

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 019 132**

51 Int. Cl.:

C01B 3/00 (2006.01)

C01B 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2022** **PCT/FR2022/051090**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2022** **WO22263748**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2022** **E 22735554 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025** **EP 4330184**

54 Título: **Método de síntesis de un líquido orgánico portador de hidrógeno (LOHC) cargado con hidrógeno utilizando hidrógeno producido a partir de un digestato de metanización**

30 Prioridad:

14.06.2021 FR 2106270

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

20.05.2025

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.00%)
25 Rue Leblanc, Bat Le Ponant
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**LETURCQ, GILLES y
DELAHAYE, THIBAUD**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 3 019 132 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de síntesis de un líquido orgánico portador de hidrógeno (LOHC) cargado con hidrógeno utilizando hidrógeno producido a partir de un digestato de metanización

5

Campo técnico

La invención se refiere al campo de la producción, almacenamiento y transporte de hidrógeno.

10

Más específicamente, se relaciona con un método de síntesis de un líquido orgánico portador de hidrógeno, o LOHC (para Liquid Organic Hydrogen Carrier en inglés), cargado con hidrógeno en el que se utiliza un digestato de metanización como fuente de hidrógeno.

15

También se refiere a un método de recuperación de residuos orgánicos, así como a un método de producción de hidrógeno que implementan este método de síntesis.

Estado de la técnica anterior

20

Debido a su alta densidad energética másica (33 kWh/kg) y su capacidad de oxidarse en presencia de oxígeno en forma de agua pura sin liberar CO₂, el hidrógeno se considera un vector energético importante para llevar a cabo con éxito la transición energética, en particular mediante la sustitución de los combustibles fósiles.

25

Aunque el hidrógeno podría utilizarse como reactivo en pilas de combustible para producir electricidad, su principal destino actualmente sigue siendo la industria. De hecho, la industria química consume anualmente 75 millones de toneladas, de las que casi el 45 % se destina al refinado de petróleo.

30

Hasta la fecha, el reformado con vapor de hidrocarburos, principalmente metano, es el método de producción de hidrógeno más utilizado para abastecer a la industria porque es con diferencia el más económico. El reformado con vapor consiste en hacer reaccionar metano con agua a alta temperatura y en presencia de catalizadores para producir una mezcla de H₂, de CO₂, CO y agua. A la salida del reactor de vapor, el hidrógeno se separa del CO₂ y de una mezcla excedente de CO, metano y vapor de agua (llamado gas de síntesis) que se utiliza como combustible para proporcionar el calor necesario para el reformado con vapor.

35

Sin embargo, por cada tonelada de hidrógeno producida mediante reformado con vapor, se generan aproximadamente 10 toneladas de CO₂ se emiten y generalmente se liberan a la atmósfera.

40

Por tanto, se están estudiando métodos de producción de hidrógeno que limitan o incluso eliminan las emisiones de gases de efecto invernadero, en particular el CO₂ para complementar su producción mediante reformado con vapor o incluso para sustituirlo gradualmente.

45

Entre estos métodos, la electrólisis del agua, que consiste en descomponer el agua en oxígeno e hidrógeno con una corriente eléctrica (que, idealmente, debería provenir de un sector de producción de electricidad con bajas emisiones de gases de efecto invernadero, como la nuclear, la eólica o la solar), representa una tecnología de elección.

50

Se consideran dos tipos principales de electrólisis, por un lado, los llamados métodos de "baja temperatura" que se basan en el uso de membranas poliméricas conductoras de protones (denominadas PEM para Proton Exchange Membrane en inglés) y, por otro lado, los métodos denominados de "alta temperatura" que se basan en el uso de membranas cerámicas conductoras aniónicas o protónicas en sistemas SOEC (para Solid Oxide Electrolysis Cell en inglés).

55

Sin embargo, con vistas a democratizar el uso del hidrógeno en sectores industriales distintos del petroquímico, así como en los sectores del transporte y la vivienda, existen, más allá de su producción con baja huella de carbono, dos obstáculos tecnológicos a superar, a saber, su almacenamiento y transporte.

60

En efecto, dada su muy baja densidad de masa, el almacenamiento y transporte del hidrógeno implica actualmente o bien su licuefacción a presión atmosférica pero a una temperatura extremadamente baja (-253 °C) o bien su compresión a una presión muy alta (70 MPa) con la necesidad, en ambos casos, de controlar los riesgos relacionados con su propensión a fugarse debido a su pequeño tamaño, su inflamabilidad, su capacidad de detonar y su efecto perjudicial sobre los metales y aleaciones utilizados en la construcción de los equipos en los que está confinado.

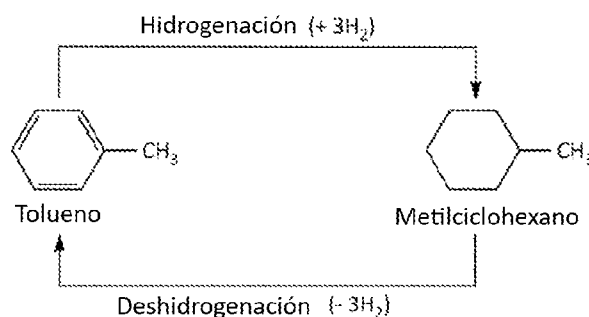
Es por esto que la investigación ahora se centra en el desarrollo de LOHC.

65

Los LOHC son compuestos orgánicos líquidos o semisólidos a temperatura ambiente que pueden cargarse y descargarse alternativamente con hidrógeno a través de reacciones catalíticas de hidrogenación y

deshidrogenación. Los LOHC tienen una alta densidad de almacenamiento de hidrógeno y permiten transportarlo de forma segura.

Ejemplos típicos de LOHC son los hidrocarburos aromáticos como el tolueno y el naftaleno, que tras la hidrogenación dan lugar a metilciclohexano y decalina. Estos pueden luego empaquetarse para su almacenamiento y/o transporte al lugar donde se utilizarán para producir hidrógeno mediante deshidrogenación catalítica. De este modo, se pueden llevar a cabo métodos de hidrogenación y deshidrogenación de múltiples ciclos con estos compuestos (como se ilustra a continuación para la pareja tolueno/metilciclohexano) sin ninguna pérdida significativa de rendimiento.



Para obtener una actualización sobre los desarrollos recientes en LOHC, se invita al lector a consultar el artículo de Purna Chandra Rao y Minyoung Yoon publicado en *Energies* 2020, 13(22), 1-23).

Si bien los LOHC representan claramente una opción muy interesante de almacenamiento y transporte de hidrógeno, su integración en una estrategia de transición energética y ecológica requiere la posibilidad de hidrogenarlos con hidrógeno procedente de un sector de producción no sólo descarbonizado sino también económico. El documento WO 2007/140441 A2 divulga un método para producir hidrógeno que comprende obtener amoníaco gaseoso a partir de un digestato de metanización y luego disociar este amoníaco gaseoso en nitrógeno e hidrógeno, almacenándose o utilizándose dicho hidrógeno en una celda de combustible.

Exposición de la invención

La invención pretende precisamente aportar una solución a estos problemas proponiendo un método que permite sintetizar un LOHC cargado de hidrógeno, denominado $\text{H}_n\text{-LOHC}$, utilizando hidrógeno producido a partir del digestato de metanización.

Este método comprende al menos los pasos de:

- producción de amoníaco gaseoso a partir de un digestato de metanización;
- división del amoníaco gaseoso producido en la etapa a) en un primer y un segundo flujo;
- aminación catalítica de un líquido orgánico portador de hidrógeno no cargado con hidrógeno, denotado $\text{H}_0\text{-LOHC}$, por reacción con amoníaco gaseoso del primer flujo para convertir $\text{H}_0\text{-LOHC}$ en una $\text{H}_0\text{-LOHC}$ amino y producir hidrógeno;
- disociación catalítica del amoníaco gaseoso del segundo flujo para producir hidrógeno; e
- hidrogenación catalítica del $\text{H}_0\text{-LOHC}$ aminado obtenido en la etapa c), por reacción con el hidrógeno producido en las etapas c) y d), con lo que se obtiene el $\text{H}_n\text{-LOHC}$.

Así, según la invención:

- amoníaco gaseoso (NH_3) se produce a partir de un digestato de metanización que, recordemos, es el residuo de la fermentación o digestión, anaeróbica de residuos orgánicos (de origen agrícola, urbano, industrial o de otro tipo),
- Parte del amoníaco gaseoso así producido se utiliza para aminar un LOHC sin carga de hidrógeno, $\text{H}_0\text{-LOHC}$, mientras que
- la otra parte del amoníaco gaseoso se utiliza para producir hidrógeno útil para la conversión de $\text{H}_0\text{-LOHC}$ aminado a LOHC cargado con hidrógeno, $\text{H}_n\text{-LOHC}$.

No hace falta decir que los pasos (c) y (d) pueden llevarse a cabo simultánea o sucesivamente, en cuyo caso pueden llevarse a cabo en cualquier orden, es decir, el paso (c) puede llevarse a cabo después del paso (d) así como antes del paso (d).

Según la invención, el digestato de metanización es preferiblemente un digestato líquido, es decir, correspondiente a la fase líquida obtenida cuando un digestato de metanización se somete a una separación

de fases sólida/líquida, por ejemplo, por medio de una prensa de tornillo, una prensa de banda, un filtro prensa o una centrifugadora.

5 En el paso a), el amoniaco gaseoso se produce ventajosamente por desorción, también conocido por el nombre en inglés stripping - del nitrógeno amoniacal (es decir, el grupo formado por el amoniaco que se encuentra en la forma molecular NH_3 y el que está en forma ionizada NH_4^+) presente en el digestato líquido de metanización.

10 Esta desorción se realiza preferentemente haciendo circular el digestato líquido en una columna equipada con un relleno del tipo de anillos de Raschig, anillos de Pall, sillas de Berl o similares, a contracorriente de un gas llamado gas de transferencia que es nitrógeno o un gas constituido esencialmente por nitrógeno tal como el aire. El gas de transferencia puede precalentarse, por ejemplo, a una temperatura de 50 °C-70 °C, para promover la desorción de nitrógeno amoniacal.

15 Alternativamente, la desorción también se puede llevar a cabo mediante extracción al vacío (esto se denomina entonces stripping al vacío).

En cualquier caso, el método comprende además ventajosamente una purificación del amoniaco gaseoso producido que se lleva a cabo, por ejemplo, mediante un filtro de membrana.

20 Según la invención, el $\text{H}_0\text{-LOHC}$ es típicamente un compuesto aromático o heteroaromático, monocíclico o policíclico, opcionalmente sustituido por uno o más grupos alquilo, arilo, heteroarilo, arilalquilo o heteroarilalquilo, que cumple preferiblemente los siguientes criterios:

- poder garantizar un almacenamiento de hidrógeno totalmente reversible a través de métodos catalíticos;
- 25 – presentar una estabilidad térmica, termodinámica y cinética de hidrogenación/deshidrogenación favorables;
- tener un punto de fusión suficientemente bajo, idealmente inferior a -30 °C, para ser líquido o semilíquido a temperatura ambiente (25 °C) y evitar así tener que utilizar un disolvente para hacerlo líquido o semilíquido;
- tener un punto de ebullición alto, idealmente superior a 300 °C, para simplificar la purificación del hidrógeno que se producirá cuando el $\text{H}_n\text{-LOHC}$ resultante de su hidrogenación sea sometido a deshidrogenación;
- 30 – ser no tóxico, no inflamable y no explosivo en condiciones ambientales de temperatura (25 °C) y presión (100 kPa);
- estar ampliamente disponible y ser económico; y
- poder ser transportados en condiciones de temperatura y presión ambiente utilizando las infraestructuras que actualmente se utilizan para combustibles líquidos y semilíquidos (oleoductos, buques cisterna, etc.).

Esto puede incluir, en particular:

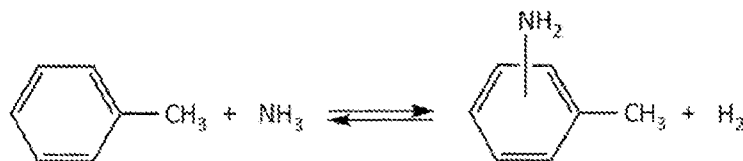
- tolueno que da, por hidrogenación, metilciclohexano,
- 40 – 2-benciltolueno o 4-benciltolueno que dan respectivamente, por hidrogenación, perhidro-2-benciltolueno y perhidro-4-benciltolueno,
- 2,3-dibenciltolueno o 2,4-dibenciltolueno que dan respectivamente, por hidrogenación, perhidro-2,3-dibenciltolueno y perhidro-2,4-dibenciltolueno,
- naftaleno que da, por hidrogenación, decalina,
- 45 – N-etilcarbazol que da, por hidrogenación, el perhidro-N-etilcarbazol,
- indol que da, por hidrogenación, perhidroindol,
- 1-metilindol, 2-metilindol, 3-metilindol, 4-metilindol, 5-metilindol o 6-metilindol que dan respectivamente, después de la hidrogenación, perhidro-1-metilindol, perhidro-2-metilindol, perhidro-3-metilindol, perhidro-4-metilindol, perhidro-5-metilindol y perhidro-6-metilindol,
- 50 – 1,2-dimetilindol, 2,3-dimetilindol o 2,5-dimetilindol que dan respectivamente, después de la hidrogenación, perhidro-1,2-dimetilindol, perhidro-2,3-dimetilindol y perhidro-2,5-dimetilindol,
- dibenzofurano que da, después de la hidrogenación, perhidrobenzofurano,
- fenazina que da, después de la hidrogenación, perhidrofenazina,
- 2-(N-metilbencil)piridina que da, después de la hidrogenación, perhidro-2-(N-metilbencil)piridina, o incluso
- 55 – 4,4'-bipiperidina que da, después de la hidrogenación, perhidro-4,4'-bipiperidina.

En el paso c), la aminación catalítica de $\text{H}_0\text{-LOHC}$ conduce a la formación de un $\text{H}_0\text{-LOHC}$ aminado e hidrógeno según la reacción:



que, en el caso, por ejemplo, del tolueno se convierte en:

65



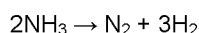
Cabe señalar que esta reacción de aminación puede dar lugar a la presencia de varios grupos NH_2 en la misma molécula de $\text{H}_0\text{-LOHC}$.

Esta aminación se lleva a cabo ventajosamente en un reactor calentado a una temperatura que se elige preferiblemente en función del catalizador utilizado pero que está típicamente comprendida entre 200°C y 800°C y, más específicamente, entre 350°C y 500°C y bajo una presión que está típicamente comprendida entre $0,1\text{ MPa}$ y 90 MPa y, más específicamente, entre $1,5\text{ MPa}$ y 11 MPa . El catalizador es, por ejemplo, un compuesto cerámico-metálico, a base de un óxido metálico tal como un óxido de circonio, de níquel, de cobalto, de aluminio, de una tierra rara (óxido de itrio o de cerio por ejemplo), y de uno o varios metales activos elegidos entre níquel, cobre, cinc, metales del grupo del platino (rutenio, rodio, paladio, iridio y platino), vanadio, titanio, aluminio, silicio y actínidos (uranio y torio en particular).

Para aumentar la eficiencia de la aminación del $\text{H}_0\text{-LOHC}$, es posible desplazar el equilibrio químico de esta reacción hacia la formación de hidrógeno consumiendo parte del hidrógeno generado por esta aminación, en cuyo caso la aminación se realiza en presencia de un gas oxidante como oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido nítrico, dióxido de nitrógeno, peróxido de hidrógeno o aire.

Ventajosamente, el método comprende además una purificación del hidrógeno producido por la aminación catalítica del $\text{H}_0\text{-LOHC}$, que se consigue, por ejemplo, utilizando un filtro de membrana.

En el paso d), la disociación catalítica del amoníaco gaseoso conduce a la formación de nitrógeno e hidrógeno según la reacción:



Esta disociación se lleva a cabo ventajosamente en un reactor calentado a una temperatura que se elige preferiblemente en función del catalizador utilizado pero que está típicamente comprendida entre 450°C y 800°C y, más específicamente, entre 550°C y 700°C . El catalizador es, por ejemplo, un compuesto cerámico-metálico que comprende un metal activo como rutenio, níquel o cobre, y un óxido como alúmina, magnesia o un óxido de tierras raras como ceria.

También en este caso, el método comprende ventajosamente además una purificación del hidrógeno producido por la disociación catalítica del amoníaco gaseoso, que se lleva a cabo, por ejemplo, mediante un filtro de membrana.

Cualquiera que sea el $\text{H}_0\text{-LOHC}$ aminado que se desea hidrogenar, su hidrogenación se lleva a cabo típicamente con una alta presión de hidrógeno, preferiblemente entre 5 MPa y 10 MPa . Como la reacción es exotérmica y por tanto libera calor, el reactor en el que se lleva a cabo la hidrogenación normalmente alcanza una temperatura entre 100°C y 200°C . Estas condiciones pueden, por supuesto, variar dependiendo del $\text{H}_0\text{-LOHC}$ aminado y del catalizador utilizados. El catalizador es, por ejemplo, un compuesto cerámico-metálico que comprende un metal activo como rutenio, níquel o cobalto, y un óxido como alúmina, zirconia o un óxido de tierras raras como ceria.

La presión de hidrógeno se controla ventajosamente para limitarse a la reacción de hidrogenación sin llegar a la hidrogenólisis que conduciría a la salida del grupo o de los grupos NH_2 .

De acuerdo con la invención, el reactor en el que se lleva a cabo la disociación catalítica del amoníaco gaseoso y, en su caso, aquel en el que se lleva a cabo la aminación catalítica de $\text{H}_0\text{-LOHC}$ se calientan ventajosamente mediante calor y/o electricidad producidos a partir de biogás de metanización. Lo mismo es también ventajoso para el gas de transferencia utilizado para la desorción de nitrógeno amoniacal, si dicho gas de transferencia se calienta previamente.

Por lo tanto, el método de síntesis de un $\text{H}_n\text{-LOHC}$ tal como se ha definido anteriormente se puede incluir ventajosamente en un método de recuperación de residuos orgánicos, que incluye al menos las etapas de:

- metanización de residuos orgánicos para producir digestato de metanización y biogás;
- síntesis de un $\text{H}_n\text{-LOHC}$ a partir del digestato de metanización mediante la implementación de dicho método de síntesis; y

- producción de calor y/o electricidad a partir de biogás.

La invención se refiere por tanto también a un método de este tipo para la recuperación de residuos orgánicos.

5 La invención también se refiere a un método para producir hidrógeno, que comprende al menos las etapas de:

- síntesis de un H_n -LOHC implementando el método de síntesis de un H_n -LOHC como se definió anteriormente;
- envasado del H_n -LOHC para su almacenamiento y/o transporte; y
- 10 - deshidrogenación catalítica del H_n -LOHC así acondicionado.

Como es sabido:

- 15 - el envasado de H_n -LOHC puede realizarse en el mismo tipo de depósitos que los utilizados para envasar hidrocarburos, a temperatura ambiente y presión atmosférica; mientras
- la deshidrogenación catalítica de H_n -LOHC se puede llevar a cabo en un reactor calentado a una temperatura que se elige preferiblemente de acuerdo con el catalizador y el H_n -LOHC pero que normalmente está entre 100 °C y 350 °C y, más específicamente, entre 150 °C y 300 °C. La reacción normalmente tiene lugar a presión atmosférica. El catalizador es, por ejemplo, un compuesto cerámico-metalico que comprende un platinoide como platino o paladio, y un óxido como alúmina.
- 20

Otras características y ventajas de la invención aparecerán con la lectura de la descripción adicional que sigue y que se da con referencia a las figuras adjuntas.

25 No hace falta decir que esta descripción adicional se da únicamente a modo de ilustración del objeto de la invención y de ninguna manera constituye una limitación de este objeto.

Breve descripción de las figuras

30 La figura 1 ilustra esquemáticamente una realización preferida del método de síntesis de H_n -LOHC según la invención y de realización de una instalación diseñada para este método de implementación.

La figura 2 ilustra esquemáticamente un modo preferido de implementación del método de recuperación de residuos orgánicos según la invención y de producción de una instalación diseñada para este modo de implementación.

35

Descripción detallada de un modo de implementación preferido

40 Nos referimos a la Figura 1 que representa esquemáticamente un modo preferido de implementación del método para sintetizar un H_n -LOHC según la invención y de realización de una instalación, referenciada en 10, diseñada para este modo de implementación.

En este modo de implementación, el método comprende:

- 45 1. la producción de amoníaco gaseoso, NH_3 , por desorción (o stripping) de nitrógeno amoniacal de un digestato líquido;
2. la purificación del amoníaco gaseoso así producido y su división en un primer y un segundo flujo;
3. la aminación catalítica de un H_0 -LOHC utilizando amoníaco gaseoso del primer flujo para convertir este H_0 -LOHC en una H_0 -LOHC aminado y producir hidrógeno;
- 50 4. la disociación catalítica del amoníaco gaseoso del segundo flujo para producir hidrógeno;
5. la purificación del hidrógeno producido por aminación catalítica de H_0 -LOHC y por la disociación catalítica del amoníaco; y
6. la hidrogenación catalítica de H_0 -LOHC aminado utilizando el hidrógeno así purificado para convertir este H_0 -LOHC aminado en un H_n -LOHC aminado.
- 55

Para ello y tal y como se puede observar en la figura 1, la instalación 10 comprende una columna de desorción 11, que está rellena con un relleno 12 como anillos de Raschig o Pall y en la que se lleva a cabo la producción de amoníaco gaseoso.

60 El digestato líquido, que se somete a esta desorción, proviene de la separación en una fase sólida y una fase líquida de un digestato de metanización.

Este digestato líquido se compone principalmente de nitrógeno, incluido el nitrógeno amoniacal, fósforo en forma de óxido (P_2O_5), potasio en forma de óxido (K_2O), calcio en forma de óxido (CaO) y magnesio, también

65

en forma de óxido (MgO), en concentraciones variables dependiendo de los residuos orgánicos a partir de los cuales se haya obtenido el digestato de metanización.

La columna 11 es alimentada:

- en la parte superior, por digestato líquido a través de una bomba (no se muestra en la Figura 1), y
- en la parte inferior, por un gas de transferencia que puede ser nitrógeno o un gas constituido esencialmente por nitrógeno tal como el aire pero que, en el caso del modo de implementación del método ilustrado en la figura 1, es nitrógeno, que se inyecta bajo presión en la columna 11 desde una fuente de nitrógeno 13.

Por tanto, el digestato líquido y el nitrógeno circulan a contracorriente en la columna 11.

El nitrógeno puede calentarse antes de su entrada en la columna 11, por ejemplo, a una temperatura de 50 °C a 70 °C, para promover la desorción del nitrógeno amoniacal.

En la parte superior de la columna 11 se recupera una fase gaseosa formada esencialmente por amoníaco y nitrógeno y, en la parte inferior de la columna 11, un digerido líquido empobrecido en nitrógeno amoniacal.

La fase gaseosa así recuperada se dirige a un dispositivo de purificación 14, por ejemplo, del tipo filtro de membrana, que permite purificar el amoníaco separándolo del nitrógeno y de cualquier otro gas generado por la desorción, mientras que el digestato empobrecido en nitrógeno amoniacal se elimina del método al ser dirigido, por ejemplo, a una unidad de almacenamiento (no representada en la figura 1) para su posterior esparcimiento.

Como se puede ver en la figura 1, el nitrógeno que sale del dispositivo de purificación 14 puede, después de haber sufrido él mismo una posible purificación, ser dirigido hacia la fuente de nitrógeno 13 con vistas a su reinyección en la columna 11. Alternativamente, también puede eliminarse del método para reutilizarse en otras aplicaciones o, más simplemente, liberarse a la atmósfera.

En cuanto al amoníaco que sale del dispositivo de purificación 14, este se divide en dos flujos: un primer flujo que se dirige hacia un reactor 15 dedicado a la aminación catalítica de H_2 -LOHC y que, por tanto, se suministra en este H_2 -LOHC, y un segundo flujo que se dirige hacia un reactor 16 dedicado a la disociación catalítica del amoníaco.

En el reactor 15, la aminación catalítica de H_2 -LOHC se lleva a cabo, por ejemplo, a una temperatura entre 350 °C y 500 °C y bajo una presión entre 1,5 MPa y 11 MPa, utilizando un catalizador de tipo Ni/CeO₂.

Como se indicó anteriormente, la eficiencia de la aminación catalítica de H_2 -LOHC se puede incrementar consumiendo una parte del hidrógeno generado por esta aminación, suministrando al reactor 15 un gas oxidante tal como oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, peróxido de hidrógeno o aire. En cuyo caso, la porción del hidrógeno generado por la aminación catalítica de H_2 -LOHC que no se consume en el reactor 15 se evacua de este reactor a través, por ejemplo, de un filtro de membrana para separarlo del gas oxidante.

Si se utiliza o no un gas oxidante para la aminación catalítica de H_2 -LOHC, el hidrógeno que sale del reactor 15 se dirige entonces a un dispositivo de purificación 18, por ejemplo, del tipo filtro de membrana, mientras que el H_2 -LOHC aminado se dirige a un reactor 17 dedicado a su hidrogenación.

Al mismo tiempo, en el reactor 16 se lleva a cabo la disociación catalítica del amoníaco gaseoso del segundo flujo procedente del dispositivo de purificación 14. Esta disociación se lleva a cabo, por ejemplo, a una temperatura entre 550 °C y 700 °C y utilizando un catalizador de tipo Ni/MgO.

El hidrógeno producido en el reactor 16 se dirige luego al dispositivo de purificación 18 donde se une al hidrógeno que ha sido evacuado del reactor 15.

Una vez purificado por el dispositivo de purificación 18, el hidrógeno se dirige al reactor 17 para ser utilizado para la hidrogenación catalítica de H_2 -LOHC aminado.

Esta hidrogenación se realiza, por ejemplo, con una presión de hidrógeno comprendida entre 5 MPa y 10 MPa y utilizando un catalizador de tipo Ru/Al₂O₃.

El H_2 -LOHC aminado producido en el reactor 17 se envía luego a un área dedicada a su envasado (no se muestra en la Figura 1) para su almacenamiento y/o transporte.

Nos referimos ahora a la Figura 2 que representa esquemáticamente un modo de implementación preferido del método de recuperación de residuos orgánicos según la invención, así como una instalación, referenciada con el número 20, diseñada para este modo de implementación.

5 En esta modalidad de implementación, el método de recuperación de residuos orgánicos incluye:

1. la metanización de residuos orgánicos para producir digestato de metanización, por un lado, y biogás, por otro;
- 10 2. la separación del digestato de metanización en una fase sólida, denominada digestato sólido, y una fase líquida, denominada digestato líquido;
3. la síntesis de un H_n -LOHC a partir de digestato líquido mediante el método de síntesis de un H_n -LOHC según la invención; y
4. la cogeneración, es decir, la producción simultánea de electricidad y calor a partir de biogás.

15 Para ello y como se puede ver en la figura 2, los residuos orgánicos, que pueden ser en particular residuos agrícolas como estiércol de ganado, estiércol de cerdo o residuos de cereales, residuos urbanos como residuos domésticos o lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales, residuos industriales como residuos de la industria agroalimentaria, o incluso una mezcla de residuos de diferentes orígenes, se introducen en el metanizador, también llamado digestor, de una unidad de metanización 21, en el que se someten a una fermentación anaeróbica, típicamente a una temperatura comprendida entre 20 °C y 60 °C, lo que conduce a la formación, por una parte, de un producto pastoso que recibe el nombre de digestato de metanización y, por otra parte, de un biogás que está compuesto esencialmente de CH_4 y CO_2 .

25 El digestato de metanización, una vez evacuado del metanizador 21, se dirige a una unidad de separación sólido/líquido 22 en la que se separa en un digestato sólido y un digestato líquido, por ejemplo, mediante uno o más dispositivos del tipo prensa de tornillo, prensa de banda, filtro prensa o centrifugadora.

30 El digestato sólido así obtenido puede enviarse a una unidad de almacenamiento (no mostrada en la Figura 2) para su posterior esparcimiento y/o a una unidad de postratamiento (no mostrada en la Figura 2) como por ejemplo una unidad de secado o de compostaje.

35 En cuanto al digestato líquido, este se dirige a una instalación 23 dedicada a la síntesis de H_n -LOHC, que puede ser en particular una instalación del tipo mostrado en la Figura 1. El H_n -LOHC así sintetizado se dirige luego a una zona dedicada a su envasado (no mostrada en la figura 2) para su almacenamiento y/o transporte.

Al mismo tiempo, el biogás producido en el metanizador 21 se dirige a una unidad de cogeneración 24 que comprende, por ejemplo, una turbina de gas acoplada a un alternador y una unidad de recuperación de calor.

40 Como se ilustra en la Figura 2, la electricidad y/o el calor así producido pueden utilizarse en particular para el funcionamiento de:

- la unidad de metanización 21 y, en particular, para calentar el metanizador,
- la unidad de separación sólido/líquido 22, y/o
- 45 – la instalación 23 dedicada a la síntesis de H_n -LOHC y, en particular, para calentar el gas de transferencia utilizado para la desorción de nitrógeno amoniacal si se produce amoníaco gaseoso por desorción, así como para calentar los reactores en los que se lleva a cabo la disociación catalítica del amoníaco gaseoso y, en su caso, la aminación catalítica de H_0 -LOHC.

50 Con ello se consigue una recuperación óptima de los residuos orgánicos.

Referencia citada

Purna Chandra Rao et Minyoung Yoon, *Energies* 2020, 13(22), 1-23

REIVINDICACIONES

1. Método para la síntesis de un líquido orgánico portador de hidrógeno, cargado con hidrógeno, H_n -LOHC, que comprende al menos las etapas de:
 - a) producción de amoníaco gaseoso a partir de un digestato de metanización;
 - b) división del amoníaco gaseoso producido en la etapa a) en un primer y un segundo flujo;
 - c) aminación catalítica de un líquido orgánico portador de hidrógeno no cargado con hidrógeno, H_0 -LOHC, por reacción con el amoníaco gaseoso del primer flujo para convertir el H_0 -LOHC en un H_0 -LOHC aminado y producir hidrógeno;
 - d) disociación catalítica del amoníaco gaseoso del segundo flujo para producir hidrógeno; e
 - e) hidrogenación catalítica del H_0 -LOHC aminado obtenido en la etapa c), por reacción con el hidrógeno producido en las etapas c) y d), con lo que se obtiene el H_n -LOHC.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el digestato de metanización es un digestato líquido.
3. Método según la reivindicación 2, en el que la producción de amoníaco gaseoso comprende la desorción del nitrógeno amoniacal contenido en el digestato líquido en forma de amoníaco gaseoso.
4. Método según la reivindicación 3, en el que la desorción comprende hacer circular el digestato líquido en una columna rellena, a contracorriente con nitrógeno o un gas que consiste esencialmente en nitrógeno.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además purificar el amoníaco gaseoso producido.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la disociación catalítica de amoníaco gaseoso se lleva a cabo en un reactor calentado a una temperatura entre 450 °C y 800 °C.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además purificar el hidrógeno producido por la disociación catalítica del amoníaco gaseoso.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el H_0 -LOHC es un compuesto aromático o heteroaromático, monocíclico o policíclico, opcionalmente sustituido por uno o más grupos alquilo, arilo, heteroarilo, arilalquilo o heteroarilalquilo.
9. Método según la reivindicación 8, en el que el H_0 -LOHC es tolueno, 2-benciltolueno, 4-benciltolueno, 2,3-dibenciltolueno, 2,4-dibenciltolueno, naftaleno, N-etilcarbazol, indol, 1-metilindol, 2-metilindol, 3-metilindol, 4-metilindol, 5-metilindol, 6-metilindol, 1,2-dimetilindol, 2,3-dimetilindol, 2,5-dimetilindol, dibenzofurano, fenazina, 2-(N-metilbencil)piridina o 4,4'-bipiperidina.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la aminación catalítica del H_0 -LOHC se lleva a cabo en un reactor calentado a una temperatura entre 200 °C y 800 °C y bajo una presión entre 0,1 MPa y 90 MPa.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además purificar el hidrógeno producido por la aminación catalítica del H_0 -LOHC.
12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la hidrogenación catalítica del H_0 -LOHC aminado se realiza con una presión de hidrógeno entre 5 MPa y 10 MPa.
13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 6 o 10, en el que el reactor se calienta mediante calor y/o electricidad producidos a partir de un biogás de metanización.
14. Método de recuperación de residuos orgánicos, que comprende al menos las etapas de:
 - metanización de los residuos orgánicos para producir digestato de metanización y biogás;
 - síntesis de un líquido orgánico portador de hidrógeno cargado con hidrógeno, denominado H_n -LOHC, a partir del digestato de metanización mediante la implementación de un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13; y
 - producción de calor y/o electricidad a partir del biogás.
15. Método para la producción de hidrógeno, que comprende al menos las etapas de:

- síntesis de un líquido orgánico portador de hidrógeno cargado con hidrógeno, denominado H_n -LOHC, mediante la implementación de un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13;
- envasado del H_n -LOHC para su almacenamiento y/o transporte; y
- deshidrogenación catalítica del H_n -LOHC así envasado.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

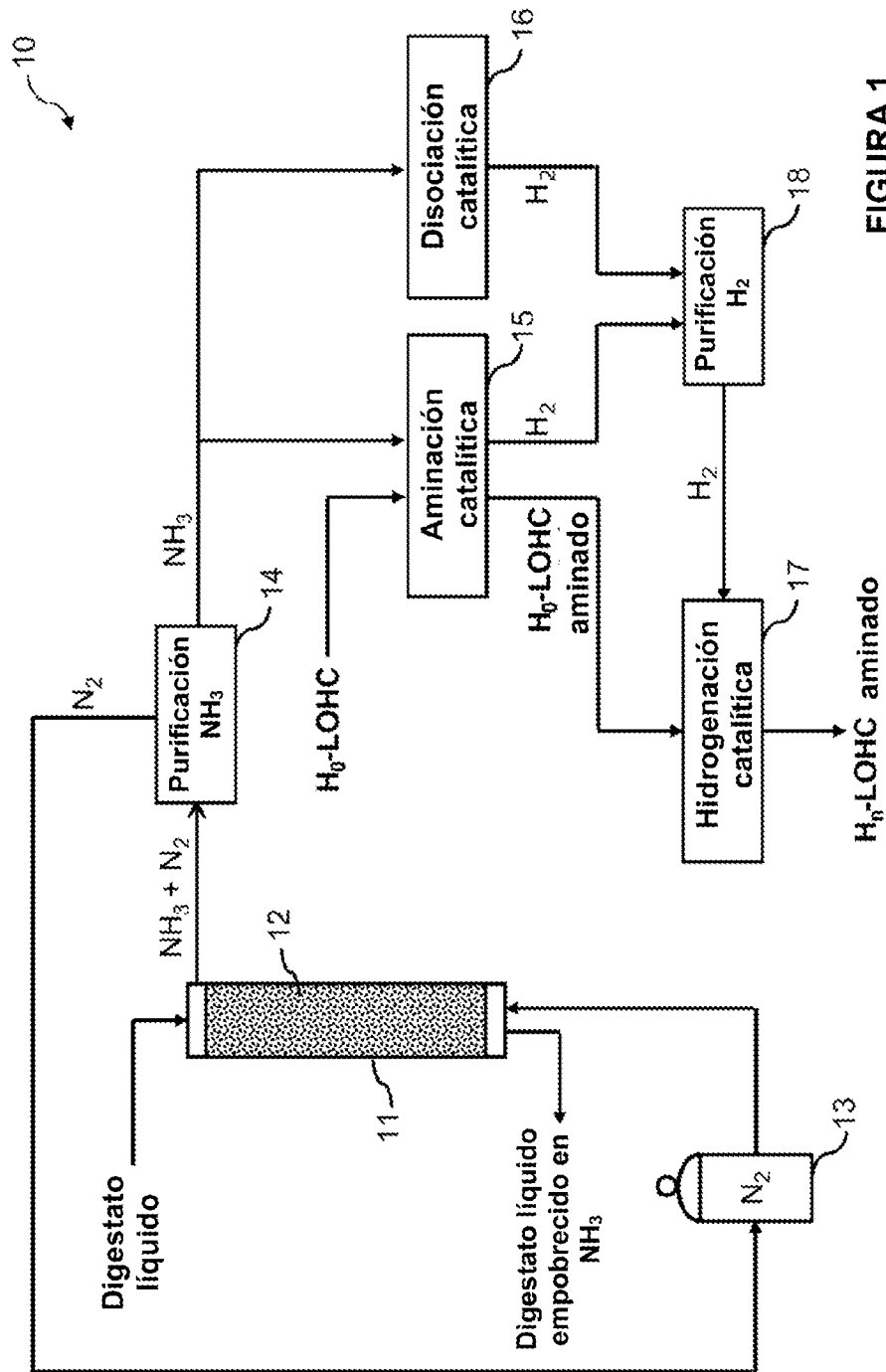


FIGURA 1

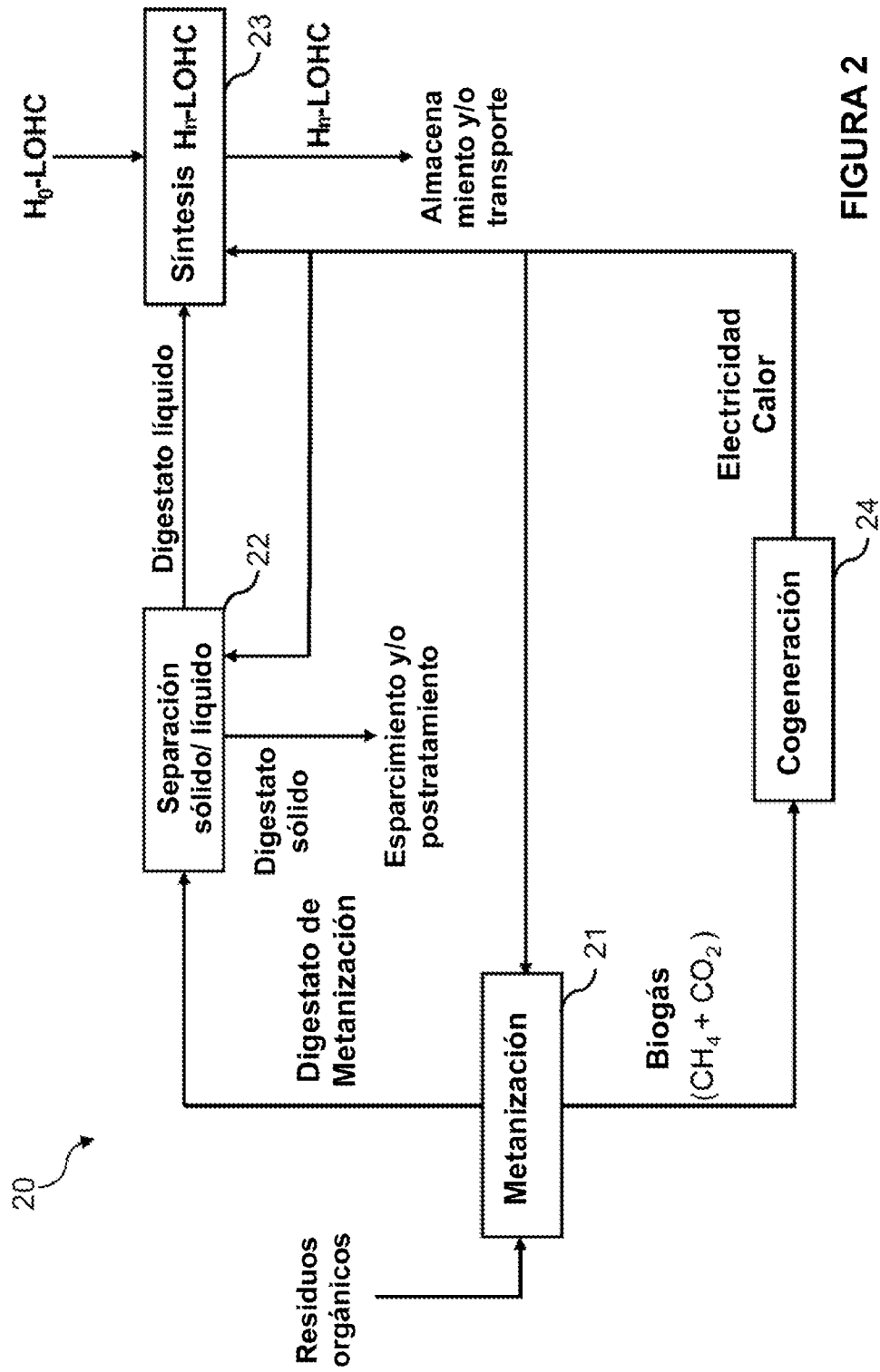


FIGURA 2