuos esencialmente en gases de composición diversa que pueden emplearse como combustibles en algunos casos y como materias primas en otros, básicamente en forma de hidrocarburos saturados cíclicos y alicíclicos ramificados así como en forma de compuestos aromáticos,.

Las reacciones involucradas en la gasificación de carbón son esencialmente las siguientes:



25

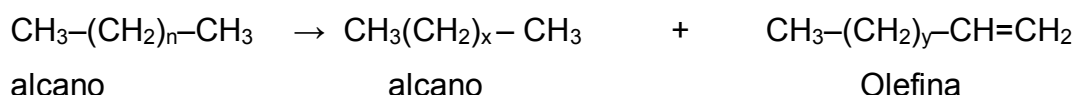
y en menor medida, como reacciones secundarias,



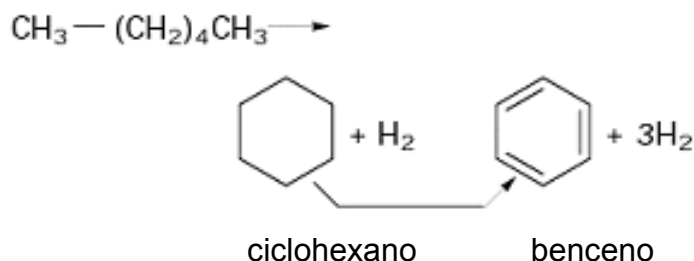
Debido a que las reacciones mencionadas son ciertamente equilibrios, factores diversos como la temperatura o la presión modifican en gran medida el rendimiento del proceso de gasificación así como la naturaleza de los productos residuales obtenidos, básicamente el gas resultante tiene un bajo porcentaje de metano, alquitranes (parafinas y olefinas) y aceites.

Al igual que los conocidos procesos de reformado de derivados del petróleo, el aprovechamiento de los productos residuales mencionados puede implicar un procedimiento de reformado, el cual puede llevarse a cabo con el fin de aumentar la volatilidad (reducción del tamaño molecular) o para convertir parafinas lineales en isoparafinas, olefinas y aromáticos y/o naftenos (cicloalcanos) en aromáticos. La naturaleza del producto final es influenciada por la estructura y composición de la nafta alimentada, esto por la naturaleza de la mezcla de hidrocarburos residual obtenida.

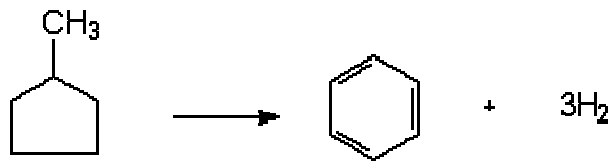
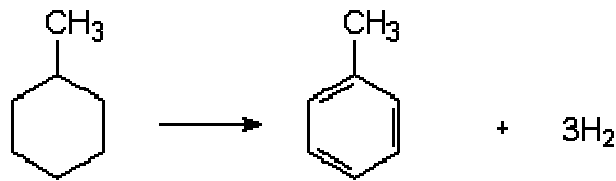
Así, durante el reformado térmico, las reacciones se parecen a aquellas en el craqueo de gasóleos: se reduce el tamaño molecular a la vez que se sintetizan olefinas y ciertos compuestos aromáticos. Por ejemplo, un alcano puede ser convertido en otro alcano de menor peso molecular y una olefina según la reacción siguiente, donde  $n > x + y$ ,



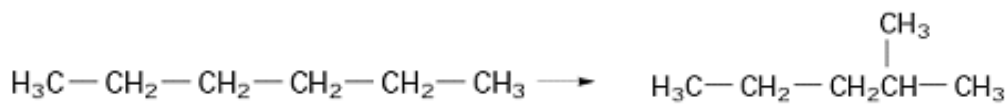
o un alcano puede transformarse en un cicloalcano, el cual se convierte a su vez en un compuesto aromático, tal como ocurre en la reacción a continuación:



En el reformado catalítico, el número de átomos de carbono de los constituyentes de la carga no varía. Por ejemplo, el ciclohexano se transforma en benceno. No obstante, el proceso es algo más complicado. Es posible convertir ciclohexanos sustituidos en bencenos sustituidos; parafinas lineales como n-heptano se convierten en tolueno y también ciclopentanos sustituidos pueden experimentar una expansión en el anillo y convertirse en aromáticos. Cuando se emplean naftas pesadas como materiales residuales, se forman metilnaftalenos. El reformado catalítico es una reacción que se produce a través de carbocationes; sin embargo, se ven favorecidas las reacciones de producción de aromáticos.

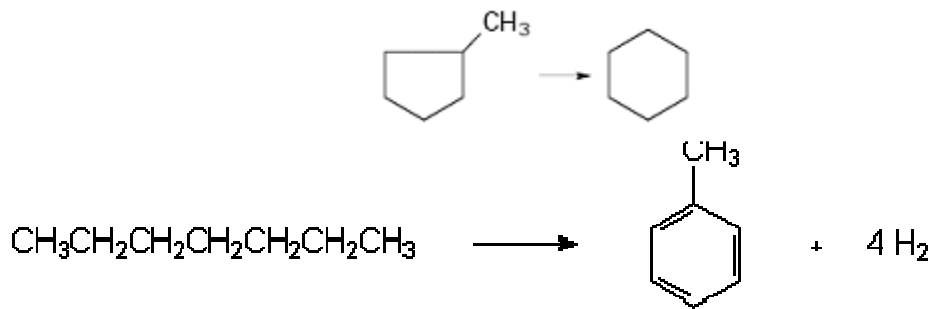


Por otro lado, en los procesos de isomerización, los alcanos se convierten en sus isómeros de cadena ramificada. Por ejemplo, el butano se isomeriza a isobutano para luego ser utilizado para la alquilación del isobutileno y otras olefinas. La fracción de 5 y 6 átomos de carbono que viene naturalmente en la gasolina, se isomeriza para dar productos de gran octanaje que después se mezclarán con gasolinas de bajo índice de octano. Por ejemplo,



20 Hexano

Isohexano



Así, es objeto de la invención proporcionar un procedimiento para el  
 5 aprovechamiento de los residuos originados en un procedimiento de obtención  
 de gas de síntesis, en especial a partir de un procedimiento de gasificación-  
 pirólisis de carbón molido húmedo, consistiendo estos residuos esencialmente  
 en gases de composición diversa que pueden emplearse como combustibles en  
 algunos casos y como materias primas en otros, básicamente en forma de  
 10 hidrocarburos saturados cíclicos y alicíclicos ramificados, así como en forma de  
 compuestos aromáticos.

Son conocidos diferentes procesos de reformación de gasolinas, gracias  
 los cuales se aumenta el rendimiento de las gasolinas así como su número de  
 octanos. El contenido original de gasolinas que proviene del petróleo es  
 15 insuficiente para cubrir la alta demanda del mercado, por lo que se hace  
 necesario transformar en gasolinas algunas fracciones del petróleo de menor  
 valor. Las moléculas a las que se les asigna en mayor índice de octano son:  
 alcanos ramificados y aromáticos. Los alcanos lineales y naftenos tienen menor  
 índice de octano, y es deseable transformarlos en isómeros (ramificados) y en  
 20 aromáticos respectivamente. Las moléculas lineales tienden a detonar por  
 presión. Por ello, se trata de "reformar" dichas moléculas lineales en ramificadas  
 y cíclicas. Al ser más compactas no detonan por efecto de la presión. La  
 reformación puede realizarse de dos maneras distintas, mediante calor (se  
 denomina reformación térmica) o mediante calor y la asistencia de un  
 25 catalizador (reformación catalítica). Durante el proceso de reformación se libera  
 como producto hidrógeno.

El procedimiento aquí descrito permite aprovechar los residuos originados en un procedimiento de obtención de gas de síntesis, en especial en un procedimiento de gasificación-pirólisis de carbón molido húmedo, de forma que al menos parte de estos residuos se transforman en compuestos que presentan un mayor índice de octanos, tales como alcanos ramificados y compuestos aromáticos. Tal como se ha mencionado, debido a que durante este proceso se libera hidrógeno como producto final, dicho hidrógeno puede ser reciclado para su uso en plantas químicas posteriormente o ser realimentado al propio proceso de gasificación-pirólisis para enriquecer los gases de síntesis obtenidos.

Para ello, el procedimiento de la invención comprende someter los productos residuales de la formación de gas de síntesis a partir de carbón molido húmedo, de acuerdo con un proceso de gasificación-pirólisis, a un tratamiento posterior con el fin de transformar tales productos residuales en otros del tipo alcano ramificado y compuestos aromáticos, recuperándose el hidrógeno producido en estas reacciones y quedando disponible para su uso en otras plantas de procesado químico, como combustible o realimentado al propio proceso de gasificación-pirólisis con el fin de enriquecer el gas de síntesis obtenido.

Con tal fin, aguas abajo del reactor de gasificación-pirólisis, se dispone un reactor catalítico que opera a una temperatura de 1100°C, la cual es alcanzada mediante una alimentación de energía procedente del propio reactor de gasificación-pirólisis, bien en forma de calor o bien en forma de vapor de agua que previamente ha alimentado al reactor de gasificación-pirólisis.

En el interior de tal reactor catalítico, las reacciones de reformado e isomerización para obtener compuestos aromáticos y alcanos ramificados, de alto poder energético, son catalizadas mediante un catalizador basado en platino-renio-alúmina, preferentemente de platino, soportado, por ejemplo en alúmina, o no soportado. La temperatura a la que se lleva a cabo el proceso permite el desarrollo de las reacciones químicas antes mencionadas pero no conlleva la deposición de carbono sólido sobre la superficie del catalizador, ya

que se elimina esencialmente el hidrógeno obtenido como subproducto de reacción en el reactor catalítico y se recicla para otros usos o al mismo proceso de gaisificación-pirólisis, como se ha mencionado anteriormente, lo que elimina la necesidad de llevar a cabo una limpieza del catalizador para su uso en  
5 continuo, facilitando la producción de compuestos de alto valor energético como una etapa posterior a la gasificación-pirólisis del carbón.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el aprovechamiento de productos residuales de tipo metano, alquitranes, alcanos y alquenos y aceites obtenidos como subproductos de procesos de obtención de gas de síntesis a partir de carbón molido húmedo, donde el procedimiento comprende someter dichos productos residuales, de tipo metano, alquitranes, alcanos y alquenos y aceites obtenidos como subproductos de procesos de obtención de gas de síntesis a partir de carbón molido húmedo, a un tratamiento posterior para transformarlos en alcanos de mayor ramificación y compuestos aromáticos, **caracterizado porque** el hidrógeno gas obtenido como subproducto en estas reacciones se realimenta al propio proceso de gasificación-pirólisis para enriquecer el gas de síntesis y para favorecer la temperatura necesaria para que se siga produciendo gas de síntesis en el reactor de gasificación-pirólisis, generando con ello más subproductos metano, alquitranes, alcanos y alquenos y aceites, realimentándose dicho hidrógeno gas al proceso de gasificación-pirólisis.
2. Procedimiento para el aprovechamiento de productos residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque las reacciones para obtener compuestos aromáticos y alcanos de mayor ramificación son catalizadas mediante un catalizador basado en platino-renio-alúmina, preferentemente de platino, soportado, por ejemplo en alúmina, o no soportado.
3. Procedimiento para el aprovechamiento de productos residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque las reacciones para obtener compuestos aromáticos y alcanos de mayor ramificación se llevan a cabo en un reactor catalítico que opera a una temperatura de 1100°C situado aguas abajo del reactor de gasificación-pirólisis.





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131440

②② Fecha de presentación de la solicitud: 01.09.2011

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
A	GB 2009778 A (SHELL INT RESEARCH) 20.06.1979, figuras 1-2; página 1, líneas 1-30,75-95; página 6, líneas 30-60.	1-3
A	EP 0083875 A1 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 20.07.1983, páginas 1,7; página 33, línea 12 – página 34.	1-3
A	EP 0017474 A1 (STANDARD OIL CO) 15.10.1980, páginas 1-6.	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  
15.10.2012

Examinador  
M. García González

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C10J3/00** (2006.01)

**C10G35/09** (2006.01)

**B01J23/42** (2006.01)

**C10L1/04** (2006.01)

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

C10J, C10G, B01J, C10L

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.10.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-3	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-3	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<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	GB 2009778 A (SHELL INT RESEARCH)	20.06.1979
D02	EP 0083875 A1 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO)	20.07.1983

**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 para el aprovechamiento de los productos residuales de la formación de gas de síntesis en el que éstos se someten a un tratamiento posterior transformándose en alcanos de mayor ramificación y compuestos aromáticos, y en el que se realimenta el hidrógeno producido al propio proceso de gasificación-pirólisis para enriquecer el gas de síntesis.

El documento D01 recoge un procedimiento para la obtención de gasolinas a partir de carbón, en el que tras la gasificación del carbón, la corriente gaseosa obtenida se somete a una reacción catalítica para obtener una mezcla de hidrocarburos de la que se recuperan hidrocarburos aromáticos y alcanos ramificados (figuras 1-2, página 1 líneas 1-30,75-95, página 6 líneas 30-60).

El documento D02 recoge un procedimiento de reformado de naftas (procedente de la licuefacción de carbón, de un proceso de Fischer-Tropsch) con un catalizador de platino-rhenio (páginas 1, 7 y página 33 línea 12 - página 34).

Ninguno de los documentos citados en el IET ni ninguna combinación relevante de los mismos, divulga un proceso para el aprovechamiento de los productos residuales de la formación de gas de síntesis en el que el hidrógeno gas que se obtiene de estas reacciones se realimenta al proceso de gasificación-pirólisis, tal como se recoge en la reivindicación 1 de la solicitud, con el objetivo de enriquecer el gas de síntesis y favorecer la temperatura necesaria para que se siga produciendo gas de síntesis en el reactor de gasificación-pirólisis.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-3 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP)