(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 397 448**

(21) Número de solicitud: 201131439

(51) Int. CI.:

B01J 21/04 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)
C07C 2/54 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación:

01.09.2011

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

07.03.2013

Fecha de la concesión:

07.01.2014

(45) Fecha de publicación de la concesión:

14.01.2014

(73) Titular/es:

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 ALQUILACIÓN DE HIDROCARBUROS RESIDUALES DE PROCESOS PIROLÍTICOS**

(57) Resumen:

Procedimiento para la alquilación de hidrocarburos residuales de procesos pirolíticos, en particular de procesos de obtención de gas de síntesis a partir de carbón molido húmedo, esencialmente residuos de tipo alcano y alqueno, para su aprovechamiento energético en forma de alquenos, alcanos y alcoholes de alto poder energético caracterizado porque 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 alcohólicos, recuperándose el hidrógeno y el agua 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 2 397 448 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la alquilación de hidrocarburos residuales de procesos pirolíticos

En general, la presente invención se refiere a un procedimiento para la alquilación de hidrocarburos residuales de procesos pirolíticos, en particular de un proceso de obtención de gas de síntesis, esencialmente una mezcla de CO, CO_2 y H_2, a partir de carbón molido húmedo.

Concretamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la alquilación de hidrocarburos residuales de procesos pirolíticos, en particular de procesos de obtención de gas de síntesis a partir de carbón molido húmedo, esencialmente residuos de tipo alcano y alqueno, para su aprovechamiento energético en forma de alcoholes isoméricos y poliméricos de alto poder energético.

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

- $C + ½\ O_2 \rightarrow CO$ $\Delta Hr = -9,25$ MJ/Kg
- $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ $\Delta Hr = 14,37$ MJ/Kg
- $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $\Delta Hr = 10,94$ MJ/Kg
- $CH_4 + ½\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ $\Delta Hr = -35,7$ MJ/kmol
- $H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta Hr = -242$ MJ/kmol
- $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ $\Delta Hr = 206$ MJ/kmol
- $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta Hr = -41,1$ MJ/kmol

y en menor medida, como reacciones secundarias,

- $CO + ½\ O_2 \rightarrow CO_2 + 67$Kcal/mol
- $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O + 49$ Kcal/mol
- $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O + 42$ Kcal/mol

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 alquilación de derivados del craqueo del petróleo, algunos de los alcanos menores y alquenos obtenidos como productos residuales de las reacciones de gasificación-pirólisis de carbón se convierten en combustibles sintéticos de alto octanaje mediante reacciones de alquilación similares.

Así, por el término alquilación se conoce un proceso para la producción de un componente de gasolinas de alto octanaje por síntesis de butilenos con isobutano. El proceso de alquilación es una síntesis química por medio de la cual se une un alcano ramificado al doble enlace de un alqueno, extraído del cracking o segunda destilación de petróleo. Al resultado de la síntesis se le denomina alquilado o gasolina alquilada, producto constituido por componentes isoparafínicos. Su objetivo es producir una fracción cuyas características tanto técnicas (alto octano) como ambientales (bajas presión de vapor y reactividad fotoquímica) la hacen hoy en día, uno de los componentes más importantes de la gasolina reformulada. La alquilación es un proceso catalítico que requiere de un catalizador de naturaleza ácida fuerte.

En el caso de los procesos residuales de la obtención de gas de síntesis por gasificación-pirólisis, 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.

Durante la alquilación, por ejemplo, se produce una reacción entre el isobutano, que previamente puede haberse obtenido a partir de una reacción de reformado del butano para obtener isobutano, y alquilarse para obtener isobutileno y otras olefinas.

El término alquilación se aplica generalmente a reacciones catalizadas entre el isobutano y varias olefinas ligeras. El producto es un hidrocarburo saturado altamente ramificado que se utiliza para incrementar el índice de

octano de la gasolina. La reacción de alquilación involucra la adición de un protón H^+, a un doble enlace de una olefina para formar un ion carbonio. El catalizador debe ser de tipo ácido para favorecer la formación de cationes (ion carbonio) y los más utilizados son el tricloruro de aluminio con ácido clorhídrico, así como el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico.

Igualmente, según una reacción de reformado, un alcano puede ser convertido en otro alcano de menor peso molecular y una olefina según la reacción siguiente, donde n > x + y,

$$CH_3–(CH_2)_n–CH_3 \rightarrow CH_3(CH_2)_x – CH_3 + CH_3–(CH_2)_y–CH=CH_2$$

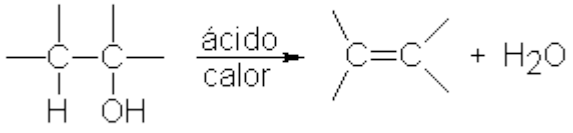
alcano alcano Olefina

Por tanto, los productos residuales del proceso de obtención de gas de síntesis a partir de carbón molido proporcionan una fuente de subproductos tipo olefinas ligeras y alcanos ramificados que proporcionan los reactivos necesarios para una reacción subsiguiente. La deshidrogenación de alcanos para producir alquenos, por ejemplo, elimina hidrógeno gas mediante calor según una reacción catalítica endotérmica, pero entrópicamente favorable, donde la fuente de calor procede de las propias etapas de gasificación-pirólisis del carbón y el subproducto de la reacción hidrógeno se emplea para uso como combustible o en otras plantas de procesado o bien se recircula hacia el reactor de gasificación para enriquecer el gas de síntesis.

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 300ºC 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.

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 pasa el vapor del alcohol sobre un catalizador, preferentemente alúmina (Al_2O_3), 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_2O



Alcohol Alqueno Agua

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

De acuerdo con esto, se muestra cada paso del mecanismo como reversible. En condiciones de deshidratación, el alqueno, que es bastante volátil, generalmente se desprende de la mezcla de reacción, por lo que el equilibrio es desplazado hacia la derecha y, en consecuencia, toda la secuencia de reacciones es forzada hacia la eliminación.

Así, es objeto de la invención proporcionar un procedimiento para la alquilación e hidratación/deshidratación de los hidrocarburos residuales a partir de un proceso 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.

El procedimiento aquí descrito permite alquilar 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, 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. 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.

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 alcohólicos, recuperándose el hidrógeno y el agua 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 280ºC, 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 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.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la alquilacion de hidrocarburos 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 hidrocarburos 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 alcoholes, caracterizado porque el hidrogeno y el agua gaseosos obtenidos como subproductos en estas reacciones se realimentan al propio proceso de gasificación-pirolisis 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-pirolisis, generando con ello mas subproductos metano, alquitranes, alcanos y alquenos, y aceites, los cuales se realimentan al proceso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las reacciones para obtener alcanos de mayor ramificación y alcoholes son catalizadas mediante un catalizador basado en aluminio-alúmina, que actúa como acido de Lewis.

3. Procedimiento segun la reivindicación 1, caracterizado porque las reacciones para obtener alcanos de mayor ramificación y alcoholes se llevan a cabo en un reactor catalítico que opera a una temperatura de 280°C situado aguas abajo del reactor de gasificación-pirolisis.

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201131439

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 01.09.2011

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
A	EP 0039996 A1 (COAL INDUSTRY PATENTS LTD) 18.11.1981, columnas 3-4	1-3
A	US 3972958 A (MOBIL OIL CORP) 03.08.1976, columnas 1 y 2	1-3
A	EP 0020141 A1 (MOBIL OIL CORP) 10.12.1980, pág. 1-4	1-3
A	WO 03074451 A1 (UOP LLC ET AL) 12.09.2003, pág. 4	1-3
A	US 2009005625 A1 (H R D CORP) 01.01.2009, párrafos 56, 57, 59, 62 y 74	1-3
A	WO 9310065 A1 (CATALYTICA INC) 27.05.1993, páginas 9, 11-14	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	**Examinador**	**Página**
29.08.2012	**I. González Balseyro**	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J21/04 (2006.01)
C07C1/20 (2006.01)
C07C2/54 (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,TXTEP1, TXTGB1, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.08.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-3	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-3	**SI**
	Reivindicaciones		**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	EP 0039996 A1 (COAL INDUSTRY PATENTS LTD)	18.11.1981
D02	US 3972958 A (MOBIL OIL CORP)	03.08.1976

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 de alquilación de los productos residuales de la obtención de gas de síntesis por gasificación-pirólisis de carbón, donde el hidrógeno y vapor de agua obtenidos como subproducto del proceso de alquilación son realimentados al proceso de gasificación-pirólisis.

El documento D01 se refiere a un procedimiento de obtención de hidrocarburos ligeros (metano, olefinas como etileno y/o propileno) a partir del gas de síntesis obtenido de la gasificación de carbón, o de la corriente obtenida tras someter dicho gas de síntesis a un procedimiento de obtención de compuestos oxigenados. El procedimiento se lleva a cabo a 250-500ºC con un catalizador de alúmina sobre vidrio microporoso y se obtienen hidrocarburos de bajo peso molecular y agua (ver columnas 3 y 4).

El documento D02 divulga un proceso integrado para la conversión de carbón en gasolina de alto índice de octano. En dicho proceso se gasifica el carbón y el gas de síntesis así obtenido es posteriormente transformado de manera que la corriente de C3/C4 resultante es sometida a un proceso de alquilación. (Ver columnas 1 y 2).

Ninguno de los documentos D01-D02 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un procedimiento de alquilación de productos residuales de la obtención de gas de síntesis por gasificación-pirólisis de carbón, donde el hidrógeno y vapor de agua obtenidos como subproducto del mismo son realimentados al proceso de gasificación-pirólisis.

Por lo tanto, se considera que la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1-3 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.