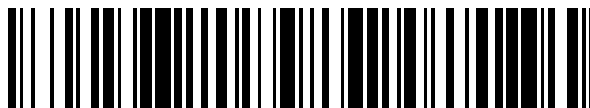


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 033**

21 Número de solicitud: 201530823

51 Int. Cl.:

C07C 1/04	(2006.01)	F24J 2/00	(2014.01)
C07C 2/00	(2006.01)		
C07C 15/00	(2006.01)		
C07C 29/00	(2006.01)		
C07C 9/16	(2006.01)		
C10J 3/00	(2006.01)		
C10J 3/16	(2006.01)		
F03G 6/00	(2006.01)		

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

12.06.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.12.2016

71 Solicitantes:

LYSPLY HIDROGENO BUTANOL GASOLINA, S.A.
(100.0%)
c/ Aceviño. Edificio Teide Mar. Ap. 439
38400 PUERTO DE LA CRUZ (Tenerife) ES

72 Inventor/es:

GONZÁLEZ GONZÁLEZ, Daniel;
VARGAS GORRIN, María Elena y
GONZÁLEZ URANGA, Daniel

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

54 Título: **PROCESO INDUSTRIAL PARA LA OBTENCIÓN Y EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA**

57 Resumen:

Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía.

La presente invención se refiere a un proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía, en particular en forma de hidrógeno gaseoso, alcoholes inferiores, preferentemente de cuatro átomos de carbono o menos, en particular butanol, metanol y etanol, o de alcanos ramificados e hidrocarburos aromáticos, a partir de la energía procedente de una planta termoeléctrica solar de alta temperatura, utilizando como productos de partida carbón y vapor de agua, esto es a partir de los residuos originados en un proceso de obtención de gas de síntesis, esencialmente una mezcla de CO, CO₂ y H₂, a partir de carbón molido húmedo.

ES 2 594 033 A1

DESCRIPCIÓN**PROCESO INDUSTRIAL PARA LA OBTENCIÓN Y EL ALMACENAMIENTO
DE ENERGÍA**

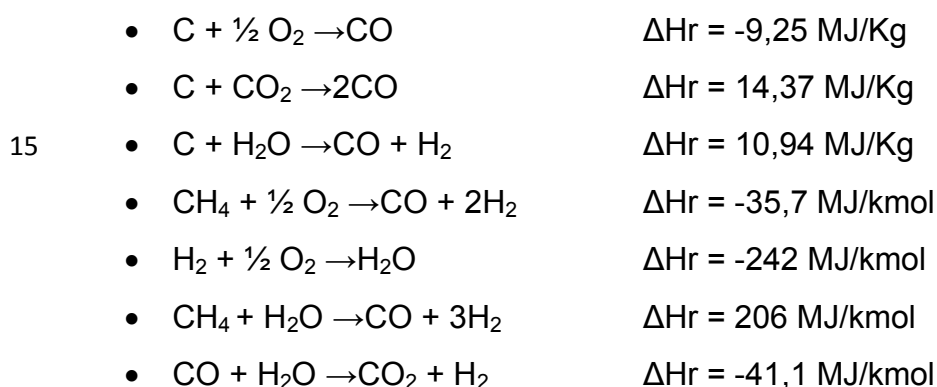
La presente invención se refiere a un proceso industrial para la obtención y el
5 almacenamiento de energía, en particular en forma de hidrógeno gaseoso,
alcoholes inferiores, preferentemente de cuatro átomos de carbono o menos, en
particular butanol, metanol y etanol, o de alcanos ramificados e hidrocarburos
aromáticos, a partir de la energía procedente de una planta termoeléctrica solar
de alta temperatura, utilizando como productos de partida carbón y vapor de
10 agua, esto es a partir de los residuos originados en un proceso de obtención de
gas de síntesis, esencialmente una mezcla de CO, CO₂ y H₂, a partir de carbón
molido húmedo.

Más en particular, el proceso de la invención permite obtener, por un lado,
alcoholes inferiores, de forma que la energía solar procedente de una planta
15 termoeléctrica solar de alta temperatura alimenta desde el punto de vista
energético todos los pasos de procedimiento, proporcionando tanto la energía
eléctrica necesaria para llevar a cabo las etapas intermedias del procedimiento
como esencialmente los productos implicados en sus diferentes pasos (H₂, O₂,
vapor de agua y CO₂) a partir de una alimentación de carbón molido húmedo,
20 siendo los subproductos obtenidos en estas diferentes etapas de procedimiento
realimentados al propio proceso.

Se trata por tanto de un procedimiento que por una parte permite el
almacenamiento de la energía del sol en forma de alcoholes inferiores, alcanos
ramificados e hidrocarburos aromáticos, los cuales a su vez pueden constituir
25 combustibles alternativos a los combustibles fósiles o transformarse en
combustibles industriales y/o domésticos, y, por otra parte, debido a la
reutilización de los subproductos obtenidos en las diferentes etapas de
procedimiento, esencialmente elimina el peligro derivado de la producción de
residuos, tratándose por ello de un procedimiento especialmente ventajoso
30 desde el punto de vista medioambiental y productivo.

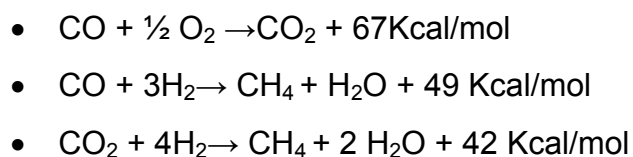
Concretamente, la invención se refiere a un proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía, básicamente en forma de hidrocarburos saturados cíclicos y alicíclicos ramificados, tales como alcoholes inferiores, por ejemplo metanol, etanol o butanol, así como en forma de compuestos aromáticos, a partir 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.

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



20

y en menor medida, como reacciones secundarias,



25

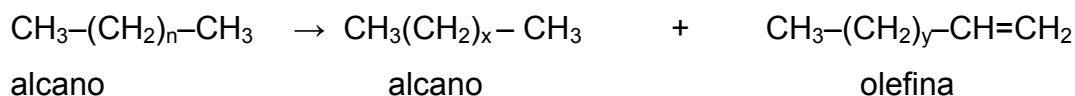
Debido a que las reacciones mencionadas son ciertamente equilibrios, factores diversos como la temperatura o la presión modifican en gran medida el rendimiento del proceso de gasificación así como la naturaleza de los productos residuales obtenidos, básicamente el gas resultante tiene un bajo porcentaje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

30

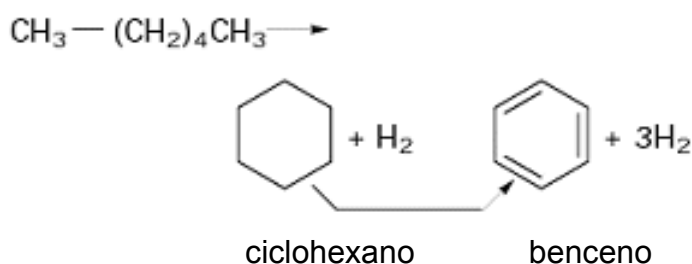
Al igual que los conocidos procesos de reformado de derivados del petróleo, el aprovechamiento de los productos residuales mencionados puede implicar un procedimiento de reformado, el cual puede llevarse a cabo con el fin de aumentar la volatilidad (reducción del tamaño molecular) o para convertir
 5 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.

10 Así, durante el reformado térmico, las reacciones se parecen a aquellas del 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 $n > x + y$,

15

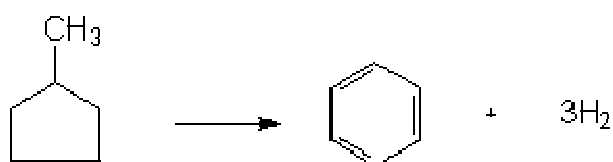
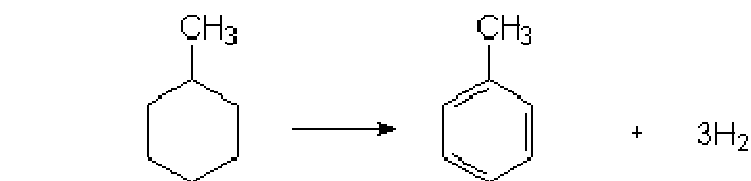


o un alcano puede transformarse en un cicloalcano, el cual se convierte a su vez
 20 en un compuesto aromático, tal como ocurre en la reacción a continuación:

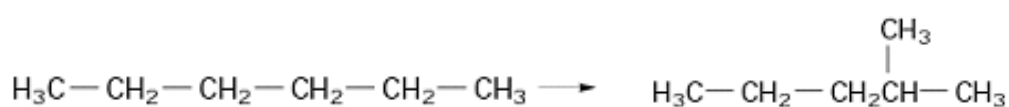


En el reformado catalítico, el número de átomos de carbono de los
 25 constituyentes de la carga no varía. Por ejemplo, el ciclohexano se transforma en benceno. No obstante, el proceso es algo más complicado. Es posible convertir ciclohexanos sustituidos en bencenos sustituidos; parafinas lineales como 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.



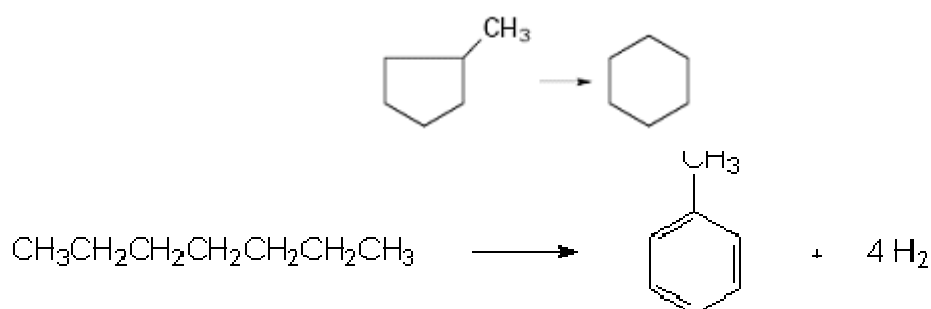
Por otro lado, en los procesos de isomerización, los alcanos se convierten en sus isómeros de cadena ramificada. Por ejemplo, el butano se isomeriza a isobutano para luego ser utilizado para la alquilación del isobutileno y otras olefinas. La fracción de 5 y 6 átomos de carbono que viene naturalmente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



Hexano

Isohexano

15



Así, un objeto de la invención es proporcionar un proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía, básicamente en forma de hidrocarburos saturados cíclicos y alicíclicos ramificados, así como en forma de compuestos aromáticos, a partir de los residuos originados en un procedimiento
5 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.

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

El procedimiento aquí descrito permite almacenar energía a partir de los
25 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, 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
30 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 procesamiento químico, como combustible o realimentado al propio proceso de gasificación-pirólisis con el fin de enriquecer el gas de síntesis obtenido.

Esencialmente, el proceso de la invención se estructura en las siguientes etapas:

- 1) Obtención de gas síntesis en un reactor a partir de una alimentación de vapor de agua procedente de una central termoeléctrica solar de alta temperatura, preferentemente diseñada a partir de parábolas de concentración solar, preferentemente de una superficie de captación solar de 5.000 m² y con focos correspondientes situados a 30 metros del vértice de cada parábola, alimentándose este vapor de agua mediante toberas adecuadas al reactor dual de gasificación/ pirolisis junto con carbón molido húmedo. El reactor permite mantener separados los gases H₂ y los basados en carbono (CO₂, CO) obtenidos como mezcla de gas de síntesis



- Las pequeñas cantidades de CH₄, H₂S y carbón libre que pueden quedar como residuos en el gas de síntesis se someten a una pirólisis en el mismo reactor dual, eliminándose esencialmente el carbón libre, el H₂S y parte del CO₂.

- 2) transformación de los productos residuales CO + CO₂ + H₂ en otros de tipo alcano, alcoholes inferiores, compuestos aromáticos, mediante correspondientes reactores catalíticos, empleando catalizadores adecuados para cada producto final que se desee obtener. Por ejemplo,

para obtener compuestos aromáticos empleando un catalizador de platino-renio-alúmina, preferentemente de platino, soportado, por ejemplo en alúmina, o no soportado; para obtener alcoholes inferiores empleando un catalizador de ácido fosfórico soportado.

5

En la etapa 1), previamente a la alimentación de vapor de agua, el reactor se alimenta de carbón molido húmedo tamizado a un tamaño de partícula adecuado de 90 mesh a 490 mesh, preferentemente mediante un molino de bolas con tamiz de 450 mesh.

10

El material inicial tamizado y húmedo pasa a una cámara de gasificación, donde se oxida parcialmente mediante una alimentación adicional de oxígeno, preferentemente procedente de un dispositivo de electrolisis asociado a la central solar, a una temperatura de aproximadamente 1.800°C-1.900°C gracias a la alta temperatura del vapor de agua alimentado desde la central solar. La cámara de gasificación está provista de un revestimiento refractario con el fin mantener la temperatura interna.

15

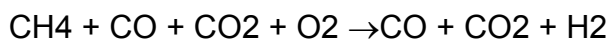
En una realización preferente de la invención, el material refractario de la cámara se basa en un material de fibrocemento de alúmina, sílice y calcáreo, preferentemente del tipo Superboard®, manteniendo un aislamiento con estabilidad dimensional hasta 3.500°C.

20

Así en el reactor de la etapa 1) se producen las reacciones de gasificación y pirólisis de carbón, que el dispositivo permite moler tras su alimentación en continuo, para obtener un gas de síntesis. El vapor de agua procedente de una central termoeléctrica solar de alta temperatura se alimenta al dispositivo reactor dual de gasificación-pirólisis ya alimentado con carbón molido, oxidándose éste parcialmente mediante O₂, preferentemente procedente de una etapa de electrolisis, y el vapor de agua procedente de la central solar, en un gasificador provisto en el interior del dispositivo reactor dual. El gas así formado consiste básicamente en H₂, CO, con pequeñas cantidades de CO₂, CH₄, H₂S y carbón libre. Para eliminarlas y acondicionar el gas de síntesis, se lleva a cabo una pirólisis en el mismo dispositivo reactor dual, eliminándose esencialmente el carbón libre, el H₂S y parte del CO₂. Brevemente, entre 38 y 705°C se produce la desvolatilización y el desprendimiento de carbono e hidrógeno, entre 705 y 1480°C de C y H₂O (g) y entre 1480 y 1815°C de C y O₂.

30

35



El reactor dual dispone de los catalizadores adecuados para que puedan tener lugar las diferentes reacciones, así como de los medios necesarios para mantener su integridad, tales como revestimientos refractarios, materiales
5 aislantes, camisas de refrigeración, etc. Por otro lado, el reactor dual incorpora un ciclón con el fin de eliminar cualquier residuo sólido del gas de síntesis obtenido.

Este reactor dual permite recoger los residuos del proceso anteriormente descrito para alimentarlos a la etapa 2) anteriormente citada, para su
10 reutilización en otros procesos, por ejemplo en procesos donde se emplean cenizas o para su reciclaje en forma de fertilizantes.

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
15 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, alcanos, alcoholes inferiores, de alto poder energético, son catalizadas mediante un catalizador
20 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
25 subproducto de reacción en el reactor catalítico y se recicla para otros usos o al mismo proceso de gasificación-pirólisis, como se ha mencionado anteriormente, lo que elimina la necesidad de llevar a cabo una limpieza del catalizador para su uso en continuo, facilitando la producción de compuestos de alto valor energético como una etapa posterior a la gasificación-pirólisis del carbón.

En una realización del proceso de la invención, éste incluye una etapa 3) de producción de energía a partir de los alcoholes inferiores obtenidos en la etapa 2) mediante deshidratación con zeolitas para obtener olefinas, y éstas a su vez para obtener parafinas altamente ramificadas y compuestos cíclicos y aromáticos.

Para ello, en esta etapa 3) adicional, por ejemplo el metanol obtenido a partir del gas de síntesis de la etapa 1) 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 reactor dual de gasificación-pirólisis.

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 con alcoholes primarios no impedidos, el resultado del proceso es la formación de agua y un éter.

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 adicionalmente en el proceso 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 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
5 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 más cationes a la estructura de la zeolita, obteniendo al final una estructura de poros más pequeños en la región micro, lo que limita a
10 este catalizador preparado para ser usado en reacciones de sustrato voluminoso. Los productos formados en las diferentes reacciones fueron, 1-penteno e isopropeno respectivamente.

Por su parte, los alquenos obtenidos en estas reacciones de deshidratación de alcohol se transforman en los alcanos correspondientes mediante
15 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.

20 Así, 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
25 deshidratación del alcohol mediante los centros ácidos activos 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
30 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 resultado fracciones de tipo alcano lineal y ramificado, así como compuestos aromáticos y, en escasa medida, alquenos residuales. Esta etapa adicional 3) elimina la principal desventaja de la reacción de metanol a hidrocarburos, esto es la desactivación de los catalizadores zeolíticos por
5 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 en los poros del catalizador.

El procedimiento aquí descrito permite alquilar los residuos originados en un
10 procedimiento de obtención de gas de síntesis, en especial a partir de 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/o hidratar/deshidratar los alquenos obtenidos con el fin de proporcionar alcoholes.
15 Tal como se ha mencionado, debido a que durante algunas reacciones de este proceso se libera hidrógeno o agua 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.

20 En una realización del proceso de la invención, la etapa 2) incluye un tratamiento posterior de los productos residuales de la etapa 1) con el fin de transformar tales productos residuales en otros del tipo alcano ramificado y alcohólicos, recuperándose el hidrógeno y el agua producido en estas reacciones y quedando disponible para su uso en otras plantas de procesado
25 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 280°C, la cual es alcanzada mediante una alimentación de energía procedente del propio reactor de
30 gasificación-pirólisis, bien en forma de calor o bien en forma de vapor de agua que previamente ha alimentado al reactor de gasificación-pirólisis.

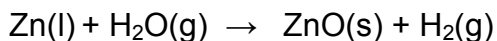
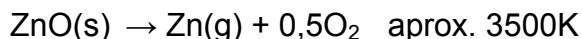
En el interior de tal reactor catalítico, las reacciones de alquilación, hidratación/deshidratación para obtener compuestos alcanos ramificados, alquenos y alcoholes de alto poder energético, son catalizadas mediante un catalizador basado en un soporte de alúmina/aluminio que actúa como un ácido de Lewis. 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 y el agua obtenido como subproducto de reacción en el reactor catalítico y se recicla para otros usos o al mismo proceso de gasificación-pirólisis, como se ha mencionado anteriormente, lo que elimina la necesidad de llevar a cabo una limpieza del catalizador para su uso en continuo, facilitando la producción de compuestos de alto valor energético como una etapa posterior a la gasificación-pirólisis del carbón.

En una realización del proceso de la invención, en paralelo a la etapa 2) se lleva a cabo una etapa adicional de electrolisis simultánea. Esencialmente, la mezcla de vapor de agua y CO₂ residual procedente de la etapa 1) atraviesa una turbina/motor con el fin de, mediante una dinamo (corriente continua), generar la electricidad necesaria para que se produzca una reacción de electrolisis en una cuba electrolítica adecuada, alimentada previamente con agua desmineralizada, de forma que el oxígeno producido alimenta el reactor dual de gasificación / pirólisis de la etapa 1 previa y el hidrógeno obtenido se reconduce hacia un dosificador, donde, junto el gas de síntesis limpio, se comprime y calienta para su reacción posterior. Igualmente, desde el circuito que alimenta la mezcla gaseosa de dióxido de carbono y agua a la turbina, se reconduce parte de la mezcla hacia un reactor catalítico para su utilización en la etapa 2).

En una realización de la invención, en la etapa 1) se obtiene hidrógeno a partir del vapor de agua alimentado en un reactor catalítico incluyendo un óxido metálico como catalizador, preferentemente un par redox de óxido de zinc y zinc, según la ecuación general:



Con el par redox preferente de óxido de zinc y zinc:



- La hidrólisis del agua, con oxidación del metal, se produce exotérmicamente para generar hidrógeno gas, recuperándose en el catalizador el óxido metálico empleado. El hidrógeno gas obtenido se hace circular enfriándose y se almacena o se utiliza en otros procesos. El oxígeno obtenido como subproducto puede extraerse del reactor para una posible utilización posterior en otros procesos.
- Así, el proceso de la invención de obtención y almacenamiento de energía, en particular en forma de hidrógeno gaseoso, alcoholes inferiores, preferentemente de cuatro átomos de carbono o menos, en particular butanol, metanol y etanol, o de alcanos ramificados e hidrocarburos aromáticos, a partir de la energía procedente de una planta termoeléctrica solar de alta temperatura, utiliza como productos de partida carbón y vapor de agua, alimentando la energía solar de una planta termoeléctrica solar de alta temperatura desde el punto de vista energético todos los pasos de procedimiento, proporcionando tanto la energía eléctrica necesaria para llevar a cabo las etapas intermedias del procedimiento como esencialmente los productos implicados en sus diferentes pasos (H_2 , O_2 , vapor de agua y CO_2) a partir de una alimentación de carbón molido húmedo, siendo los subproductos obtenidos en estas diferentes etapas de procedimiento realimentados al propio proceso. Se trata por tanto de un procedimiento que por una parte permite el almacenamiento de la energía del sol en forma de alcoholes inferiores, alcanos ramificados e hidrocarburos aromáticos, los cuales a su vez pueden constituir combustibles alternativos a los combustibles fósiles o transformarse en combustibles industriales y/o domésticos, y, por otra parte, debido a la reutilización de los subproductos obtenidos en las diferentes etapas de procedimiento, esencialmente elimina el peligro derivado de la producción de residuos, tratándose por ello de un procedimiento especialmente ventajoso desde el punto de vista medioambiental y productivo.

REIVINDICACIONES

1. Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía, en particular en forma de hidrógeno gaseoso, alcoholes inferiores o de alcanos ramificados e hidrocarburos aromáticos, a partir de la energía procedente de una planta termoeléctrica solar de alta temperatura caracterizado porque incluye las siguientes etapas:
- 5
- 1) obtención de gas síntesis en un reactor a partir de una alimentación de vapor de agua procedente de una central termoeléctrica solar de alta temperatura, preferentemente diseñada a partir de parábolas de concentración solar, preferentemente de una superficie de captación solar de 5.000 m² y con focos correspondientes situados a 30 metros del vértice de cada parábola, alimentándose este vapor de agua mediante toberas adecuadas al reactor dual de gasificación/pirolisis junto con carbón molido húmedo, según la reacción.
- 10
- 15
- $$\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2.$$
- donde las pequeñas cantidades de CH₄, H₂S y carbón libre que pueden quedar como residuos en el gas de síntesis se someten a una pirólisis en el mismo reactor dual, eliminándose esencialmente el carbón libre, el H₂S y parte del CO₂.
- 20
- 2) transformación de los productos residuales CO + CO₂ + H₂ en otros de tipo alcano, alcoholes inferiores, compuestos aromáticos, mediante correspondientes reactores catalíticos, empleando catalizadores adecuados para cada producto final que se desee obtener.
- 25
2. Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 2), para obtener compuestos aromáticos se emplea un catalizador de platino-renio-alúmina, preferentemente de platino, soportado o no soportado.
- 30
3. Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 2), para
- 35

obtener alcoholes inferiores se emplea un catalizador de ácido fosfórico soportado.

- 5 **4.** Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 1), previamente a la alimentación de vapor de agua, el reactor se alimenta de carbón molido húmedo tamizado a un tamaño de partícula adecuado de 90 mesh a 490 mesh, preferentemente mediante un molino de bolas con tamiz de 450 mesh.
- 10 **5.** Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 1) se producen reacciones de gasificación y pirólisis de carbón para obtener un gas de síntesis mediante la oxidación parcial del carbono con O₂,
15 preferentemente procedente de una etapa de electrolisis, y el vapor de agua procedente de la central solar, en un gasificador provisto en el interior del dispositivo reactor dual.
- 20 **6.** Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 1) se obtiene hidrógeno a partir de la hidrólisis del vapor de agua alimentado en un reactor catalítico incluyendo un óxido metálico como catalizador, preferentemente un par redox de óxido de zinc y zinc,
- 25 **7.** Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 2) se llevan a cabo reacciones de reformado e isomerización para obtener compuestos aromáticos, alcanos, alcoholes inferiores, de alto poder energético, mediante un catalizador basado en platino-renio-alúmina.
- 30 **8.** Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía según la reivindicación 1, caracterizado porque además incluye una etapa 3) de producción de energía a partir de los alcoholes inferiores obtenidos en la etapa 2) mediante deshidratación con zeolitas para obtener olefinas,
35 y éstas a su vez para obtener parafinas altamente ramificadas y compuestos cíclicos y aromáticos.

- 5 **9.** Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía según la reivindicación 7, caracterizado porque esta etapa 3) se lleva a cabo a una temperatura de entre 340°C y 375°C, temperatura que se alcanza mediante calentamiento con vapor agua circulante procedente de la etapa 1).
- 10 **10.** Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa 2) se lleva a cabo en un reactor catalítico que opera a una temperatura de 280°C aguas abajo del reactor empleado en la etapa 1), donde esta temperatura se consigue mediante una alimentación de energía procedente de la etapa 1) bien en forma de calor o bien en forma de vapor de agua.
- 15 **11.** Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía según la reivindicación 9, caracterizado porque en el reactor catalítico las reacciones de alquilación, hidratación/deshidratación para obtener compuestos alcanos ramificados, alquenos y alcoholes de alto poder energético son catalizadas mediante un catalizador basado en un soporte de alúmina/aluminio que actúa como un ácido de Lewis.
- 20 **12.** Proceso industrial para la obtención y el almacenamiento de energía según la reivindicación 1, caracterizado porque en paralelo a la etapa 2) se lleva a cabo una etapa adicional de electrolisis simultánea, donde la mezcla de vapor de agua y CO₂ residual procedente de la etapa 1) atraviesa una turbina/motor con el fin de generar la electricidad necesaria para que se produzca una reacción de electrolisis en una cuba electrolítica adecuada, alimentada previamente con agua desmineralizada, de forma que el oxígeno producido alimenta el reactor de la etapa 1 previa y el hidrógeno obtenido se reconduce hacia un dosificador, donde, junto el gas de síntesis limpio, se comprime y calienta para su reacción posterior y donde desde el circuito que alimenta la mezcla gaseosa de dióxido de carbono y agua a la turbina, se reconduce parte de la mezcla hacia un reactor catalítico para su utilización en la etapa 2).
- 30
- 35



- ②① N.º solicitud: 201530823
②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.06.2015
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	ES 2377254 A1 (GURADOOR S L) 26/03/2012, pág. 10, líneas 3-14; pág. 11, líneas 3-12; pág. 12, líneas 1-9	1, 4, 5, 12
Y		2, 3, 6-11
Y	ES 2401800 A1 (GURADOOR S L) 24/04/2013, pág. 6	2, 7
Y	ES 2397448 A1 (GURADOOR S L) 07/03/2013, pág. 3, líneas 16-35, 43-47; ver pág. 4	3, 10, 11
Y	ES 2408788 A1 (GURADOOR S L) 21/06/2013, pág. 3, líneas 40-55	6
Y	ES 2397451 A1 (GURADOOR S L) 07/03/2013, pág. 3, líneas 4-10, 37-45	8, 9

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
08.09.2016

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C1/04 (2006.01)
C07C2/00 (2006.01)
C07C15/00 (2006.01)
C07C29/00 (2006.01)
C07C9/16 (2006.01)
C10J3/00 (2006.01)
C10J3/16 (2006.01)
F03G6/00 (2006.01)
F24J2/00 (2014.01)

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

C07C, C10J, F03G, F24J

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, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.09.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2, 3, 6-11	SI
	Reivindicaciones 1, 4, 5, 12	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-12	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	ES 2377254 A1 (GURADOOR S L)	26.03.2012
D02	ES 2401800 A1 (GURADOOR S L)	24.04.2013
D03	ES 2397448 A1 (GURADOOR S L)	07.03.2013
D04	ES 2408788 A1 (GURADOOR S L)	21.06.2013
D05	ES 2397451 A1 (GURADOOR S L)	07.03.2013

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 documento D01 divulga un procedimiento industrial para la obtención de alcoholes inferiores a partir de energía solar donde inicialmente se obtiene gas de síntesis en un reactor a partir de una alimentación de vapor de agua procedente de una central termoeléctrica solar de alta temperatura, alimentándose este vapor de agua a un reactor dual de gasificación/pirolisis junto con carbón molido húmedo, y posterior tratamiento en un reactor catalítico de los productos obtenidos. Asimismo con la energía eléctrica obtenida de la planta termoeléctrica se lleva a cabo una reacción de electrolisis para obtener oxígeno que se utiliza en la generación de gas de síntesis, e hidrógeno para la producción de alcoholes inferiores. (Ver pág. 10, líneas 3-14; pág. 11, líneas 3-12; pág. 12, líneas 1-9).

En consecuencia, se considera que el objeto de la invención, según se define en las reivindicaciones 1, 4, 5 y 12 no es nuevo ni tiene actividad inventiva a la luz de lo divulgado en el documento D01. (Art. 6.1 y 8.1 LP).

Las reivindicaciones dependientes 2, 3, 6-11 no contienen ninguna característica que, en combinación con las características de la reivindicación de la que dependen, cumplan la exigencia establecida respecto a actividad inventiva por los siguientes motivos:

- Las reivindicaciones 2 y 7 se refieren a la inclusión de una etapa para obtener compuestos aromáticos con un catalizador de renio-platino-alúmina. Esta etapa se encuentra divulgada en el documento D02 (ver pág. 6).
- Las reivindicaciones 3, 10 y 11 se refieren a la obtención de alcoholes inferiores con un catalizador de ácido fosfórico a una temperatura de 280°C y la realización de reacciones de alquilación, hidratación/deshidratación para obtener compuestos alcanos ramificados, alquenos y alcoholes de alto poder energético catalizados con un ácido de Lewis. Estos procesos se encuentran divulgados en el documento D03 (ver pág. 3, líneas 16-35, 43-47; ver pág. 4).
- La reivindicación 6 se refiere a la inclusión de un reactor catalítico para la obtención de hidrógeno a partir de vapor de agua, con un catalizador de óxido de zinc. Dicha etapa ya se encuentra divulgada en el documento D04 (ver pág. 3, líneas 40-55).
- Las reivindicaciones 8 y 9 se refiere a la inclusión de una etapa adicional de producción de energía a partir de los alcoholes inferiores mediante deshidratación con zeolitas para obtener olefinas a partir de las cuales a su vez se obtienen parafinas altamente ramificadas, compuestos cíclicos y aromáticos. Esta etapa ya se divulga en el documento D05 (ver pág. 3, líneas 4-10, 37-45).

Las reivindicaciones 2-3, 6-11 resultan de la yuxtaposición de elementos conocidos en el estado de la técnica correspondientes a distintas alternativas en cuanto a las etapas del proceso recogido en la reivindicación 1, o etapas ulteriores al mismo, para el aprovechamiento de energía y/o transformación de subproductos.

Se considera por lo tanto que dichas reivindicaciones carecen de actividad inventiva (art. 8.1 LP).