



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0418977-9

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0418977-9

(22) Data do Depósito : 04/08/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 02/03/2006

(51) Classificação Internacional : F28D 1/00

(30) Prioridade Unionista : 03/08/2004 US 10/911.348

(54) Título : Processo para converter material carbonífero em gases energéticos e sistema para produzir um gás sintético

(73) Titular : THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFÓRNIA.. Endereço: 1111 Franklin Street, 12th Floor, Oakland, CA 94607, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : Joseph N. Norbeck, Industrial. Endereço: 600 West Central, #240, Riverside, CA 92507, Estados Unidos.; Colin E. Hackett. Endereço: , Estados Unidos.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 04/08/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 11 de Fevereiro de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

15 de Novembro
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
de 1889

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA CONVERTER MATERIAL CARBONÍFERO EM GASES ENERGÉTICOS E SISTEMA PARA PRODUZIR UM GÁS SINTÉTICO"**.

O campo da invenção é a síntese de combustível para transporte a partir de estoques de abastecimento carboníferos.

Existe uma necessidade de identificar novas fontes de energia química e métodos para sua conversão nos combustíveis alternativos para transporte, conduzidos por muitos interesses incluindo ambiental, saúde, saídas de segurança, escassez futura inevitável de fornecimento de combustível a base de petróleo. O número mundial de veículos abastecidos com motor de combustão interna continua a crescer, particularmente na distância média entre países em desenvolvimento. A população mundial de veículos fora dos Estados Unidos, que usa principalmente combustível diesel, está crescendo mais rápido do que dentro dos Estados Unidos. Esta situação pode mudar quando veículos mais econômicos em combustível, usando tecnologias de motor diesel e/ou híbrido, são introduzidos para reduzir ambos a emissão total e consumo de combustível.

Uma vez que os recursos para a produção de combustíveis a base de petróleo estão sendo esgotados, a dependência no petróleo tornar-se-á um grande problema a menos que combustíveis alternativos não de petróleo, em particular combustíveis de diesel sintético de combustão limpa sejam desenvolvidos. Além disso, combustão normal de combustíveis a base de petróleo em motores convencionais podem causar séria poluição ambiental a menos que métodos rigorosos de controle de emissão de exaustão sejam usados. Um diesel sintético de combustão limpa pode ajudar a reduzir as emissões dos motores a diesel.

A produção de combustíveis para transporte de combustão limpa requer uma ou outra reformulação da existência de combustíveis a base de petróleo ou a descoberta de novos métodos para a produção de energia ou síntese de combustível de materiais não usados. Existem algumas fontes disponíveis, derivadas de um ou outro material carbonífero inútil ou orgânico renovável. a utilização de resíduos carboníferos para produzir combustíveis sintéticos é um método economicamente viável visto que o estoque de abastecimento de insumo

já é considerado de pequeno valor, rejeitado como resíduo, e o descarte é muitas vezes poluente.

Combustíveis líquidos para transporte têm vantagens próprias sobre combustíveis gasosos, tendo densidades de energia mais alta do que combustíveis gasosos sob mesma pressão e temperatura. Combustíveis líquidos podem ser armazenados sob pressão atmosférica ou baixa pressão ao passo que para alcançar densidades de energia de combustível líquido, um combustivel gasoso teria que ser armazenado em um tanque no veículo sob pressões altas que podem ser uma preocupação de segurança no caso de vazamentos ou rupturas repentinas. A distribuição de combustíveis líquidos é mais fácil do que a de combustíveis gasosos, usando bombas simples e oleodutos. A infra-estrutura de abastecimento líquido do atual setor de transporte assegura integração fácil dentro do mercado atual de qualquer produção de combustíveis líquidos sintéticos de combustão limpa para transporte.

A viabilidade de combustíveis líquidos de combustão limpa para transporte é uma prioridade nacional. A produção de gases sintéticos habitualmente e eficientemente a partir de fontes carboníferas, que podem ser submetidas a um processo Fischer-Tropsch para produzir combustíveis a diesel e gasolina sintética viáveis e claras, beneficiarão ambos o setor de transporte e a saúde da sociedade. Desta maneira um processo permite a aplicação de métodos do estado da técnica atuais pós-tratamento da exaustão do motor para redução de NO_x, remoção de partículas tóxicas presentes na exaustão do motor a diesel, e a redução de poluentes produtos da combustão normal, geralmente finalizada pelos catalisadores que são rapidamente envenenados por algum enxofre presente, como é o caso em estoques ordinários de combustível líquido derivado do petróleo, reduzindo a eficiência catalisadora. Tipicamente, combustíveis líquidos Fischer-Tropsch, produzidos por gases sintéticos derivados de biomassa, são enxofres-livres, aromáticos livres, e no caso de combustível diesel sintético tem um valor cetânico muito alto.

Material de biomassa é o melhor estoque de abastecimento de resíduo carbonifero processado comumente usado para produzir combustíveis renováveis. Resíduo plástico, borracha, adubo, resíduos de cultura, área florestal, árvore e recortes de grama e biosólidos de tratamento de água de

escape (água de esgoto) também são estoques de abastecimento candidatos para processos de conversão. Estoques de abastecimento de biomassa podem ser convertidos para produzir eletricidade, calor, substâncias químicas valiosas ou combustíveis. A Califórnia supera a nação no uso e desenvolvimento de

5 tecnologias de utilização de biomassas diferentes. Cada ano na Califórnia, mais do que 45 milhões de toneladas de desperdício sólido municipal é rejeitada para tratamento por facilidades de administração dos desperdícios. Aproximadamente metade deste desperdício no aterro sanitário. Por exemplo, apenas no município de Riverside, área da Califórnia, é estimado que aproximadamente 4000 toneladas

10 de madeira inútil são desperdiçadas por dia. De acordo com outras estimativas, mais de 100,000 toneladas de biomassa por dia são descarregadas nos aterros sanitários na área coletora do município de Riverside. Este desperdício municipal compreende aproximadamente 30% de papelão ou papel inútil, 40% de desperdício orgânico (gramado ou alimento), e 30% de combinações de madeira,

15 papel, plástico e resíduo metálico. Os componentes carboníferos destes materiais inaproveitados tem energia química que poderia ser usada para reduzir a necessidade de outras fontes de energia se pudessem ser convertidas em um combustível de combustão limpa. Estas fontes de desperdício de materiais carboníferos não são as únicas fontes viáveis. Embora alguns materiais de

20 desperdício carbonífero existente, tal como papel, possa ser selecionado, reutilizado e reciclado, para outros materiais, o produtor de desperdício não necessita pagar uma taxa de gratificação, se o desperdício estiver para ser entregue diretamente para um recurso de conversão. Uma taxa de gratificação, e, breve a \$30-\$35 por toneladas, é comumente carregada por uma agência de

25 administração de desperdícios por custos disponíveis de compensação. Consequentemente, somente os custos disponíveis não podem ser reduzidos pelo transporte do desperdício para uma fábrica de processamento de combustíveis sintéticos por desperdício, mas, desperdícios adicionais poderiam ser feito utilizáveis devido ao custo reduzido de distribuição.

30 A combustão da madeira em um fogão de madeira é um exemplo do uso da biomassa para produzir energia a calor. Infelizmente, a combustão aberta do desperdício da biomassa para obter energia e calor não é um método claro e eficiente para utilizar o valor calorífico. Hoje, alguns novos caminhos de

utilização de resíduo carbonífero estão sendo descobertos. Por exemplo, um caminho é produzir combustíveis líquidos sintéticos de transporte, e outro caminho é produzir gases energéticos para conversão na eletricidade.

- 5 Usando combustíveis a partir de fontes de biomassa renováveis pode-se atualmente diminuir a rede de acumulação de gases de estufa para plantas, tal como dióxido de carbono, fornecendo energia eficiente e limpa para transporte. Um dos principais benefícios da co-produção de combustíveis líquidos sintéticos de fontes de biomassa é que pode-se fornecer um combustível para transporte armazenável durante a redução dos efeitos de gases de estufa para plantas
- 10 contribuindo para o aquecimento global. No futuro, estes processos de co-produção poderão fornecer combustíveis de combustão-limpa para uma economia de combustível renovável que poderá ser sustentada continuamente. Um número de processos existe para converter carvão ou outros materiais carboníferos em combustíveis de combustão limpa para transporte, mas, eles
- 15 tendem a ser mais caros para competir no mercado com combustíveis a base de petróleo, ou eles produzem combustíveis voláteis, tais como, metanol e etanol que têm valores de pressão de vapor muito alto para uso em altas áreas de poluição, tal como a bacia aérea da Califórnia do Sul, sem isenção legislativa a partir de regulações de ar puro. Um exemplo do processos mais recentes é o
- 20 Processo de Metanol de Hynol, o qual usa hidro-gasificação e reatores reformadores a vapor para sintetizar o metanol usando um co-alimentador de materiais carboníferos sólidos e gás natural, e que tem uma eficiência de conversão de carbono demonstrada de >85% em demonstrações de escala por encomenda.
- 25 A necessidade de identificar novos recursos e métodos para a produção de combustíveis para transporte requer não somente investigação e aperfeiçoamento nos modos de produção para produzir geralmente combustíveis a base de petróleo, mas, também pesquisa nos novos métodos para a síntese de combustíveis alternativos funcionalmente equivalentes obtidos usando recursos
- 30 e métodos que não estão em uso hoje. A produção de combustíveis líquidos sintéticos a partir de materiais carboníferos, tal como, materiais orgânicos inaproveitados é um caminho para solucionar estes problemas. A utilização de materiais carboníferos inaproveitados para produzir combustíveis sintéticos pode

- ser considerada um método possível de obtenção de novos recursos para produção de combustível uma vez que o estoque de abastecimento do material já é considerado um desperdício, sem valor e muitas vezes é o descarte que cria fontes adicionais de poluição ambiental.
- 5 A presente invenção faz uso de pirólise a vapor, hidro-gasificação e reformação a vapor para produzir um gás sintético que pode ser convertido dentro de um combustível parafinado sintético, preferencialmente um combustível diesel, contudo gasolinas sintéticas e combustíveis de propulsão a jato podem também ser feitos, usando um reator para síntese de combustível parafinado Fischer-
- 10 Tropsch. Alternativamente, o gás sintético pode ser usado em uma conversão de energia co-gerada e sistema de calor manipulado. A presente invenção fornece análises termo-químicas de equilíbrio abrangente para uma classe geral de processos de co-produção para a síntese de combustíveis líquidos de combustão limpa para transporte, processo de energia térmica e geração de
- 15 energia elétrica a partir dos alimentadores de carvão, ou outros materiais carboníferos, e água líquida. É possível um projeto único, com eficiência da operação e análises abrangentes de carvão, ou quaisquer outros materiais carboníferos de alimentação para combustível co-produzido, sistema de calor e energia.
- 20 Em uma configuração, a invenção fornece pirólise a vapor separada, hidro-gasificação, e reatores reformadores a vapor em um processo para produção de um gás sintético para uso como um combustível gasoso ou como alimento dentro de um reator Fischer-Tropsch para produzir um combustível parafinado líquido, água reciclada e calor sensível, em um processo substancialmente auto-
- 25 sustentável. Uma pasta fluída de partículas de material carbonífero suspensa em água líquida, e hidrogênio de uma fonte interna, são alimentados dentro de um gerador a vapor por pirólise e reator de hidro-gasificação sob condições por meios das quais vapor super-aquecido, metano, dióxido de carbono e monóxido de carbono são gerados e alimentados dentro de um reformador sob condições
- 30 por meio das quais o gás sintético compreendendo principalmente hidrogênio e monóxido de carbono são gerados. Usando um filtro de separação de hidrogênio para purificação, uma parte do hidrogênio gerado pelo reformador a vapor é alimentada dentro do reator de hidro-gasificação como o hidrogênio de uma fonte

interna. O gás sintético restante gerado pelo reformador a vapor é também usado como combustível para um motor abastecido com gasoso ou turbina a gas para produzir eletricidade e processo a calor, ou é alimentado dentro de um reator Fischer-Tropsch de síntese de combustível sob condições para produzir
5 um combustível líquido, e água reciclada. A proporção estequiométrica correta de hidrogênio para moléculas de monóxido de carbono alimentado dentro do reator Fischer-Tropsch de síntese de combustível, é controlada pela água para a proporção de carbono nos estoques abastecidos. Circuitos de sal fundido são usados para transferir calor do reator exotérmico de hidro-gasificação (e do
10 reator Fischer-Tropsch exotérmico se o combustível líquido é produzido) para o gerador endotérmico a vapor para pirólise e o reservatório do reator reformador a vapor.

Em particular, esta configuração fornece as seguintes características.

- 1) Um sistema de alimentação de material carbonífero sólido de determinação
15 principal que pode aceitar combinações arbitrárias de carvão, biomassas agrícolas e urbanas, resíduos sólido municipal para hidro-gasificação.
- 2) Em uma primeira fase, gerador a vapor para pirólise e unidade de hidro-gasificação.
- 3) Um reformador a vapor como um reator de segunda fase para produzir gás
20 sintético rico em hidrogênio a partir da saída da primeira fase do gerador a vapor para pirólise e unidade de hidro-gasificação. Um vapor molecular para a proporção de carbono é mantido como necessário para provocar as reações químicas perto do equilíbrio;
- 4) Cada (a) sintetizador Fischer-Tropsch de combustível (síntese de gás para
25 líquido) como uma terceira e fase final do reator para converter o gás sintético do reformador a vapor dentro de um combustível líquido de combustão limpa livre de enxofre para transporte, e água reciclada e (b) uso de gás sintético gerado como combustível para processo a calor e/ou em um motor a combustível ou turbina a gás que pode gerar eletricidade;
- 30 5) Três reatores termo-químicos manipulados são operados para produzir aproximadamente líquidos hidrocarbonetos parafinados (similares aos combustíveis a diesel derivados do petróleo) e compostos semelhantes como cera (similares as geléias parafinadas USP derivadas do petróleo, as quais

podem ser ainda refinadas dentro de mais combustíveis semelhantes ao diesel usando métodos convencionais) de estoques de abastecimento carbonífero (tal como, madeira não utilizada) em uma forma contínua auto-sustentável sem a necessidade de combustíveis adicionais ou fontes de energia externa. As

5 configurações do reator podem também ser aperfeiçoadas para a produção de outros combustíveis sintéticos, tal como éter dimetil (um combustível similar ao propano, que pode ser usado como um combustível nos motores para transporte a diesel e turbinas a gás) e hidrogênio de categoria do combustível gasoso (um combustível que pode ser usado em motores e turbinas, e se purificado para

10 remover monóxido de carbono, como um combustível eletroquímico em uma célula de combustível), bem como gases sintéticos energéticos para conversão de energia cíclica combinada e produção de energia elétrica).

Em outra configuração, um processo é fornecido para conversão de material carbonífero para gases energéticos pela combinação de dois processos

15 separados, pirólise a vapor e hidro-gasificação, dentro de uma etapa única. O processo envolve simultaneamente aquecimento do material carbonífero na presença de ambos, hidrogênio e vapor, sob uma temperatura e pressão suficiente para gerar metano e gases pobres ricos em monóxido de carbono. O processo pode ser executado na biomassa, resíduo municipal, madeira,

20 polímeros naturais ou sintéticos tais como plásticos e borrachas, e outros materiais carboníferos.

Uma das vantagens da combinação de pirólise a vapor e hidro-gasificação na etapa única é a produção de gases hidrocarbonetos do material carbonífero de forma muito maior do que as formas executáveis pela hidro-gasificação isolada.

25 Outra vantagem é o uso de reatores de hidro-gasificação mais compactos, com períodos de residência menores, do que sistemas sem pirólise a vapor.

As principais vantagens desta invenção, sobre o que foi executável com o estado da técnica, são: (a) produção de energia metano eficiente (>85%) do carbono disponível no estoque de abastecimento carbonífera usando pirólise a vapor para

30 ativar o carbono e o gás hidrogênio como reagente iniciante único, em contraste com a gasificação oxidante parcial usualmente requerendo um sistema de separação de ar intensivo de energia adicional para fornecer o oxigênio necessário; (b) operação quimicamente auto-sustentável da primeira fase do

reator de hidro-gasificação pela realimentação do gás de hidrogênio excedente produzido na segunda fase do reator reformador a vapor de metano; (c) sínteses eficientes de energia de combustíveis de combustão limpa para transporte usando os gases efluentes do reformador a vapor, tais como: (i) compostos 5 parafinados usando a terceira fase do reator para síntese Fischer-Tropsch, (ii) síntese de éter dimetil usando a terceira fase do reator para síntese, e (iii) produção de hidrogênio usando uma separação de hidrogênio e/ou filtro de purificação sem a necessidade de uma terceira fase do reator para síntese de combustível; (d) operação termicamente auto-sustentável de todos os reatores 10 pela administração efetiva de energia química e térmica usando combinações de sais fundidos ou fluídos de transferência de calor a vapor/água, combustão de produtos de gases energéticos para iniciar e manter um processo de temperaturas, processo de calor recuperado para a geração de energia elétrica, sem a necessidade para combustíveis adicionais e fontes de energia externa; (e) 15 emissões transportadas pelo ar significativamente reduzida de todos os reatores manipulados incluídos e/ou combustores de gás sintético quando comparados a combustão direta naturalmente aspirada (geralmente conhecida como incineração aberta) dos materiais carboníferos de alimentação; e f) a capacidade para capturar todos os efluentes de dióxido de carbono gasoso dos reatores 20 manipulados ou combustores de gás sintético intra-manipulados para separação e/ou conversão química dentro de compostos de fase condensada usando tecnologias convencionais.

Estas novas configurações dos reatores manipulados têm a capacidade de aperfeiçoar a eficiência em toda a parte da utilização de energia para conversão 25 de material carbonífero em uma usina de co-produção para combustíveis sintéticos, substâncias químicas e energia.

Serão descritos a seguir em caráter exemplificativo e não limitativo, aspectos específicos da invenção através de exemplos, com referência aos desenhos anexados nos quais:

30 Figura 1 é um diagrama do fluxo mostrando a modelagem total de uma configuração da presente invenção;

Figura 2 é um gráfico mostrando uma planta da conversão de carbono vs. proporções de H_2/C e H_2O/C à $800^\circ C$ e 30 atm. em HPR;

- Figura 3 é um gráfico mostrando uma planta da proporção de alimentação de CH_4/C contra proporções de H_2/C e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ à 800°C e 30 atm. em HPR;
- Figura 4 é um gráfico mostrando uma planta da proporção de alimentação de CO_2/C contra proporção $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ saturada a 800°C e 30 atm em HPR;
- 5 Figura 5 é um gráfico mostrando uma planta da proporção de alimentação de CO/C contra proporções H_2/C e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ à 800°C e 30 atm. em HPR;
- Figura 6 é um gráfico mostrando os efeitos das condições de Pressão e Temperatura na proporção CO_2/H do reator hidro-gasificador (HGR) sob alimento fixado de 2.629 moléculas de H_2 e moléculas de 0.0657 de H_2O por molécula de
- 10 C;
- Figura 7 é um gráfico mostrando os efeitos das condições de Pressão e Temperatura na proporção CH_4/H no HGR sob alimento fixado de 2.629 moléculas de H_2 e 0.0657 moléculas de H_2O por molécula de C;
- Figura 8 é um gráfico mostrando o efeito das condições de Pressão e
- 15 Temperatura na proporção H_2/C no HGR sob alimento fixado de 2.629 moléculas de H_2 e 0.0657 de moléculas de H_2O por molécula de C;
- Figura 9 é um gráfico mostrando o efeito das condições de Pressão e Temperatura em CO/H no HGR sob alimento fixado de 2.629 moléculas de H_2 e 0.0657 moléculas de H_2O por molécula de C;
- 20 Figura 10 é um gráfico mostrando o efeito do insumo de proporção de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ na execução do reformador a vapor (SPR) medido pela rede de proporção H_2/CO após a reciclagem H_2 para o HGR à 1000°C e 30 atm;
- Figura 11 é um gráfico mostrando o efeito da mudança do insumo de proporção $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ nos produtos SPR, CO , CO_2 e CH_4 no SPR à 1000°C e 30 atm;
- 25 Figura 12 é um gráfico mostrando o efeito das condições de Pressão e Temperatura na proporção H_2/CO no SPR (2.76 moléculas de $\text{H}_2\text{O}/\text{molécula}$ de C adicionado ao SPR);
- Figura 13 é um gráfico mostrando o efeito das condições de Pressão e Temperatura na proporção de CH_4/C no SPR (2.76 moléculas de $\text{H}_2\text{O}/\text{molécula}$ de C adicionada ao SPR);
- 30 Figura 14 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo de Massa da Hidro-gasificação de biomassa para produção de combustíveis parafinados Fischer-Tropsch;

- Figura 15 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo Molecular da Hidro-gasificação de biomassa para produção de combustíveis parafinados Fischer-Tropsch;
- Figura 16 é um diagrama esquemático mostrando à Administração de Energia
- 5 Térmica da Hidro-gasificação de biomassa para produção de combustíveis parafinados Fischer-Tropsch;
- Figura 17 é um diagrama esquemático mostrando à Hidro-gasificação a Vapor/Água da biomassa para produção de combustíveis parafinados Fischer-Tropsch;
- 10 Figura 18 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo de Sal fundido da Hidro-gasificação de biomassa para produção de combustíveis parafinados Fischer-Tropsch;
- Figura 19 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo de Massa da Hidro-gasificação de biomassa para produção de éter dimetil;
- 15 Figura 20 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo Molecular da Hidro-gasificação de biomassa para produção de éter dimetil;
- Figura 21 é um diagrama esquemático mostrando à Administração de Energia Térmica da Hidro-gasificação de biomassa para produção de éter dimetil;
- Figura 22 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo a Vapor/Água da
- 20 Hidro-gasificação de biomassa para produção de éter dimetil;
- Figura 23 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo de Sal fundido da Hidro-gasificação de biomassa para produção de éter dimetil;
- Figura 24 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo de Massa da Hidro-gasificação de biomassa para produção de combustível de hidrogênio gasoso;
- 25 Figura 25 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo Molecular da Hidro-gasificação de biomassa para produção de combustível de hidrogênio gasoso;
- Figura 26 é um diagrama esquemático mostrando à Administração de Energia Térmica da Hidro-gasificação de biomassa para produção de combustível de
- 30 hidrogênio gasoso;
- Figura 27 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo a Vapor/Água da Hidro-gasificação de biomassa para produção de combustível de hidrogênio gasoso;

- Figura 28 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo de Sal fundido da Hidro-gasificação de biomassa para produção de combustível de hidrogênio gasoso;
- Figura 29 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo de Massa da Hidro-gasificação de biomassa para produção de eletricidade;
- 5 Figura 30 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo Molecular da Hidro-gasificação de biomassa para produção de eletricidade;
- Figura 31 é um diagrama esquemático mostrando a Administração de Energia Térmica da Hidro-gasificação de biomassa para produção de eletricidade;
- 10 Figura 32 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo a Vapor/Água da Hidro-gasificação de biomassa para produção de eletricidade;
- Figura 33 é um diagrama esquemático mostrando o Fluxo de Sal fundido da Hidro-gasificação de biomassa para produção de eletricidade;
- Figura 34 é um esquema do fluxo de massa da Hidro-gasificação de biomassa para produção de combustível parafinado Fischer-Tropsch usando um HGR
- 15 adiabático e um alimentador de água 9:1;
- Figura 35 é um esquema do fluxo molecular da hidro-gasificação de biomassa para produção de combustível parafinado Fischer-Tropsch usando um HGR adiabático e um alimentador de água 9:1;
- 20 Figura 36 é um esquema da administração de energia térmica da hidro-gasificação de biomassa para produção de combustível parafinado Fischer-Tropsch usando um HGR adiabático e um alimentador de água 9:1;
- Figura 37 é um esquema do fluxo a vapor/água da hidro-gasificação de biomassa para produção de combustível parafinado Fischer-Tropsch usando um
- 25 HGR adiabático e um alimentador de água 9:1;
- Figura 38 é um esquema do fluxo de sal fundido da hidro-gasificação de biomassa para produção de combustível parafinado Fischer-Tropsch usando um HGR adiabático e um alimentador de água 9:1;
- Figura 39 é um diagrama esquemático de uma pirólise a vapor/reator de micro-lotes de hidro-gasificação acoplado a um analisador de gás residual, em outra
- 30 configuração da invenção;
- Figura 40 é uma visualização de registro de dados das espécies de gás produzido no reator micro-batch;

Figura 41 é um gráfico de medidas de taxas constantes para gás metano produzido a partir do material de madeira de pinho.

Figura 42 é um gráfico de medidas de taxas constantes para gás de dióxido de carbono produzido a partir do material de madeira de pinho

5 Figura 43 é um gráfico mostrando a porcentagem da conversão de carbono pelo material de madeira de pinho sob temperaturas variadas;

Figura 44 é um gráfico do produto da composição do gás sob 770°C pelo material de madeira de pinho;

Figura 45 é um gráfico mostrando a conversão do carbono nos gases energéticos pelo material de madeira de pinho sob temperaturas variadas;

Figura 46 é um gráfico da porcentagem da conversão do carbono do material pinew wood sob tamanhos de partículas variados;

Figura 47 é um gráfico da produção de gás a partir do material de madeira de pinho sob pressões variadas do reator;

Figura 48 é uma visualização do registro de dados das espécies de gás produzidas a partir do material espumante poliuretano sob 660°C;

Figura 49 é uma visualização do registro de dados das espécies de gás produzidas a partir do material espumante poliuretano sob 680°C e uma pressão iniciante de 12.4 bar;

Figura 50 é uma visualização do registro de dados das espécies de gás produzidas a partir do material espumante poliuretano sob 680°C e uma pressão iniciante de 19.3 bar;

Figura 51 é uma visualização do registro de dados das espécies de gás produzidas a partir do material polivinilcloreto sob 720°C;

Figura 52 é uma visualização do registro de dados das espécies de gás produzidas a partir do material polivinilcloreto sob 700°C;

Figura 53 é uma visualização do registro de dados das espécies de gás produzidas a partir do material de borracha pneumática polimérica sob 700°C e uma pressão iniciante de 45.5 bar;

Figura 54 é uma visualização do registro de dados das espécies de gás produzidas a partir do material de borracha pneumática polimérica sob 700°C e uma pressão iniciante de 41.4 bar; e

Figura 55 é um gráfico das taxas de produção de metano sob diferentes condições de pirólise.

Em uma configuração da invenção, um gerador a vapor para pirólise, reator de hidro-gasificação (HGR) e reformador pirolítico a vapor (SPR) (também chamado de um reator pirolítico a vapor, reformador a vapor ou reator a vapor) tal como usado em um processo Hynol, pode ser utilizado para produzir o gás sintético (syngas) através da pirólise a vapor do estoque de abastecimento, hidro-gasificação e reações de reformação a vapor. As reações iniciam no HGR para converter o carbono na substância carbonífera dentro de um gás-pobre rico em metano e continua através do SPR para produzir gás sintético com o hidrogênio correto e a estequiometria de monóxido de carbono para a operação eficiente do processo Fischer-Tropsch. Com o processo Fischer-Tropsch com a fase final em processamento, produtos tais como gasolina sintética, combustível diesel sintético e água reciclada podem ser produzidos.

O estoque de abastecimento necessita ser altamente flexível. Muitos alimentos que consistem de diferentes materiais carboníferos podem ser úmidos moídos para formar uma pasta fluida de água que pode ser alimentada sob alta pressão dentro do pirolizador a vapor, hidro-gasificador e reatores reformadores a vapor para produção de gás sintético. O alimentador para a proporção média de água pode igualmente variar durante o escoamento do processo, com um conhecimento do conteúdo químico do alimentador, para manter a estequiometria hidrogênio-carbono requerida por um processo de síntese de combustível otimizado. Materiais carboníferos apropriados incluem biomassa, gás natural, óleo, coque de petróleo, carvão, resíduos e derivados de refinaria e petroquímica, plásticos, pneus, lodo de esgoto e outros resíduos orgânicos. Por exemplo, madeira é um exemplo de material residual de biomassa que é prontamente acessível no município de Riverside, Califórnia. Este fluxo de resíduo específico poderia ser ampliado com outros materiais carboníferos, tal como resíduo verde e biosólidos de tratamento de água que são acessíveis no município de Riverside, e de outra maneira iriam para o aterro sanitário.

Quando usado para fazer um combustível para transporte, tal como combustível diesel, o processo é designado para que o estoque de abastecimento fabrique a quantidade máxima de produto parafinado Fischer-Tropsch requerido. A

produção desejada consiste de um hidrocarboneto líquido, tal como cetano, $C_{16}H_{34}$, dentro de uma faixa de número de carbono, 12 a 20, adequado como um combustível diesel. A produção em excesso de gás sintético a partir do SPR, isto é, "sobra" de energia química do processo de produção de combustível sintético

5 Fischer-Tropsch, pode ser usada como um combustível energético para conduzir uma turbina a gás para produção de eletricidade. A produção de gás sintético após a reciclagem suficiente de hidrogênio para sustentar o hidro-gasificador, pode ser usada para este propósito também, dependendo das necessidades do usuário. O seguinte fornece um método para maximização do potencial

10 econômico da presente invenção na conversão de materiais carboníferos para combustíveis utilizáveis em transporte e compreende a possibilidade de produção de energia elétrica direta através de uma turbina a gás associada ao circuito.

1) Verifica dados aproximados em resíduos carboníferos disponíveis, sua

15 composição química e executa além disso análise da necessidade útil para o processo.

2) Exibe as reações importantes dentro do processo consistindo do gerador a vapor para pirólise, hidro-gasificador, reformador a vapor, e o reator Fischer-Tropsch (ou outra síntese de combustível) em um fluxo contínuo através da

20 base. Este pode ser feito pela otimização do estoque de abastecimento Fischer-Tropsch (ou outro sintetizador de combustível) ao hidrogênio estequiométrico ideal para a proporção molecular de monóxido de carbono do combustível a ser sintetizado.

3) Executa uma análise econômica dos custos para obter e preparar o material

25 de insumo requerido, custos de capital, operação e manutenção, e rendimentos de produtos e custos.

Implementações específicas são dadas abaixo em combinação com fluxogramas fornecidos nas Figuras, demonstrando a conversão da madeira não usada, como candidato de material carbonífero, para um combustível a diesel líquido para

30 transporte, água reciclada e uma fonte de energia alternativa, via um processo Fischer-Tropsch unido a uma turbina a gás associada a um circuito.

A conversão termo-química de materiais carboníferos ocorre por dois processos principais: hidro-gasificação e reformação a vapor, com pirólise a vapor do

estoque de abastecimento ocorrendo dentro do gerador a vapor para pre-tratar o
estoque de abastecimento e ativar o carbono contido no mesmo. O hidro-
gasificador requer uma entrada do resíduo carbonífero pirolizado, hidrogênio,
vapor, reagindo em um recipiente sob alta temperatura e pressão, que na
5 implementação específica é aproximadamente 30 atmosferas e 1000 graus
Celsius. A reformação a vapor do gás efluente rico em metano do HGR também
requer uma pressão aproximada de 30 atmosferas e 1000 graus Celsius.

Mais geralmente, cada processo pode ser conduzido sob uma faixa de
temperatura de aproximadamente 700 a 1200 graus Celsius e uma pressão de
10 aproximadamente 20 a 50 atmosferas. Temperaturas e pressões menores
podem produzir taxas úteis de reação com o uso de catalisador de reação
apropriada ou processos de pirólise a vapor. Quando combinando a pirólise a
vapor e hidro-gasificação em um recipiente do reator comum, os inventores
descobriram que cinéticas podem ser concluídas sob temperaturas acima de 750
15 graus Celsius.

Referindo-se a figura 1, a qual é um diagrama de fluxo total, é mostrado da
ordem de processos gerais que executam estes processos de reações principais
(quantidades específicas para uma configuração particular são mostradas nos
diagramas de fluxo nas Figuras 14 até a 38). A tubulação é usada para
20 transportar os materiais através do processo. O alimento 11 é cortado, triturado
ou moído em um moedor 10 dentro de partículas pequenas, misturado com a
água reciclada 12 e colocado em um receptáculo ou tanque 14 com um líquido,
suspensão de pasta fluída 16 que é transportável como um fluido comprimido
por um bomba de ar 18 para um gerador a vapor 20 onde a pasta fluída 16 é
25 superaquecida e pirolizada, seguido por uma ou outra separação do vapor no
separador a vapor 22 para que o vapor passe através da tubulação 24 que é
separada da tubulação que libera a massa da pasta fluída concentrada,
bombeada 26, ou um alimentador a vapor de pirólise direta através da tubulação
27.

30 O alimentador de massa da pasta fluída concentrada 26, ou o alimentador a
vapor de pirólise direta 27, entram no HGR 28. O hidrogênio de uma fonte
interna (do reformador a vapor via um filtro de separação de hidrogênio descrito
abaixo) e uma fração do fluxo a vapor previamente produzido dentro do HGR 28

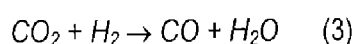
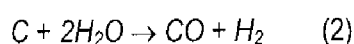
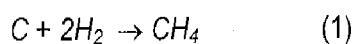
são desejados para a saída. Os gases de saída consistem basicamente de metano, hidrogênio, monóxido de carbono, e vapor superaquecido. O gás produzido pelo HGR 28 deixa a câmara e é bombeado sob o SPR 30. O resíduo não-reagido (ou de combustão) do HGR, é removido periodicamente do fundo do recipiente do reator usando um ajuste intermediário duplo da trava do depósito alimentador, que é geralmente usado em sistemas de gasificação de alta pressão comparável. O resíduo de combustão é exigido para estar contido de areia, SiO_2 , e alumina, Al_2O_3 , com quantidades de análise de metais. O insumo do SPR 30 é liberado de um ou outro separador a vapor 22 pela tubulação 32 através de um aquecedor 34 e mais adiante pela tubulação 36, ou via tubulação de saída do HGR 28, para fornecer vapor teórico maior do que a proporção de carbono dentro do SPR 30, para abrandar a coqueificação no reator. A produção é uma quantidade maior de hidrogênio, e CO, com a estequiometria apropriada para o processo de síntese de combustível hidrocarboneto desejado descrito abaixo.

A produção do SPR 30 é direcionada via tubulação 38 através dos transformadores de calor 40 e 42. A água condensada 44 é separada e removida da saída SPR, via um transformador de calor e expansor de água líquida 47. A saída gasosa não-condensável do SPR 30 é então transportada para um filtro de separação de hidrogênio 46. A porção do hidrogênio da saída do SPR, aproximadamente uma metade nesta configuração, é transportada a partir do filtro 46, passada através do transformador de calor 40 com uma elevação resultante em sua temperatura (na configuração de 220 graus centígrados a 970 graus centígrados) e entregue ao HGR 28 como sua entrada de hidrogênio. O efluente quente da saída SPR é resfriado pela passagem através dos transformadores de calor 40 e 42, usado para aquecer o hidrogênio reciclado, e fabricar vapor, respectivamente. A água condensada 44 saindo do transformador de calor 47 é reciclada posteriormente para fazer o suprimento de água 12 para o alimentador de pasta fluída. Por tal maneira, um processo auto sustentável é obtido.

O combustível de gás sintético é em seguida usado para uma das duas opções. Baseado no valor calorífico, o gás sintético pode seguir através de uma turbina a gás associada ao circuito para produção de energia direta ou através de um

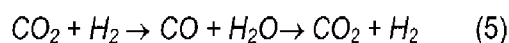
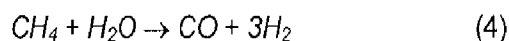
reator de síntese de combustível (nesta configuração, um processo Fischer-Tropsch para produzir um combustível diesel limpo e água reciclada). De acordo com uma configuração específica da invenção, o gás sintético é direcionado através de uma turbina de expansão 48, para recuperar a energia mecânica pela diminuição da pressão do alimentador gasoso dentro do reator Fischer-Tropsch 50. A energia mecânica produzida pela turbina formal líquida, pelas turbinas do circuito Rankine e Brayton, pode ser usada para fornecer energia para a pasta fluída interna, bombas de alimentação de água, compressor de ar, com o excesso exportado via geração de eletricidade, veja Tabelas 1 até 7.

A capacidade pode ser aumentada pelo insumo de ajustamento e os parâmetros do processo. A biomassa/alimento de mistura variada de carvão é sintetizada dentro de uma pasta fluída pela adição de água por meio da qual será apropriada para o processo após a separação a vapor do carbono para a proporção de hidrogênio. Um alimentador de pasta fluída necessita de água suficiente para escoar do hidro-gasificador, o reformador a vapor, e para manter o alimento em uma pasta fluída viável após a separação a vapor. O estado da técnica na tentativa de conversão da biomassa usando um alimento seco sólido teve muitos problemas mecânicos de alimentação de um sólido dentro da câmara de reação HGR de alta pressão e alta temperatura. Este método de alimentação de pasta fluída já tem sido demonstrado e estudado, de acordo com os resultados para o "Tratamento Hidrotérmico de Resíduo Sólido Municipal para formar altas pastas fluidas sólidas em um Sistema de Escala Piloto", por C. B. Thorsness et al., UCRL-ID 119685, publicado por Lawrence Livermore Nation Laboratory, Livermore, Ca em 1995. Em adição, existe aplicação correlata revelada na fabricação e operação de alimentadores da pasta fluída de carvão-água. Por exemplo, veja Z. Aktas et al., Tecnologia de processamento de combustível 62 2000 1-15. As reações de origem dos dois processos principais, hidro-gasificação e reformação a vapor, são mostradas aqui. As reações independentes HGR podem ser representadas como:

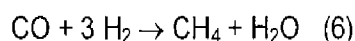


As reações 2 e 3 são endotérmicas. A reação 1 é suficientemente exotérmica para fornecer o calor da reação para as reações 2 e 3. Alguns preaquecimentos do HGR serão necessários para trazer o reator acima de sua temperatura operante. Em seguida, o HGR é planejado para ser auto-sustentável uma vez que as reações têm iniciado e concluído o estado constante.

O principal propósito do processo HGR é maximizar a conversão de carbono do estoque de abastecimento dentro dos gases energéticos CH_4 e CO. Após este processo, o hidrogênio é produzido pela reação superaquecida a vapor com CH_4 e CO dentro do SPR. No SPR, metade do hidrogênio é obtido a partir do vapor superaquecido e o restante do CH_4 . As reações de origem no SPR são consideradas para serem:



As reações de reformação a vapor (4 e 5) estão muitas vezes de acordo com as concentrações de vapor maiores do que as requeridas para a estequiometria mostrada acima. Isto é feito para evitar a formação de coque e para aperfeiçoar a capacidade da conversão. A concentração de vapor requerida é geralmente especificada na forma da proporção molecular de vapor-para-carbono (S:C), a proporção de moléculas de vapor de água por átomo de carbono no alimentador HGR. A proporção (S:C) preferida para a operação SPR é maior do que 3. Esta condição rica em vapor favorece a reação de deslocamento de gás-água. Esta reação é apenas levemente exotérmica ($\Delta H^\circ = -41 \text{ kJ/mol CO}$); entretanto, produz gás hidrogênio adicional e converte o monóxido de carbono em dióxido de carbono. Infelizmente, uma reação secundária adicional indesejável pode ocorrer, a reação da metanação, a qual consome hidrogênio:



O efluente resultante após os dois reatores principais é uma síntese de gases ricos em hidrogênio, monóxido de carbono, e vapor. Aproximadamente metade do hidrogênio produzido no SPR é reciclado após no HGR. Consequentemente, nenhuma fonte externa de hidrogênio é necessária para manter a operação em estado estacionário. Os processos HGR e SPR, neste sentido, podem ser considerados para serem quimicamente auto-sustentável. O gás sintético

remanescente é em seguida disponibilizado para a produção de combustíveis e processos de calor.

A presente invenção usando o processo Fischer-Tropsch pode produzir um combustível semelhante a diesel com valor de cetano hiperalto, sem enxofre e produtos valiosos de cera de parafina. A ausência de enxofre permite que o
5 baixo poluente e a partícula emitindo combustível diesel sejam concretizados.

A presente invenção também fornece uma fonte de derivados. Um derivado útil é água, que pode ser reciclada para criar o alimentador de pasta fluída dentro do processo. No relatório de Rentech intitulado "Tecnologia Fischer-Tropsch"
10 datado de 1998 (veja publicações na rede Rentech em rentechinc.com), Rentech explica que o processo Fischer-Tropsch com um catalisador de ferro fabrica aproximadamente 7/10ths de um barril de água por barril de produtos Fischer-Tropsch. Um processo Fischer-Tropsch catalizado por cobalto faz aproximadamente 1.1 a 1.3 barris de água para cada barril de produto Fischer-
15 Tropsch, uma quantidade muito maior do que ferro. Parte da água pode ser reciclada para fazer vapor na unidade reformadora a vapor e para o resfriamento em ambos o gás sintético e a etapa Fischer-Tropsch de todo o processo.

As reações Fischer-Tropsch também produzem gás residual que contém
20 hidrogênio, CO, CO₂, e alguns gases hidrocarbonetos claros. O hidrogênio pode ser removido para fora do gás residual e reciclado em um ou outro, no HGR ou no reator Fischer-Tropsch. Quaisquer quantidades pequenas de outros gases tal como CO e CO₂ podem ser lançadas para fora.

Dois produtos principais de Fischer-Tropsch podem ser caracterizados como
25 óleo sintético e cera de petróleo. De acordo com Rentech, no relatório acima para sua execução específica do processo Fischer-Tropsch, a mistura da cera sólida para a proporção líquida é aproximadamente 50/50. Produtos Fischer-Tropsch são totalmente livres de enxofre, nitrogênio, níquel, vanádio, asfalteno, e aromáticos que são tipicamente encontrados no óleo cru. Os produtos são quase
30 exclusivamente parafinas e olefinas com muito pouco, ou nenhum, complexo de hidrocarbonetos cíclicos ou oxigenados que por outro lado requereria ainda separação e/ou processamento para ser um produto final útil. A ausência de enxofre, nitrogênio, e aromáticos substancialmente reduz emissões prejudiciais.

Especificações do Quadro de Recursos de Ar da Califórnia (CARB) para combustível a diesel requer um valor mínimo de cetano de 48 e conteúdo reduzido de enxofre. O estudo Rentech acima com combustível diesel Shell produzido a partir de um processo Fischer-Tropsch tem um valor cetano de 76. O padrão CARB para enxofre no combustível diesel colocado no tanque do veículo é 500 ppm por peso, e o processo Fischer-Tropsch de combustível diesel Shell não tem uma quantidade detectável na faixa ppm. O padrão CARB para o conteúdo aromático não é maior do que 10% por volume (20% para refinarias pequenas). O processo Fischer-Tropsch de combustível diesel Shell não tem aromáticos detectáveis.

Rentech além disso certificou através de estudos que o combustível diesel pode não necessitar de novo processamento devido a ausência de misturas e produtos de olefina que podem certamente ser vantajosos sobre diesel óleo cru. O processo de diesel Fischer-Tropsch é limpo e o produto é purificador, tem um valor muito alto de cetano, e muito provavelmente não necessita de novo processamento, quando comparado a um diesel óleo cru.

Uma turbina a gás associada ao circuito para produção de energia elétrica é uma opção. Se o produto Fischer-Tropsch também é inesperadamente de grande valor, o uso do valor de aquecimento do gás sintético pode ser uma opção viável, baseado além de tudo em uma capacidade de 65% da energia do gás sintético convertendo para energia elétrica. Este número é aceitável desde que o gás sintético inicie sob uma alta temperatura ao contrário de usar o gás natural de um oleoduto.

O processo de modelagem pode ser usado para razoavelmente produzir um gás sintético maximizado para um alto rendimento em CO e estioquiometria de hidrogênio. Primeiro, as reações da unidade de operação do hidro-gasificador, reformador a vapor, e reatores Fischer-Tropsch são exibidas. Isto pode ser executado pelo uso de Stanjan, um programa de computador baseado em DOS que usa modelagem de equilíbrio. Pela variação dos parâmetros de temperatura, pressão, estoque de abastecimento original e fluxos de gás, um estudo de parametrização foi executado baseado nos custos e benéfica produção. Os hidro-gasificadores variáveis foram modificados para a prática máxima da capacidade de conversão de carbono. Os reformadores a vapor variáveis foram

modificados para a prática máxima da produção de CO, hidrogênio suficiente para produção de reciclagem, e produção mínima de CO₂. O estudo observou nos vários parâmetros pelo qual dois diferentes valores variaram por uma constante, resultando em estudos de parametrização 3-D. O seguinte discutiu os resultados da modelagem do computador das reações principais usando programação Stanjan.

Referindo-se a Figura 2, o efeito de variação das proporções de água ou vapor e hidrogênio na capacidade de conversão de carbono no estoque de abastecimento no HGR é mostrado sob 800°C e 30 atm. Como por exemplo, a entrada de hidrogênio e água para os aumentos HGR, a capacidade de conversão de carbono no estoque de abastecimento aumenta até que alcance 100%. A condição que incide na área de 100% da capacidade de conversão alcança um dos objetivos de modelagem, e estas condições foram usadas. Para evitar o custo de reciclagem de H₂, a quantidade mínima de H₂ reciclada para o HGR deve ser escolhida. A figura 3 mostra o efeito de H₂ e H₂O no CH₄ no HGR sob 800°C e 30 atm. A figura 4 mostra o efeito de H₂ e H₂O no CO₂ no HGR sob 800°C e 30 atm. Sob uma quantidade alta de H₂ e quantidade baixa da entrada de H₂O, a quantidade de CO₂ é baixa. Embora o objetivo é minimizar a quantidade de CO₂ no gás sintético, não é necessário minimizar o CO₂ no HGR desde que o CO₂ é medido nas reações SPR através da reação do deslocamento-gás-água para obter uma proporção própria de H₂ e CO para uma fração máxima de diesel Fischer-Tropsch. A figura 5 mostra o efeito de H₂ e H₂O no CO no HGR sob 800°C e 30 atm.

As figuras 6, 7, 8 e 9 mostram os efeitos da variação de temperatura e pressão na composição química dos gases efluentes a partir do HGR sob alimento de 2.76 mol de H₂ e 0.066 mol de H₂O por mol de C no estoque de abastecimento. Sob estas condições de H₂ e entrada de H₂O no HGR, a capacidade de conversão de carbono é estimada para encerrar a 100% em uma faixa de temperatura de 800 a 1000°C e uma faixa de pressão de 30 atm. a 50 atm, por química de equilíbrio.

A figura 10 mostra a proporção de H₂ e CO disponível para alimento dentro do reator de síntese de combustível Fischer-Tropsch, contra o conteúdo do vapor adicionado ao SPR sob 800°C e 30 atm. Esta proporção aumenta com a

quantidade crescente do vapor adicionado ao SPR e alcança 2.1 sob aproximadamente 3.94 mol de vapor (ou água) adicionado por molécula de C no estoque de abastecimento. Com esta quantidade de vapor adicionado, o sistema realizará auto-sustentabilidade térmica e química e produzirá uma proporção própria de H₂ e CO para a síntese Fischer-Tropsch do cetano. A figura 11 mostra o efeito do H₂O adicionado ao SPR sob 800°C e 30atm. As figuras 12 e 13 mostram o efeito da temperatura e da pressão na proporção de H₂ e CO e a conversão de CH₄ no SPR. Sob uma temperatura mais elevada e pressão inferior, esta proporção é mais alta. Em uma tendência similar com proporção H₂ e CO, a conversão de CH₄ aumenta com a temperatura crescente e com a pressão decrescente. Deste modo, a alta temperatura e a baixa pressão são protegidas no SPR.

Os produtos dos combustíveis líquidos parafínicos Fischer-Tropsch são em uma ampla faixa de número de carbono. De acordo com o relatório Rentech acima, aproximadamente metade dos produtos são combustível diesel. Também, aproximadamente metade dos produtos resultam na forma de cera, com quantidades menores de gases tais como reagentes não-combinados e gases hidrocarbonetos (metano, etano, propano, e assim por diante). Para exemplificar a presente invenção, cetano, que está no meio da posição da faixa de diesel (C₁₁ a C₂₀), foi escolhido como combustível diesel.

Os resultados da modelagem termodinâmica e termo-química da conversão hidro-gasificada de madeira inaproveitada (biomassa), como um material de alimentação carbonífero prototípico, foram usados para examinar os detalhes e ilustrar os aspectos desta invenção. Estas simulações da nova sequência dos reatores manipulados foram experimentados para revelar as condições termo-químicas necessitadas para alcançar a produção de combustíveis sintéticos. Por exemplo, na produção de combustível diesel sintético, os objetivos foram para atingir a operação auto-sustentada da primeira etapa hidro-gasificadora. Em uma configuração particular, este é executado sob uma temperatura de equilíbrio de 1000°C (738°C quando adiabático) e 30 pressões atmosféricas com um hidrogênio total para a proporção mol do alimentador de carbono de pelo menos 3.48:1 (1.67:1 quando adiabático), e água para proporção do alimentador de carbono de pelo menos 0.07:1 (0.43 quando adiabático), um vapor de água para

proporção mol do alimentador de carbono de pelo menos 3.91:1 (1.67:1 quando adiabático) dentro da segunda etapa do reator de reformação a vapor também operando sob uma temperatura de equilíbrio de 1000°C (900°C quando adiabático) e 30 pressões atmosféricas, para obter condições mais favoráveis para quantidades simultâneas do hidrogênio de produto para operação auto-sustentada da primeira etapa do reator de hidro-gasificação e um hidrogênio adequado para a proporção mol de carbono de pelo menos 2.1:1 no vapor de gás sintético residual para alimentar a terceira etapa do reator Fischer-Tropsch, operando sob 200°C e 10 pressões atmosféricas, e operação auto-sustentada adiabática de um reator especial de combinação HGR e SPR, seguidos pelos reatores convencionalmente operados Fischer-Tropsch e SPR, com administração total de energia potencial química e térmica. Os inventores acharam que os reatores Fischer-Tropsch de temperatura mais elevada poderiam fornecer calor exotérmico de alta qualidade acima de 350°C, com mudanças apropriadas no catalisador.

As tabelas 1 até 5 mostram as proporções de transferência de energia total dentro e fora de cada transformador de calor e componente de conversão de energia para cada modo operante do processo de conversão. O fluxo de massa, fluxo molecular, administração da energia térmica, diagramas esquemáticos de sal fundido e vapor/água para cada dos cinco modos operantes do processo de conversão também são mostrados como Figs. 14-18, 19-23, 24-28, 29-33 e 34-38, respectivamente. As tabelas 6 e 7 resumem os resultados dos estudos da atuação e parâmetros de configuração do processo para cada dos cinco modos operantes do processo de conversão.

Os inventores observaram que a atuação cinética adequada dos processos descritos pode ser alcançada sob temperaturas de aproximadamente 750°C. Sob temperaturas operantes mais baixas, aproximadamente 800°C ou inferior, uma temperatura mais baixa do fluido de transferência de calor tal como um sistema de sal fundido ou um sistema de vapor-água poderia ser usado para transferir o calor. Deste modo, os circuitos de transferência de calor vapor-água podem substituir os circuitos de sal fundido para a transferência de calor sob temperaturas operantes mais baixas.

O processo de alimentação de material carbonífero inicialmente descrito acima utiliza uma tecnologia de alimentação de suspensão de pasta fluída a água, originalmente desenvolvida pela Texaco para uso em seus gasificadores de oxidação parcial, que podem aceitar uma vasta variedade de materiais carboníferos, e podem ser medidos pelo bombeamento controlado dentro da primeira etapa do reator de gasificação de hidrogênio (HGR) para produzir um gás rico em metano com alta capacidade de conversão (medida para ter pelo menos 85% da capacidade química de utilização do alimentador de carbono). Calor suficiente está disponível para ser capaz de gerar vapor super-aquecido a partir do alimentador de pasta fluída de água-biomassa para abastecer e operar a segunda etapa do reformador metano-vapor. O gás de produto reformador é alimentado dentro de um filtro de membrana de hidrogênio que permite que alguns hidrogênios puros passem novamente dentro da primeira etapa do reator para sustentar a hidro-gasificação da biomassa. A segunda etapa remanescente do gás de produto, não passando através do filtro de hidrogênio, é resfriado para condensar e reciclar qualquer vapor de água presente no passado dentro do sistema de abastecimento carbonífero de pasta fluída. O gás não filtrado é alimentado dentro dos reatores de síntese de combustível, que compreende um reator de síntese de hidro-carbono de parafina Fischer-Tropsch, que opera sob 200°C e 10 pressões atmosféricas. O processo de modelagem revela que a proporção de abastecimento molecular carbono/hidrogênio deve ser pelo menos 2.1:1 para otimizar a produção de combustíveis líquidos semelhantes a diesel [livre de enxofre] de combustão clara e quimicamente puro e ceras de alto valor semelhantes a parafina quimicamente pura, sem combustível adicional ou energia. (Figs. 14-18 e Tabelas 1, 6 e 7 ou Figs. 34-38 e Tabelas 5, 6 e 7 para operação da primeira etapa adiabática do reator), ou um reator de síntese éter dimetil, que opera sob 200°C e 70 pressões atmosféricas. Este reator produz aproximadamente 92,4% DME e 7,1% de metanol. O metanol é queimado para co-produzir aproximadamente 30 MW de eletricidade e 20 MW do processo de calor para transformar-se com o sal fundido e circuitos de transferência de calor vapor/água (veja Figs. 19-23 e Tabelas 2, 6 e 7), síntese de combustível gasoso de hidrogênio (veja Figs. 24-28 e Tabelas 3, 6 e 7), e toda a produção de energia elétrica sem síntese de combustível (veja Figs. 29-33 e Tabela 4, 6 e 7).

A exportação líquida de energia elétrica é possível em todos os cinco modos de operação da planta simulada do processo de hidro-gasificação de biomassa. Os resultados destas simulações são resumidos na Tabela 6 e 7. A utilização da energia total resulta de 50,7% (71,2% quando adiabático) para síntese Fischer-Tropsch a 67,2% para a produção de hidrogênio. A produção de energia elétrica otimizada utiliza aproximadamente 38,2% da energia potencial química no estoque de abastecimento de biomassa para conversão de energia de combustão limpa. Geralmente os modos dos processos poderia se comutar usando uma válvula proporcional apropriada para distribuir a produção de gás sintético após a separação suficiente de gás de hidrogênio puro para a primeira etapa do reator de hidro-gasificação.

Os resultados da modelagem total mostrados na Figura 1 são resumidos como segue.

1. Condições ideais do HGR: Operando sob 1000°C e 30 atm; 2.76 mol de H₂ por mol de C no estoque de abastecimento para manter a auto-sustentabilidade; 0.066 mol de H₂O por mol de C no estoque de abastecimento.
2. Condições ideais do SPR: Operando sob 1000°C e 30 atm; 4.022 mol de H₂O por mol de CF no estoque de abastecimento.
3. Produtos Fischer-Tropsch: 0,199 toneladas de cera por toneladas de estoque de abastecimento; 68.3 galões de diesel cetano (C₁₆H₃₄) por tonelada do estoque de alimentação.

Em outra configuração da invenção, um processo é fornecido para que combine pirólise a vapor e hidro-gasificação dentro de uma etapa única para a produção de gases energéticos a partir de material carbonífero. O processo compreende aquecimento de material carbonífero simultaneamente na presença de ambos hidrogênio e vapor. Sob temperaturas e pressões suficientes, a pirólise a vapor pode aumentar a hidro-gasificação dos materiais carboníferos.

A combinação da pirólise a vapor e hidro-gasificação pode aumentar as proporções sob as quais os gases hidrocarbonetos são produzidos a partir de substâncias carboníferas sintética e natural tais como, material vegetal, carvão e polímeros sintéticos, e de materiais carboníferos tais como biomassa e resíduo municipal contendo referidas substâncias sintética ou natural.

Pela combinação de pirólise a vapor e hidro-gasificação dentro de uma etapa única, um material carbonífero pode ser efetivamente convertido em gases energéticos sem submissão primeiro do material a uma etapa de pirólise a vapor separada. Mais particularmente, de acordo com a presente invenção, material carbonífero não-pirolizado pode ignorar o gerador de vapor e ir diretamente dentro do reator de hidro-gasificação, quando o material carbonífero não-pirolisado pode suportar o processo combinado de pirólise a vapor e hidro-gasificação. O material carbonífero pode ser preparado como uma pasta fluída, que é alimentado dentro do reator de hidro-gasificação através do encanamento que conecta uma fonte de pasta fluída ao reator. O vapor pode ser alimentado dentro do reator através da tubulação do gerador de vapor, e o hidrogênio pode ser alimentado dentro do reator através do encanamento a partir do reformador pirolítico a vapor.

Os seguintes exemplos ilustram o processo de combinação de pirólise a vapor e hidro-gasificação na produção de gases energéticos a partir da madeira (Exemplos 1-7), polímeros sintéticos (Exemplos 8-10), e carvão (Exemplo 11).

Exemplo 1

Este exemplo fornece uma maneira para executar pirólise a vapor e hidro-gasificação em um reator micro-batch usando uma análise em tempo real dos gases.

Material de microplaqueta de madeira de pinho foi usado como um material carbonífero representativo. Referindo-se a Figura 39, o material de madeira de pinho, água e um gás foram adicionados a um recipiente do reator e rapidamente conduzidos a uma temperatura desejada pela imersão do recipiente em um banho de sal fundido. O recipiente foi diretamente unido a um injetor de amostra e um analisador de gás residual para análises do tempo real das várias espécies de gás produzidas por pirólise e hidro-gasificação. As pressões parciais das espécies de gás foram determinadas sob o curso da reação.

A figura 40 fornece uma visualização típica dos registros de dados dos resultados experimentais. Valores de pressões parciais sob o tempo são mostrados por hidrogênio, metano, monóxido de carbono, e dióxido de carbono, bem como outras espécies de gás.

Em um grupo típico de experimentos, o processo combinando pirólise a vapor e hidro-gasificação foi comparado com três outros tipos de processos pirolíticos – pirólise a seco com gás hélio, pirólise a seco com gás hidrogênio, e pirólise a vapor com gás hélio.

- 5 O processo de pirólise a seco com gás hélio foi executado pela adição de uma amostra de madeira de pinho e hélio para o recipiente do reator, em seguida aquecimento. Apesar da água não ter ido ao recipiente do reator, algumas águas podem estar presentes na amostra de madeira de pinho devido a secagem incompleta do material de madeira de pinho. Desde que hélio é um gás inerte,
- 10 este processo pode ser considerado para gerar produtos somente como um resultado de termólise.

O processo de pirólise a seco com gás hidrogênio foi executado pela adição de uma amostra de madeira de pinho e hidrogênio ao recipiente do reator, em seguida aquecimento. Nenhuma água foi adicionada. Uma vez que o gás

15 hidrogênio não é inerte, a pirólise a seco da amostra de madeira de pinho na presença de hidrogênio induzirá a redução de reações com elementos nas moléculas de biomassa bem como qualquer ação pirolítica separando as moléculas de biomassa por termólise.

O processo de pirólise a vapor com gás hélio é considerado representativo do

20 processo de pirólise a vapor por si mesmo. O processo foi executado pela adição do material de madeira de pinho, água e hélio ao recipiente do reator, em seguida aquecimento.

A tabela 8 fornece uma análise do material de madeira de pinho usado no exemplo comparado ao material de madeira de pinho usado por outros em

25 estudos anteriores. Valores para a análise fundamental (ou "conclusão") indica que madeira de pinho usado no exemplo é comparável ao que estudado por outros.

Exemplo 2

Este exemplo fornece medição constante proporcional para a produção de gás

30 metano e monóxido de carbono a partir do material de madeira de pinho submetido a quatro processos pirolíticos.

Cada processo pirolítico foi executado como descrito no Exemplo 1. As temperaturas do processo foram de aproximadamente 580 – 600°C ("600 °C"),

670 – 690°C ("670°C"), e 770 – 790°C ("770°C"). O tamanho nominal da partícula das amostras de madeira de pinho foi menor do que aproximadamente 425 microns (0.425 mm de diâmetro).

A figura 41 fornece um gráfico de barras mostrando as constantes proporcionais em moléculas por minuto para a produção de gás metano sob diferentes temperaturas. Sob cada temperatura, a constante proporcional para pirólise a vapor com hélio foi maior do que a constante proporcional para cada processo de pirólise a seco. Por exemplo, a constante proporcional 78 para pirólise a vapor sob 670°C foi maior do que a constante proporcional 80 para pirólise a seco com hélio e a constante proporcional 82 para pirólise a seco com hidrogênio. Além disso, sob ambos 670°C e 770°C, as constantes proporcionais para o processo associado de pirólise a vapor e hidro-gasificação foram maiores do que as constantes proporcionais para pirólise a vapor isolada. Por exemplo, sob 770°C, a constante proporcional 84 para pirólise a vapor e hidro-gasificação foi aproximadamente duas vezes maiores tanto quanto a constante proporcional 86 para pirólise a vapor.

Resultados similares são mostrados na Figura 42, a qual fornece um gráfico de barras mostrando constantes proporcionais para a produção de monóxido de carbono sob várias temperaturas. Novamente, sob cada temperatura, a constante proporcional foi maior para pirólise a vapor do que para cada processo de pirólise a seco. Também, sob 770°C, a constante proporcional para pirólise a vapor e hidro-gasificação foi maior do que a constante proporcional para pirólise a vapor isolada.

Estes resultados indicam que pirólise a vapor isolada, ou em combinação com hidro-gasificação, pode fornecer taxas aumentadas da produção do gás metano e monóxido de carbono a partir de material carbonífero, e que taxas de produção para o processo de pirólise a vapor e hidro-gasificação pode exceder taxas de produção para o processo de pirólise a vapor isolada.

Exemplo 3

Este exemplo fornece medição da conversão total de carbono para carbono contendo gases para o material de madeira de pinho submetido a quatro processos pirolíticos.

Cada processo pirolítico foi executado como descrito no Exemplo 2.

A figura 43 é um gráfico de barras mostrando a porcentagem de conversão do carbono para carbono contendo gases sob diferentes temperaturas. Sob cada temperatura, a porcentagem de conversão foi maior para pirólise a vapor do que para cada processo de pirólise a seco. Em adição, sob 670°C e 770°C, a
5 porcentagem de conversão para pirólise a vapor e hidro-gasificação foi maior do que a porcentagem de conversão para pirólise a vapor isolada.

Estes dados indicam que a pirólise a vapor isolada, ou combinada com hidro-gasificação, pode aumentar a conversão total de carbono para carbono contendo gases, e que a conversão pela pirólise a vapor e hidro-gasificação pode ser
10 maior do que pela pirólise a vapor isolada. Além disso, as vantagens da pirólise a vapor e hidro-gasificação pode melhorar com o aumento da temperatura.

Exemplo 4

Este exemplo fornece uma análise das espécies de gás produzido a partir do material de madeira de pinho submetido a um dos quatro processos pirolíticos.

15 Cada reação pirolítica foi executada como no Exemplo 1 sob uma temperatura reatora de aproximadamente 770°C.

A figura 44 é um gráfico de barras mostrando a composição de gás de produto para cada processo pirolítico. Os resultados indicam que a pirólise a vapor pode substituir os gases de produto ausentes dos óxidos de carbono e para os gases
20 hidrocarbonetos, com metano em primeiro lugar. Por exemplo, pirólise a seco com hélio produziu uma composição gasosa 88 para monóxido de carbono de aproximadamente 64% e uma composição gasosa 90 para dióxido de carbono de aproximadamente 18%, para uma composição total de óxido de carbono de aproximadamente 82%. A composição gasosa 92 para metano foi de
25 aproximadamente 14% para pirólise a seco com hélio. Com pirólise a vapor, a composição gasosa 94 para monóxido de carbono foi de aproximadamente 45% e a composição gasosa 96 para dióxido de carbono de aproximadamente 26%, para uma composição total de óxido de carbono de aproximadamente 71%, enquanto a composição gasosa 98 para metano foi elevada para
30 aproximadamente 22%.

Em adição, a composição de metano 100 para pirólise a vapor e hidro-gasificação foi maior do que a composição de metano 98 para pirólise a vapor isolada. Os resultados indicam que o processo de pirólise a vapor e hidro-

gasificação pode fornecer mais gases hidrocarbonetos do que pirólise a vapor isolada.

Exemplo 5

Este exemplo fornece a medição de conversão de carbono dentro de gases energéticos para madeira de pinho submetida aos quatro processos pirolíticos.

Cada reação pirolítica foi executada como descrito no Exemplo 2.

A figura 5 é um gráfico de barras mostrando a porcentagem de conversão de carbono dentro de gases energéticos sob diferentes temperaturas. Os gases energéticos incluem todos os gases produzidos exceto dióxido de carbono e vapor de água. A porcentagem de conversão de carbono foi maior para pirólise a vapor do que para cada processo de pirólise a seco. Também, sob 670°C e 770°C, a porcentagem de conversão de carbono para pirólise a vapor e hidro-gasificação foi maior do que a porcentagem de conversão de carbono para pirólise a vapor isolada.

Estes resultados indicam que a pirólise a vapor isolada, ou pirólise a vapor combinada com hidro-gasificação, pode aumentar a conversão total de carbono dentro de gases energéticos, e também indicam que a conversão pela pirólise a vapor e hidro-gasificação pode ser maior do que pela pirólise a vapor isolada. Em adição, as vantagens da pirólise a vapor e hidro-gasificação sobre pirólise a vapor isolada pode melhorar com o aumento da temperatura.

Exemplo 6

Este exemplo fornece a porcentagem da conversão de carbono sob vários tamanhos de partículas em um reator micro-batch.

A pirólise a seco com hidrogênio, e a pirólise a vapor combinada com hidro-gasificação, foram executadas como no Exemplo 1. A faixa de temperatura foi de aproximadamente 660-680°C. Três faixas de tamanhos de partículas nominais foram avaliadas: menor do que aproximadamente 425 microns (0,425 mm de diâmetro); aproximadamente 425–500 microns (0,425-.500 mm de diâmetro); e aproximadamente 500–1000 microns (0,500-1 mm de diâmetro).

A figura 46 é um gráfico de barras mostrando a porcentagem da conversão de carbono sob diferentes faixas de tamanhos de partícula. A porcentagem da conversão de carbono 102 para pirólise a vapor e hidro-gasificação na faixa de tamanho de partículas de 425-500 micron foi similar a porcentagem da

conversão de carbono 104 para pirólise a vapor e hidro-gasificação na faixa de tamanho de partícula de 500-1000 microns. Neste experimento, os tamanhos de partícula menores do que 1000 microns não apareceram para aumentar a conversão de carbono no reator micro-batch sob as condições experimentais empregadas.

Exemplo 7

Este exemplo mostra a produção de gás a partir do material de madeira de pinho sob várias pressões do reator micro-batch.

A pirólise a vapor combinada com hidro-gasificação foi realizada como no Exemplo 1 sob uma faixa de temperatura de aproximadamente 770-790°C, com um tamanho de partícula de madeira de pinho menor do que aproximadamente 425 microns, e uma pressão de aproximadamente 10 bar (132 psig) ou 39 bar (560 pi).

A figura 47 é um gráfico mostrando a composição de gás de produto para cada das mais abundantes espécies de gás produzidas sob duas diferentes pressões. Similar aos resultados do Exemplo 4 e Figura 6, a composição total de gás de monóxido de carbono e dióxido de carbono sob alta pressão foi menor do que a composição total de gás de óxidos de carbono sob baixa pressão. Também, a composição de metano foi maior sob alta pressão. Estes resultados indicam que um aumento na pressão pode acelerar a redução de carbono no sentido de gases hidrocarbonetos à custa de óxidos de carbono. Isto pode fornecer um processo que promove a produção de gás metano enquanto simultaneamente reduz a produção de óxidos de carbono.

Exemplo 8

Este exemplo fornece os resultados de experimentos no qual substância espumante de poliuretano foi submetida a pirólise a vapor e hidro-gasificação sob diferentes temperaturas e pressões.

A combinação de pirólise a vapor e hidro-gasificação foi executada como no Exemplo 1, com substância espumante de poliuretano moído de aproximadamente 0,5 a 1 mm em diâmetro como o material carbonífero. A figura 48 fornece os resultados para uma reação executada sob uma temperatura de aproximadamente 660°C, uma pressão iniciante de aproximadamente 11,0 bar, e um vapor para a massa de amostragem na razão

de aproximadamente 0,5:1. Os valores parciais da pressão sobre o tempo são mostrados pelo hidrogênio 106, metano 108, monóxido de carbono 110, e dióxido de carbono 112.

5 A figura 49 fornece os resultados para uma reação executada sob uma temperatura de aproximadamente 680°C, uma pressão iniciante de aproximadamente 12.4 bar, e um vapor para a massa de amostragem na razão de aproximadamente 1:1. Os valores parciais da pressão sobre o tempo são mostrados pelo hidrogênio 114, metano 116, monóxido de carbono 118, e dióxido de carbono 120.

10 A figura 50 fornece os resultados para uma reação executada sob uma temperatura de aproximadamente 680°C, uma pressão iniciante de aproximadamente 19.3 bar, e um vapor para a massa de amostragem na razão de aproximadamente 2:1. Os valores parciais de pressão sobre o tempo são mostrados pelo metano 122, C₃H₈ 124, monóxido de carbono 126, e dióxido de carbono 128.

Exemplo 9

Este exemplo fornece os resultados dos experimentos nos quais material de polinívilcloreto ("PVC") foi submetido a pirólise a vapor e hidro-gasificação.

20 A pirólise a vapor foi executada como no Exemplo 1, com material PVC moído de aproximadamente 0,5 a 1 mm em diâmetro como o material carbonífero e gás argônio substituindo por hélio como o gás inerte. A figura 51 fornece os resultados para uma reação de pirólise a vapor executada sob uma temperatura de aproximadamente 720°C, uma pressão iniciante de aproximadamente 41.4
25 bar, e um vapor para a massa de amostragem na razão de aproximadamente 1:1. Os valores parciais de pressão sobre o tempo foram mostrados para o hidrogênio 130, metano 132, monóxido de carbono 134, dióxido de carbono 136, e gás argônio 138.

A combinação de pirólise a vapor e hidro-gasificação foi executada como no
30 Exemplo 1, sob uma temperatura de aproximadamente 700°C, uma pressão iniciante de aproximadamente 31.0 bar, e um vapor para a massa de amostragem na razão de aproximadamente 1:1; A figura 52 fornece os resultados da reação. Os valores parciais de pressão sobre o tempo são mostrados para o

hidrogênio (valores mostrados como $H_2/10$), metano 142, C_2H_6 144, monóxido de carbono 146, e dióxido de carbono 148.

Exemplo 10

5 Este exemplo fornece os resultados dos experimentos nos quais a substância de borracha pneumática polimérica foi submetida a pirólise a vapor e hidro-gasificação.

A pirólise a vapor no gás hélio foi executado como no Exemplo 1, com a substância de borracha pneumática polimérica moída de aproximadamente 0,5 a 1 mm em diâmetro como o material carbonífero. A figura 53 fornece os resultados para uma reação executada sob uma temperatura de aproximadamente 700°C, uma pressão iniciante de aproximadamente 45.5 bar, e um vapor para a massa da borracha na razão de aproximadamente 1:1. Os valores parciais da pressão sobre o tempo foram mostrados para o hidrogênio 150, metano 152, C_2H_6 154, e monóxido de carbono 156.

15 A figura 54 fornece os resultados para uma reação combinando pirólise a vapor e hidro-gasificação, executada sob uma temperatura de aproximadamente 700°C, uma pressão iniciante de aproximadamente 41.4 bar, e um vapor para a massa de amostragem na razão de aproximadamente 1:1. Os valores parciais de pressão sobre o tempo foram mostrados para o hidrogênio 158, metano 160, e 20 C_2H_6 162.

Dados quantitativos obtidos dos experimentos apresentados nos Exemplos 8-10 são resumidos na Tabela 9 para espuma de poliuretano ("PUF"), polivinilcloro, e borracha pneumática polimérica ("TR"). A tabela lista: a) o processo usado – hidro-gasificação ("HGR") e/ou pirólise a vapor ("SPY"); b) o vapor para a razão da massa de amostragem; c) a temperatura do batch-reator mantida pelo banho de sal fundido; d) a pressão máxima interna do batch-reator alcançada durante o experimento; e) o tempo ("t m razão") de início do experimento para o produto gasoso principal, metano, para concluir sua taxa máxima de produção; f) a taxa máxima medida da produção de metano (" $d[CH_4]/dt$ ") na porcentagem molecular por segundo; e g) a razão do valor definido acima para os valores padrão para hidro-gasificação sem pirólise a vapor.

Os resultados para a substância de espuma de poliuretano mostra que o uso de pirólise a vapor pode aumentar a taxa cinética para a produção de metano.

Nestes experimentos, o aumento máximo medido, para um vapor para a razão de massa de amostragem de 2, é um fator de 5.9 mais rápido do que a taxa medida para o vapor para a razão de massa de amostragem de 0,5. Deste modo, aumentando a quantidade de vapor usado no processo de pirólise a vapor
5 pode-se aumentar a taxa de hidro-gasificação para a produção de metano.

Os resultados para a substância PVC são listados em seguida na Tabela 9. A taxa medida de produção do metano pela pirólise a vapor e hidro-gasificação foi elevada por um fator acima de 3 do que para a pirólise a vapor.

Finalmente, os resultados de teste da substância de borracha pneumática
10 polimérica são listados. A taxa medida de produção de metano pela pirólise a vapor e hidro-gasificação foi elevada por um fator acima de 1,5 do que para a pirólise a vapor isolada.

Os resultados resumidos na Tabela 9 indicam que a taxa de produção aumentada de metano pode ser alcançada em um reator hidrogasificador
15 quando co-processando plástico e amostras poliméricas com pirólise a vapor.

Exemplo 11

Neste exemplo, carvão foi submetido a pirólise a vapor e hidro-gasificação.

Pirólise a vapor e hidro-gasificação foram executadas como no Exemplo 1, com carvão como o material carbonífero. A composição de carvão foi de
20 aproximadamente 74,9% p. carbono, 4,9% p. hidrogênio, 1,2% p. nitrogênio, 0,7% p. enxofre e 11.9% p. minerais. Análises próximas do carvão mostraram aproximadamente 24,0% p. umidade, 10.0% p. resíduos de combustão, 35.2% p. vol. mat., 52.4% p. Fix. [C], e malha 60. As condições nominais de início para todos os experimentos foram massa de amostragem de aproximadamente 100
25 mg, temperatura fixada de banho de sal de aproximadamente 700°C, e pressão suficiente do agente de gasificação de aproximadamente 6.0 bar sob aproximadamente 22°C.

A tabela 10 fornece os resultados para os processos de pirólise a seco com gás de hidrogênio ("HGR seco"), pirólise a seco com gás hélio ("Piro. seco"), pirólise
30 a vapor com gás hélio ("SPY"), e pirólise a vapor e hidro-gasificação combinadas ("HGR+SPY"). A tabela lista: a) o gás usado; b) a água para a razão da massa de amostragem do carvão (" $H_2O/[C]$ "); c) a taxa medida da produção de metano (" $d[CH_4]/dt$ "), normalizada para quaisquer mudanças na pressão absoluta no

reator; d) a razão da taxa medida da produção de metano ("He seco [CH₄]/dt"), normalizado para a taxa de produção de metano de pirólise a seco com gás hélio; e e) razão da taxa relativa da produção de metano ("H₂ seco [CH₄]/dt"), normalizada para a taxa de produção de metano de pirólise a seco com gás hidrogênio.

Os resultados mostram que a combinação de pirólise a vapor e hidro-gasificação pode aumentar a produção de metano a partir da substância volátil no carvão. Nestes experimentos, a taxa da produção de metano de pirólise a vapor na presença de gás hélio foi maior por um fator de 42 vezes superior a taxa sem água presente. Similarmente, a taxa da produção de metano de pirólise a seco com gás hidrogênio aumentou por aproximadamente 40% acima da taxa de pirólise a vapor usando um gás inerte, hélio. Entretanto, existiu um aumento significativo na taxa de produção de metano quando hidro-gasificação e pirólise a vapor foram combinadas. Por exemplo, a taxa da produção de metano foi aumentada pelo fim de um fator de 10, quando a água para a razão da massa de carvão foi de aproximadamente 1,5, e para um fator bem superior a 100 vezes a taxa de hidropirólise a seco quando a água para a razão da massa de carvão foi aproximadamente de 3.0.

Estes mesmos resultados são mostrados graficamente na forma de um gráfico de barras na Figura 55, onde, por exemplo, a água para a razão de massa de carvão 164 para uma barra (ler a partir dos eixos esquerdos) é posicionada sobre a taxa de produção do metano 166 da mesma barra (ler a partir dos eixos direitos).

Os resultados indicam que a combinação de pirólise a vapor com hidro-gasificação de carvão pode aumentar as taxas de produção do metano.

Embora a presente invenção e suas vantagens tenham sido descritas em detalhes, seria entendido que várias mudanças, substituições e alterações aqui contidas podem ser feitas sem afastar-se do espírito e escopo da invenção como definida pelas reivindicações anexadas. Além disso, não é pretendido que o escopo do presente pedido seja limitado as configurações particulares do processo e aparelhos descritos no relatório. Como uma das práticas habituais na arte geralmente valorizará a partir da divulgação da presente invenção, processos e aparelhos, existentes em breve ou posterior para serem

desenvolvidos realizarão substancialmente a mesma função ou alcançaram substancialmente o mesmo resultado enquanto as configurações correspondentes descritas aqui possam ser utilizadas de acordo com a presente invenção.

- 5 De acordo, as reivindicações anexadas são planejadas para incluir dentro de seu escopo tais processos e aparelhos.

Tabela 1 Conversão otimizada de biomassa para produção de Parafinas Fischer-Tropsch

Componente	Taxa de entrada de energia (MW)			Taxa de saída de energia (MW)		
	PCE	Calor	Trabalho	PCE	Calor	Trabalho
Transformadores de Calor						
HX 1		53.4			53.4	
HX 2						
Porção 1					78.8	
Porção 2					212.9	
HX 3						
Porção 1		2.2			2.2	
Porção 2					112.0	
HX 4 (HGR)		50.2				
HX 5 (SPR)		93.3				
HX 6						
Porção 1					46.6	
Porção 2					8.7	
HX 7		216.3				
HX 8		43.3				
Porção 1 do HX 2		78.8				
HX 9 (FTR)					45.9	
HX 10					11.8	
HX G1					165.0	
HX G2					21.8	
HX G3					68.4	
Energia Hidráulica						
Bomba de pasta fluida			0.3			
Turbina de água em estado líquido						0.2
Circuito Brayton						
Turbina 1						7.9
Turbina 2						75.0
Turbina 3						0.0
Compressor de Ar			43.4			
Circuito Rankine						
Calor		290.0				
Energia mecânica			0.5			103.5
Calor residual do circuito a vapor					186.9	
Processo Químico de conversão						
parafinas sintéticas produzidas					137	
combustível diesel sintético produzido*					116	
Insumo dentro do processo de conversão						
PCE insumo de biomassa (madeira residual)	473.0					
Estimativas totais de Energia						
Energia total	473.0	827.3	44.1	137	1014.2	186.6
Rede de calor residual rejeitado					186.9	
Rede de entrada de energia requerida		0.0				
Processo de conversão de energia						
Rede de produção de eletricidade						123.8
Total de eletricidade disponível para exportação						
Capacidade Total de conversão termodinâmica						123.8
						50,7%

notas

* parafinas sintéticas produzidas são consideradas para ser 50% de cetano e 50% de cera
cera pode ser convencionalmente processadas para produzir cetano com 70% de capacidade

Tabela 2 Conversão otimizada de biomassa para produção de dimetil éter (DME)

Componente	Taxa de entrada de energia (MW)			Taxa de saída de energia (MW)		
	PCE	Calor	Trabalho	PCE	Calor	Trabalho
Transformadores de calor						
HX 1		53.4		53.4		
HX 2						
Porção 1				54.5		
Porção 2				160.0		
HX 3				3.8		
HX 4 (HGR)		50.2				
HX 5 (SPR)		91.3				
HX 6				36.6		
HX 7		152.8				
HX 8		29.9				
Porção 1 de HX 2		54.5				
HX 9 (DME-R)				32.3		
HX 10				0.7		
HX 11				1.6		
HX 12				3.2		
HX G1				150.2		
HX G2				21.3		
HX G3				66.8		
HX G4						
Porção 1 (para HX 7)				49.4		
Porção 2 (para HX 2)				64.5		
Energia Hidráulica						
Bomba de pasta fluída			0.2			
Turbina de água em estado líquido						0.1
Circuitos Brayton						
Turbina 2						3.4
Turbina 3						4.0
Turbina 4						70.7
Compressor			5.2			
Compressor de ar			39.8			
Circuito Rankine						
Calor (HX 3, 9, 10, 11, 12 & G4)		266.1				
Energia Mecânica			0.4			95.0
Calor residual do circuito a vapor					171.5	
Processo Químico de conversão						
produção de dimetil éter (DME)				160.6		
Insumo para processo de conversão						
PCE Insumo de biomassa (madeira residual)	473.0					
Estimativas totais de energia						
Energia total	473.0	698.2	45.6	160.6	869.8	173.2
Rede de calor residual rejeitado					171.5	
Rede de entrada de energia requerida		0.0				
Processo de conversão de energia						
Rede de produção de eletricidade						110.3
Eletricidade disponível para exportação						110.3
Capacidade total de conversão termodinâmica						57.3%

Tabela 3 Conversão otimizada de biomassa para produção de combustível de hidrogênio gasoso

Componente	Taxa de entrada de energia (MW)			Taxa de saída de energia (MW)		
	PCE	Calor	Trabalho	PCE	Calor	Trabalho
Transformadores de calor						
HX 1		53.4		53.4		
HX 2						
Porção 1				54.5		
Porção 2				160.0		
HX 3				105.4		
HX 4 (HGR)		50.2				
HX 5 (SPR)		91.3				
HX 6				36.6		
HX 7		152.8				
HX 8		29.9				
Porção 1 do HX 2		54.5				
HX G1				151.0		
HX G2				20.5		
HX G3						
Porção 1 (para HX 7)				10.7		
Porção 2 (para HX 2)				53.6		
Energia hidráulica						
Bomba de pasta fluida			0.2			
Turbina à água em estado líquido						0.1
Circuito Brayton						
Turbina 1						6.7
Turbina 2						57.3
Compressor de ar			29.4			
Circuito Rankine						
Calor		213.6				
Energia mecânica			0.4			76.3
Calor residual do circuito a vapor					137.7	
Processo químico de conversão						
produção de combustível H2 gasoso				221.4		
Insumo dentro do processo de conversão						
PCE insumo de biomassa (madeira residual)	473.0					
Estimativa total energia						
Energia total	473.0	645.8	29.9	221.4	783.5	140.4
Rede de calor residual rejeitado					137.7	
Rede de entrada de energia requerida		0.0				
Processo de conversão de energia						
Rede de produção de energia						96.4
Total de eletricidade disponível para exportação						96.4
Capacidade total de conversão termodinâmica						67.2%

Tabela 4 Conversão otimizada de biomassa para produção de energia elétrica

Componente	Taxa de entrada de energia (MW)			Taxa de saída de energia (MW)		
	PCE	Calor	Trabalho	PCE	Calor	Trabalho
Transformadores de Calor						
HX 1		53.4			53.4	
HX 2						
Porção 1						78.8
Porção 2						212.9
HX 4 (HGR)		50.2				
HX 5 (SPR)		93.3				
HX 6					55.2	
HX 7		216.3				
HX 8		43.3				
Porção 1 do HX 2		78.8				
HX G1					243.2	
HX G2						
Porção 1						73.0
Porção 2 (para Turbina a vapor 2)						70.3
HX G3						
Porção 1 (para HX 2)						77.1
Porção 2 (para HX 7)						88.0
HX G4 (do lado frio do HX G1)		56.4			56.4	
Energia Hidráulica						
Bomba de ar líquido			0.3			
Turbina de Estado líquido						0.2
Circuito Rankine #1						
HX 2 (porção 2)		212.9				
HX G3		77.1				
Energia Mecânica						
Calor residual do circuito a vapor			0.5		186.9	103.5
CPE de combustível de gás sintético						
Circuito Brayton #1						
Turbina 1				596.8		7.9
Compressor de Ar			64.6			
Circuitos combinados						
Circuito a gás						
Turbina 2						109.3
Circuito a vapor 2						
HX G2		70.3				
HX G4		56.4				
Energia Mecânica						
Calor residual do circuito a vapor			0.2			45.3
Insumo dentro do Processo de conversão						
PCE insumo de biomassa (madeira residual)	473.0					
Estimativas totais de energia						
Total de energia	473.0	1008.3	65.5	596.8	1276.9	266.2
Rede de calor residual rejeitado					268.6	
Rede de entrada de energia requerida		0.0				
Processo de conversão de energia						
Rede de produção de eletricidade						180.6
Eletricidade total disponível p/exportação						
						180.6
						38.2%

Tabela 5 Conversão otimizada de biomassa para produção de Parafinas Fischer-Tropsch com entrada aumentada de água: proporção de biomassa = 9:1 e HGR adiabático (AHGR)

Componente	Taxa de entrada de energia (MW)			Taxa de saída de energia (MW)		
	PCE	Calor	Trabalho	PCE	Calor	Trabalho
Transformadores de Calor						
HX 1		22.8		22.8		
HX 2						
	Porção 1					49.0
	Porção 2					151.1
HX 3						
	Porção 1					56.4
	Porção 2					24.8
HX 4		23.6				23.6
HX 5 (SPR)		129.8				
HX 6		32.8				32.8
HX 7		603.4				481.8
HX 8		15.9				
	Porção 1 do HX 2	49.0				
HX 9 (FTR)						37.4
						37.3
HX 10						17.3
HX G1						122.0
HX G2						23.7
HX G3						
	Porção 1					18.8
	Porção 2	18.8				18.8
						8.0
Energia Hidráulica						
Bomba de Ar líquido			0.6			
Turbina						
Turbina 1						7.3
Turbina 2						54.9
Turbina 3						0.0
Circuito Brayton						
Turbina 4		20.5				20.5
Turbina 5		103.5				103.5
Turbina 6		1.0				1.0
Compressor			2.8			
Compressor de Ar			31.2			
Condensador						
Calor		85.8				
Turbina 7 & 8			0.1			23.6
Calor residual do Circuito a Vapor					62.2	
Processo Químico de conversão						
parafinas sintéticas produzidas				214.9		
combustível diesel sintético produzido						
Insumo dentro do Processo de Conversão						
PCE Insumo de biomassa (madeira residual)	473.0					
Estimativas totais de energia						
Energia total	473.0	1106.9	34.7	214.9	1169.2	210.8
Rede de calor residual rejeitado					62.2	
Rede de entrada de energia produzida		0.0				
Processo de Conversão de Energia						
Rede de produção de eletricidade						155.1
Total de eletricidade disponível para exportação						
Capacidade total de conversão termodinâmica						

notas

*parafinas sintéticas produzidas são consideradas para ser 50% de cetano e 50% de cera
cera pode ser convencionalmente processada para produzir cetano com 70% de capacidade

Tabela 7 Resumo dos Parâmetros de Execução Otimizada para Opções de Conversão de Biomassa*

Estoque de alimentação	Taxa de alimentação kg/hr	MT/ dia	Proporção água/ biomassa	produção proveitosa por dia	taxa CPE MW ch	porcentagem insumo CPE
Madeira residual seca	83775	2011			473.0	100.0%
Opções de Conversão						
1 Líquidos Fischer-Tropsch (FTL)						
água alimentada usada	264670	6352	3.2	bb/dia		
combustível diesel sintético	11526	277		2231	116.0	24.5%
eletricidade exportada					123.8	26.2%
processo de água recuperada	295523	7093				
Condições do insumo: T g.C P atm. H2/C H2O/C CO/H2 CH4/CO						
HGR	1000	30	3.48	0.07		
SPR	1000	30	2.47	4.15	0.21	0.93
síntese do reator	200	10	1.4		0.47	0.03
utilização total de energia						50.7%
2 Dimetil éter (DME)						
água alimentada necessária	184387	4425	2.2	bb/dia #		
dimetil éter produzida	20045	481		4530	160.8	33.9%
eletricidade exportada					110.3	23.3%
processo de água recuperado	207334	4976				
Condições do insumo: T g.C P atm. H2/C H2O/C CO/H2 CH4/CO						
HGR	1000	30	3.48	0.07		
SPR	1000	30	2.47	2.91	0.21	0.93
síntese do reator	260	70	1.2		0.58	0.05
utilização total de energia						57.3%
3 Hidrogênio gasoso (GH2)						
água alimentada necessária	184387	4425	2.2	cu m/dia+		
hidrogênio gasoso (GH2)	5618	135		1899	221.4	46.8%
eletricidade exportada					96.4	20.4%
água produzida	180601	4334				
Condições do insumo: T g.C P atm. H2/C H2O/C CO/H2 CH4/CO						
HGR	1000	30	3.48	0.07		
SPR	1000	30	2.47	2.91	0.21	0.93
utilização total de energia						67.2%
4 Energia Elétrica Total (AEP)						
água alimentada necessária	260393	6249	3.1	MW eh/dia		
eletricidade exportada				4335	180.6	38.2%
água produzida	311110	7467				
Condições do insumo: T g.C P atm. H2/C H2O/C CO/H2 CH4/CO						
HGR	1000	30	3.48	0.07		
SPR	1000	30	2.47	4.15	0.21	0.93
utilização total de energia						38.2%
5 FTL com água: biomassa sob 9:1 e HGR adiabático (AHGR)						
água alimentada usada ¹	753975	18095	9.0	bb/dia		
combustível diesel sintético	18147	436		3512	182.7	38.6%
eletricidade exportada					155.1	32.8%
processo de água recuperado	775890	18921				
Condições de insumo: T g.C P atm. H2/C H2O/C CO/H2 CH4/CO						
HGR adiabático	738	30	1.67	0.43		
SPR	900	30	0.84	3.08	0.18	4.47
síntese do reator	200	10	1.38		0.47	0.17
utilização total de energia						71.4%

Notas

Nenhuma energia adicional ou estoque de alimentação energético é requerido para todas as opções de conversão

Todo o calor residual rejeitado está sob uma temperatura abaixo de 40°C e não é considerado recuperável

DME armazenado como um líquido comprimido sob 20°C, pressão de 5,1 atm., densidade de 688 g/L e LHV de 28,4 MJ/kg

1 bbl de DME líquido comprimido tem uma massa de 106,2 kg e LHV CPE de 3,02 GJ

* Metros cúbicos de hidrogênio liquefeito (sob 29 g/L) por dia sob pressão de 1 atm.

Aproximadamente 3,7 MJ/kg é necessário para resfriar o hidrogênio liquefeito tendo um HHV de 144 MJ/kg

* Todos os dados de simulação termodinâmica e termoquímica assêm como de 1/10/2001

revisão

9/10/2001

TABELA 8 Análises comparativas próximas e finais do material de Pinho (madeira)

	Análises finais (daf p%)						Análises Próximas					ref:
	C	H	O	N	S	Cl	Mistura	VM	FC	resíduo de combustível	HHV(MJ/kg)	
pinho (madeira)	53.00	6.00	40.70	0.20	0.080	0.02		80.60	17.70	1.70	18.00	1
pinho (madeira)	45.40	4.40	37.90	0.80	N.D	N.D	10.70	74.50	13.60	0.40	20.20	2
pinho (madeira)	51.60	4.90	42.60	0.90	N.D	N.D	11.50	74.50	13.60	0.40	20.19	3
pinho (madeira)	44.00	5.20	34.30	0.50	0.100	N.D		77.40	21.40	1.20		4
pinho (madeira)	50.18	5.41	43.96	0.45	N.D	N.D		72.00	26.67	1.30	18.651	5
pinho (madeira)	47.40	6.20	45.80	0.40	0.200	N.D						6
pinho (madeira)	48.90	6.00	43.80	0.17	0.060							7
microplaqueia de pinho	46.41	6.32	43.03	0.50	0.001	N.D				0.50	17.80	8

notas:

daf: base livre-resíduo de combustão-seco

referências

- 1 Biagini et al.
- 2 Garcia-Garcia et al.
- 3 Pinto et al.
- 4 Pan et al.
- 5 Sevgi Ensöz
- 6 Sharypov et al.
- 7 Zevenhoven et al.
- 8 este estudo

- 1 Fuel, Volume 81, Edição 8, Maio 2002, Páginas 1041-1050
- 2 Bioresource Technology, Volume 88, Edição 1, Maio 2003, Páginas 27-32
- 3 Fuel, Volume 81, Edição 3, Fevereiro 2002, Páginas 291-297
- 4 Fuel, Volume 79, Edição 11, Setembro 2000, Páginas 1317-1326
- 5 Bioresource Technology, **In Press, Corrected Proof**, Disponível online 28 Maio 2003, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 64, Edição 1, Julho 2002, Páginas 15.28
- 6 Fuel, Volume 81, Edição 4, Março 2002, Páginas 507.510

TABELA 9 Mudança medida na taxa de reação de hidrogasificação quando usando pirólise a vapor

<u>Substância</u>	<u>Figura</u>	<u>Processo</u>	<u>gás</u>	<u>vapor:</u> <u>proporção</u> <u>da amostra</u>	<u>Tr</u> <u>g C</u>	<u>Prmax</u> <u>bar</u>	<u>taxa t m</u> <u>s</u>	<u>Dt</u> <u>s</u>	<u>d[CH4]/dt</u> <u>mole% per s</u>	<u>proporção</u> <u>mudança</u>
PUF	48	HGR+SPY	H2	0.5	660	11.0	560	340	0.01	1.0
PUF	49	HGR+SPY	H2	1	680	12.4	510	300	0.02	1.4
PUF	50	HGR+SPY	H2	2	680	19.3	240	100	0.07	5.9
PVC	51	SPY	Ar	1	720	41.4	220	40	0.05	1.0
PVC	52	HGR+SPY	H2	1	700	31.0	220	40	0.15	3.0
TR	53	SPY	He	1	700	45.5	370	40	0.33	1.0
TR	54	HGR+SPY	H2	1	700	41.4	260	40	0.50	1.5

Tabela 10. Taxa medida de produção de metano

Gás	[H ₂ O]/[C]	d[CH ₄]/dt	He seco [CH ₄]/dt	H ₂ seco [CH ₄]/dt	processo
H ₂	0.00	0.00478945	1.4	1.0	HGR Seco
H ₂	1.00	0.02758865	7.9	5.8	HGR+SPY
H ₂	1.50	0.04761041	13.6	9.9	HGR+SPY
H ₂	2.00	0.13088836	37.5	27.3	HGR+SPY
H ₂	2.50	0.33396446	95.6	69.7	HGR+SPY
H ₂	3.00	0.54138853	155.0	113.0	HGR+SPY
He	0.00	0.00349205	1.0		Piro. seco
He	1.00	0.03946821	11.3		SPY
He	1.50	0.04634509	13.3		SPY
He	2.00	0.05439925	15.6		SPY
He	2.50	0.10675709	30.6		SPY
He	3.00	0.14914457	42.7		SPY

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para converter material carbonífero em gases energéticas, o processo **caracterizado pelo fato de que** compreende executar pirólise e hidrogasificação em uma única etapa em uma pasta fluida (16) de material carbonífero compreendendo água, a uma temperatura e pressão suficientes para gerar metano (72) e gases produtores ricos em monóxido de carbono (74).

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** a temperatura é de 580°C a 790°C.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo fato de que** a pressão é de 132 psi a 560 psi.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo fato de que** compreende submeter o metano (72) e os gases produtores ricos em monóxido de carbono (74) reações de reformação de vapor sob condições nas quais o gás sintético compreendendo hidrogênio (70) e monóxido de carbono (74) é gerado.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado pelo fato de que** o material carbonífero compreende um dentre biomassa, carvão, madeira, um polímero natural e um polímero sintético.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo fato de que** compreende submeter o gás sintético a uma reação do tipo Fischer-Tropsch sob condições nas quais um combustível líquido é produzido.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o material carbonífero é adicionado à água para produzir uma pasta fluida (16) do material carbonífero, e o hidrogênio (70) é alimentado a partir de uma fonte interna e é alimentado com a pasta fluida (16) em um reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise sob condições de gerar o metano (72) e os gases produtores ricos em monóxido de carbono (74), compreendendo:

alimentar o metano (72) e os gases produtores ricos em monóxido

do de carbono (74) a partir de um reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise em um reformador de metano (72) a vapor sob condições nas quais gás sintético compreendendo hidrogênio (70) e monóxido de carbono (74) é gerado;

5 alimentar uma porção do hidrogênio (70) gerado pelo reformador de metano (72) a vapor em um reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise como o hidrogênio (70) a partir de uma fonte interna; e

 utilizar o gás sintético gerado pelo reformador de metano (72) a vapor para processar calor, como um dentre: combustível para um motor para produzir eletricidade, e alimentação para reator do tipo Fischer-Tropsch sob condições nas quais um combustível líquido é produzido.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo fato de que** a etapa de alimentar o metano (72) e os gases produtores ricos em monóxido de carbono (74) compreende ainda alimentar vapor superaquecido a partir de um gerador a vapor (20) no reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo fato de que** compreende ainda transferir calor exotérmico a partir de pelo menos um dentre o reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise e o reator do tipo Fischer-Tropsch para o gerador a vapor (20).

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 9, **caracterizado pelo fato de que** o gás sintético gerado pelo reformador pirolítico a vapor (30) é alimentado em um reator do tipo Fischer-Tropsch sob condições nas quais um combustível líquido é produzido.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo fato de que** as condições e quantidades relativas de hidrogênio (70) e de monóxido de carbono (74) no reator do tipo Fischer-Tropsch são aquelas nas quais o combustível líquido é produzido exotermicamente.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado pelo fato de que** compreende transferir calor exotérmico a partir de pelo

menos um dentre o reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise e o reator do tipo Fischer-Tropsch para pelo menos um dentre o gerador a vapor (20) e o reformador pirolítico a vapor (30).

5 13. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado pelo fato de que** compreende transferir calor exotérmico a partir reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise e o reator do tipo Fischer-Tropsch para o reformador de metano (72) a vapor.

10 14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado pelo fato de que** um dentre os circuitos de sal derretido e circuitos de vapor d'água é usado para transferir calor exotérmico disse.

15 15. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo fato de que** as quantidades relativas de hidrogênio (70) e de monóxido de carbono (74) no gás sintético alimentado no reator do tipo Fischer-Tropsch são aquelas nas quais o combustível líquido é substancialmente cetano.

20 16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o material carbonífero é adicionado à água para produzir uma pasta fluida (16) do material carbonífero, e o hidrogênio (70) é alimentado a partir de uma fonte interna e é alimentado com a pasta fluida (16) no reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise em quantidades e sob condições de gerar exotermicamente o metano (72) e os gases produtores ricos em monóxido de carbono (74) sob pressão superatmosférica, compreendendo:

25 alimentar o metano (72) e monóxido de carbono (74) e os gases produtores ricos em monóxido de carbono (74) a partir do reator de hidrogasificação (28) em um em um reformador de metano (72) a vapor sob condições nas quais o gás sintético compreendendo hidrogênio (70) e monóxido de carbono (74) é gerado;

30 alimentar uma porção do hidrogênio (70) gerado pelo reformador de metano (72) a vapor, através de um filtro de purificação de hidrogênio (46), no reator de hidrogasificação (28), o hidrogênio (70) a partir daí constituindo o hidrogênio (70) a partir de uma fonte interna;

alimentar o resíduo do gás sintético gerado pelo reformador de metano (72) a vapor no reator do tipo Fischer-Tropsch sob condições nas quais um combustível líquido é produzidos exotermicamente; e

transferir o calor exotérmico a partir do reator de hidrogasificação (28) e do reator do tipo Fischer-Tropsch para reformador de metano (72) a vapor, por meio de que o processo é substancialmente autossustentável.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de que** um dentre os circuitos de sal derretido e os circuitos de vapor d'água é usado para transferir o calor exotérmico.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 16 ou 17, **caracterizado pelo fato de que** o material carbonífero compreende um dentre resíduo municipal, biomassa, madeira, carvão, um polímero natural, e um polímero sintético.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado pelo fato de que** o material carbonífero compreende biomassa.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado pelo fato de que** o material carbonífero compreende resíduo municipal, que compreende um dentre madeira, um polímero natural, e um polímero sintético.

21. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, **caracterizado pelo fato de que** o material carbonífero tem um tamanho de partícula nominal de 1 mm de diâmetro.

22. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, **caracterizado pelo fato de que** o material carbonífero é seco e a proporção de água para secar o material carbonífero durante a única etapa de hidrogasificação e pirólise é de pelo menos 2:1.

23. Sistema para produzir um gás sintético para uso como um dentre combustível e alimentação em um reator do tipo Fischer-Tropsch para produzir um combustível líquido, **caracterizado pelo fato de que** compreende:

uma fonte de material carbonífero e água;

reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e piró-

lise; e

um reformador pirolítico a vapor (30);

tubulação (32, 36, 38) conectando a fonte de material carbonífero e água ao reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise para alimentar material carbonífero e água ao reator para gerar metano (72) e monóxido de carbono (74);

tubulação (32, 36, 38) conectando o reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise ao reformador pirolítico a vapor (30) para alimentar gases produtores ricos em metano (72) gerados no reator de hidrogasificação (28) de ao reformador pirolítico a vapor (30) para gerar gás sintético compreendendo hidrogênio (70) e monóxido de carbono (74);

tubulação (32, 36, 38) conectando o reformador pirolítico a vapor (30) ao reator de hidrogasificação (28) para alimentar uma porção do hidrogênio (70) gerado pelo reformador pirolítico a vapor (30) no reator de hidrogasificação (28);

um reator do tipo Fischer-Tropsch e tubulação (32, 36, 38) conectando o reformador pirolítico a vapor (30) ao reator do tipo Fischer-Tropsch para alimentar o resíduo do gás sintético gerado pelo reformador pirolítico a vapor (30) no reator do tipo Fischer-Tropsch para produzir um combustível líquido; e

circuitos de vapor d'água para transferir calor a partir de pelo menos um dentre o reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise e o reator do tipo Fischer-Tropsch para pelo menos um dentre o gerador a vapor (20) e o reformador pirolítico a vapor (30).

24. Sistema, de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado pelo fato de que** compreende ainda:

um filtro de purificação de hidrogênio (46);

um reator do tipo Fischer-Tropsch;

um moedor (10) formando partículas do material carbonífero;

um receptáculo (14) para as partículas e a água para formar uma pasta fluida (16) das partículas carbonífero; e

um gerador a vapor (20) para aquecer a pasta fluida (16) e ativar

o carbono por pirólise com vapor superaquecido.

25. Sistema, de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado pelo fato de que** compreende ainda:

um gerador a vapor (20) para fornecer vapor superaquecido;

5 tubulação (32, 36, 38) conectando a fonte de material carbonífero e água ao reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise para alimentar material carbonífero e água ao reator para gerar metano (72) e monóxido de carbono (74) na presença de hidrogênio (70) e vapor superaquecido;

10 tubulação (32, 36, 38) conectando o reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise ao reformador pirolítico a vapor (30) para alimentar metano (72) e gases de produtores ricos em monóxido de carbono (74) gerados no reator de hidrogasificação (28) para o reformador pirolítico a vapor (30) gerar gás sintético compreendendo hidrogênio (70) e

15 monóxido de carbono (74);

tubulação (32, 36, 38) conectando o reformador pirolítico a vapor (30) ao reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise para alimentar uma porção do hidrogênio (70) gerado pelo reformador pirolítico a vapor (30) dentro do reator de hidrogasificação (28);

20 tubulação (32, 36, 38) conectando o gerador a vapor (20) ao reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise para alimentar vapor superaquecido ao reator; e

tubulação (32, 36, 38) conectando o gerador a vapor (20) ao reformador pirolítico a vapor (30) para alimentar vapor superaquecido ao reformador para reagir com o metano (72) e os gases produtores ricos em monóxido de carbono (74).

25

26. Sistema, de acordo com a reivindicação 25, **caracterizado pelo fato de que** inclui um reator do tipo Fischer-Tropsch e tubulação (32, 36, 38) conectando o reformador pirolítico a vapor (30) ao reator do tipo Fischer-Tropsch para alimentar o resíduo do gás sintético gerado pelo reformador pirolítico a vapor (30) dentro do reator do tipo Fischer-Tropsch para produzir um combustível líquido.

30

27. Sistema, de acordo com a reivindicação 25, **caracterizado pelo fato de que** inclui um dentre circuitos de sal derretido e circuitos de vapor d'água para transferir calor a partir de pelo menos um dentre o reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise e o reator do tipo Fischer-Tropsch para pelo menos um dentre o gerador a vapor (20) e o reformador pirolítico a vapor (30).

28. Sistema, de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado pelo fato de que** inclui um dentre circuitos de sal derretido e circuitos de vapor d'água para transferir calor a partir do reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise e do reator do tipo Fischer-Tropsch para para o gerador a vapor (20) e o reformador pirolítico a vapor (30).

29. Sistema, de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado pelo fato de que** compreende ainda:

- um filtro de purificação de hidrogênio (46);
- um reator do tipo Fischer-Tropsch;
- um moedor (10) formando partículas do material carbonífero;
- um receptáculo (14) para as partículas e a água para formar uma pasta fluida (16) das partículas carbonífero; e
- um gerador a vapor (20) para fornecer vapor superaquecido;
- tubulação (32, 36, 38) conectando o receptáculo (14) ao reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise para alimentar a pasta fluida (16) no reator para gerar metano (72) e monóxido de carbono (74), na presença de hidrogênio (70) e vapor superaquecido;
- tubulação (32, 36, 38) conectando o reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise ao reformador pirolítico a vapor (30) para alimentar metano (72) e gases produtores ricos em monóxido de carbono (74) gerados no reator de hidrogasificação (28) para o reformador pirolítico a vapor (30) formar um gás sintético compreendendo hidrogênio (70) e monóxido de carbono (74);
- tubulação (32, 36, 38) conectando o reformador pirolítico a vapor (30) ao reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise através do filtro de purificação de hidrogênio (46) para alimentar uma porção

do hidrogênio (70) gerado pelo reformador pirolítico a vapor (30) dentro do reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise; e

tubulação (32, 36, 38) conectando o reformador pirolítico a vapor (30) ao reator do tipo Fischer-Tropsch para alimentar o resíduo do gás sintético gerado pelo reformador pirolítico a vapor (30) dentro do reator do tipo Fischer-Tropsch para produzir um combustível líquido.

30. Sistema, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado pelo fato de que** inclui um dentre circuitos de sal derretido e circuitos de vapor d'água para transferir calor a partir de pelo menos um dentre o reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise e o reator do tipo Fischer-Tropsch para pelo menos um dentre o gerador a vapor (20) e o reformador pirolítico a vapor (30).

31. Sistema, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado pelo fato de que** inclui um dentre circuitos de sal derretido e circuitos de vapor d'água para transferir calor a partir do reator de única combinação de vapor de hidrogasificação e pirólise e do reator do tipo Fischer-Tropsch para o gerador a vapor (20) e o reformador pirolítico a vapor (30).

gráfico da conversão de carbono vs. H₂ vs. H₂O sob 800°C e 30 atm no HPR

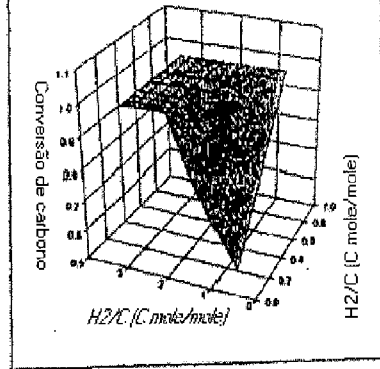


FIG. 2

gráfico da taxa de alimentação de C por mole de CH₄ vs. H₂O sob 800°C e 30 atm no HPR

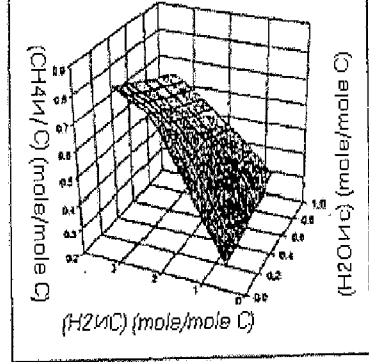


FIG. 3

gráfico da taxa de alimentação por mole de CO₂ vs. H₂ vs. H₂O sob 800°C e 30 atm no HPR

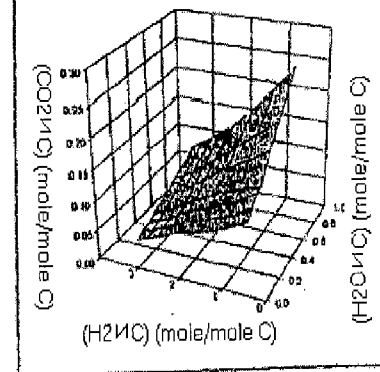


FIG. 4

gráfico da taxa de alimentação por mole de C de CO vs. H₂ vs. H₂O sob 800°C e 30 atm no HPF

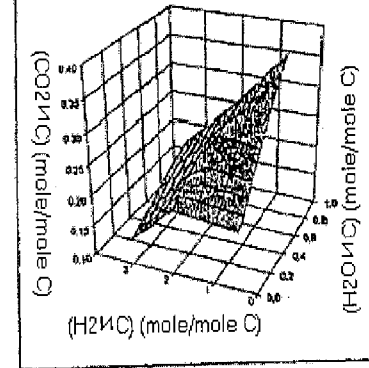


FIG. 5

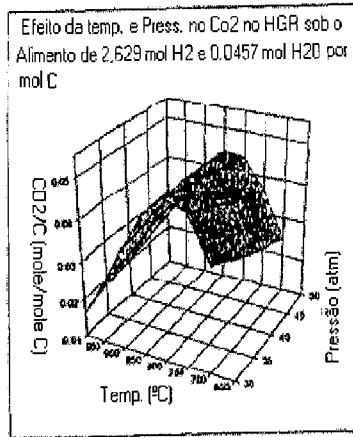


FIG. 6

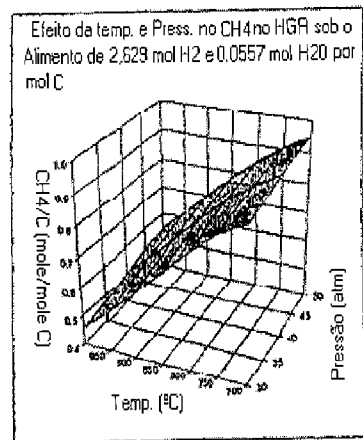


FIG. 7

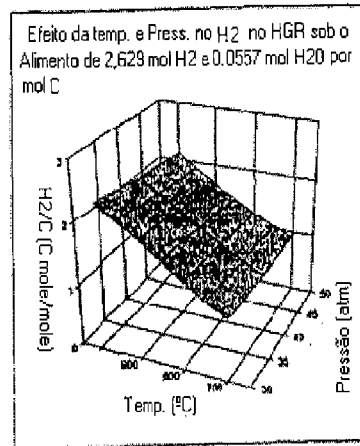


FIG. 8

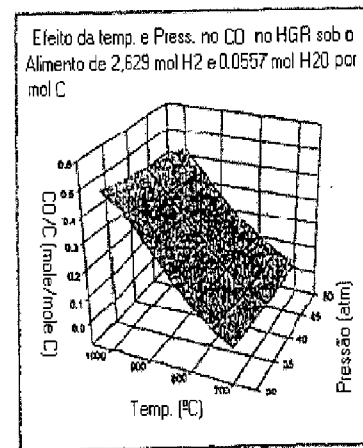


FIG. 9

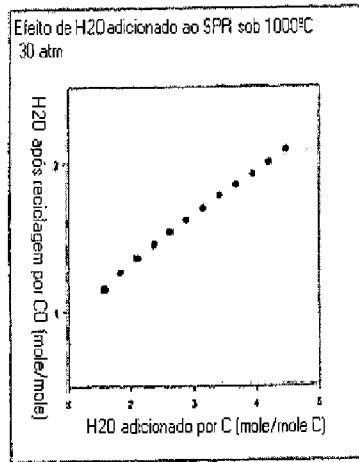


FIG. 10

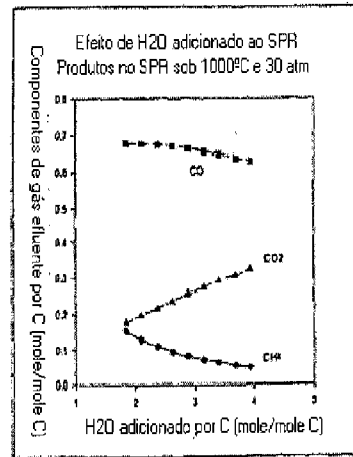


FIG. 11

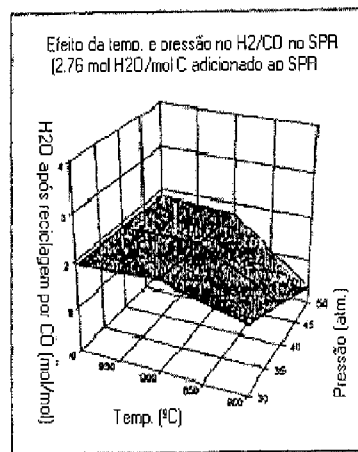


FIG. 12

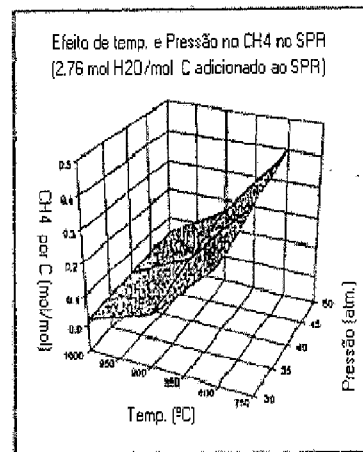


FIG. 13

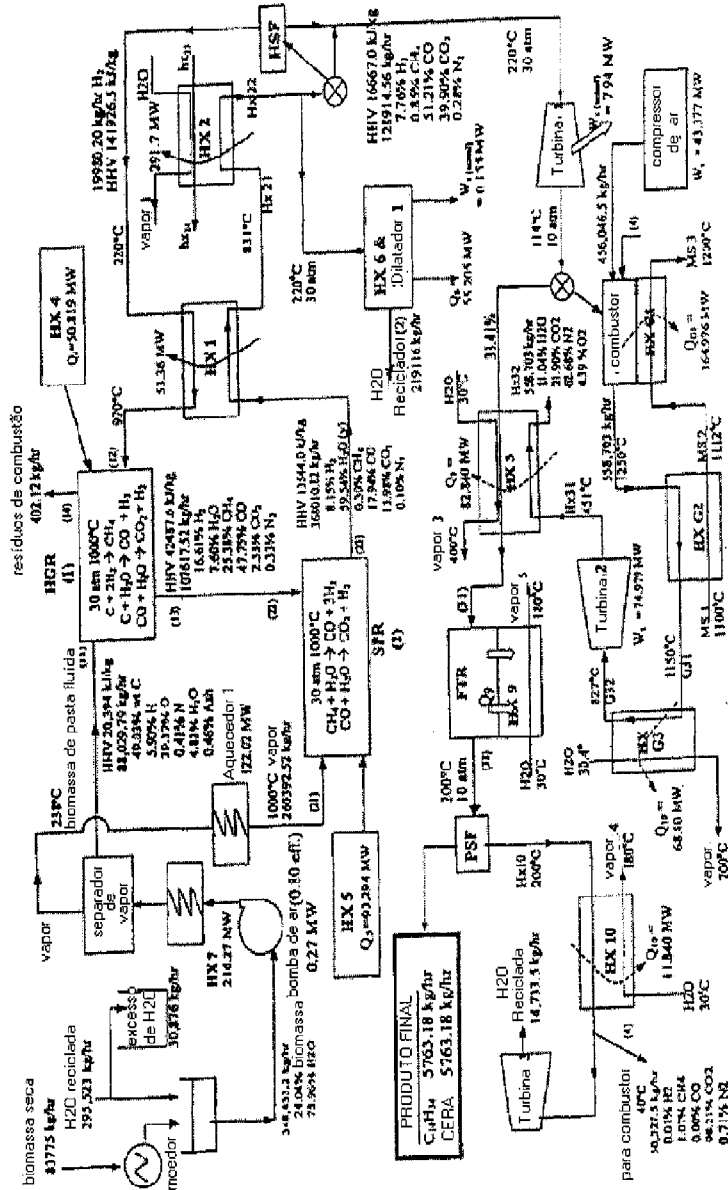


FIG. 14

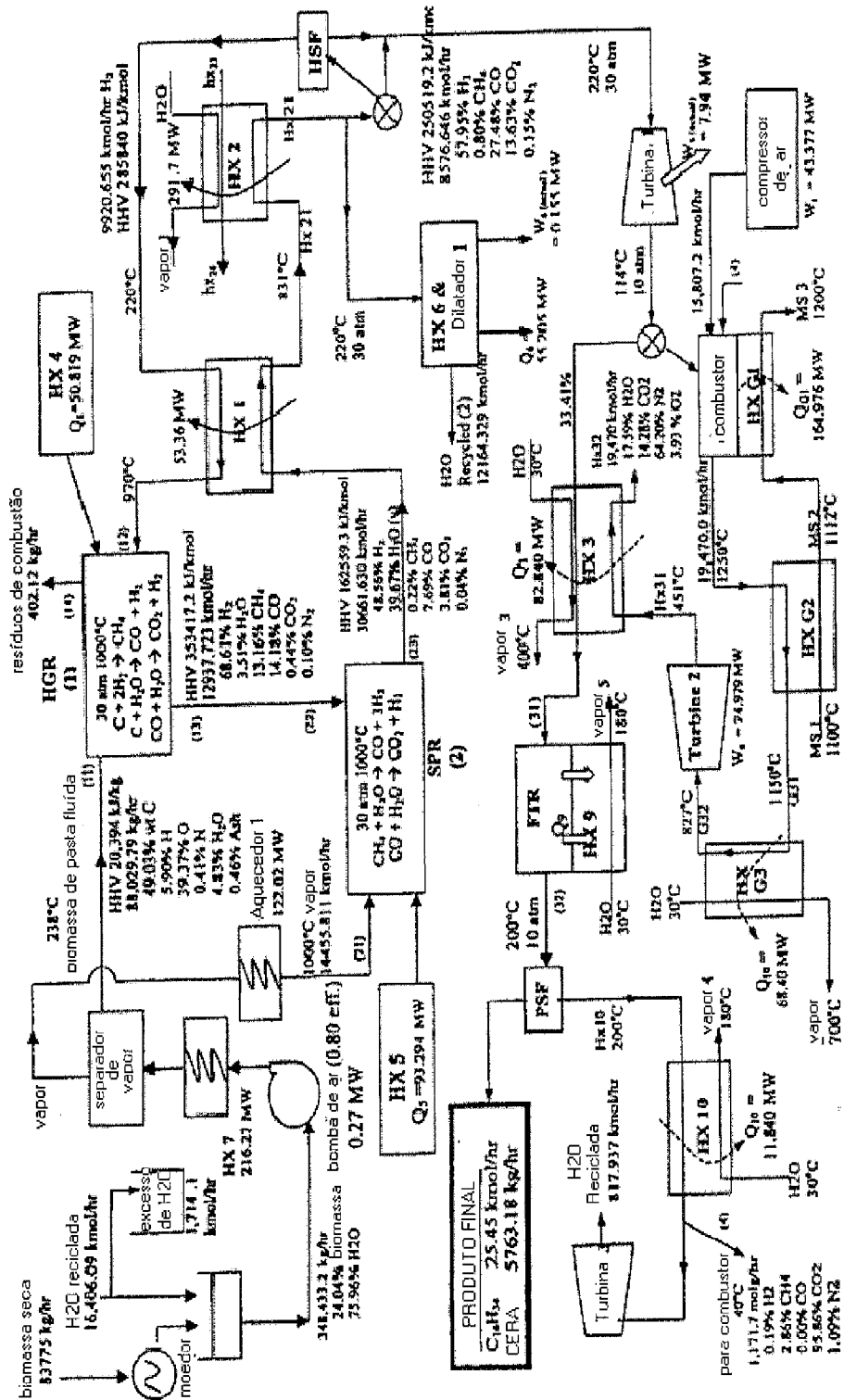


FIG. 15

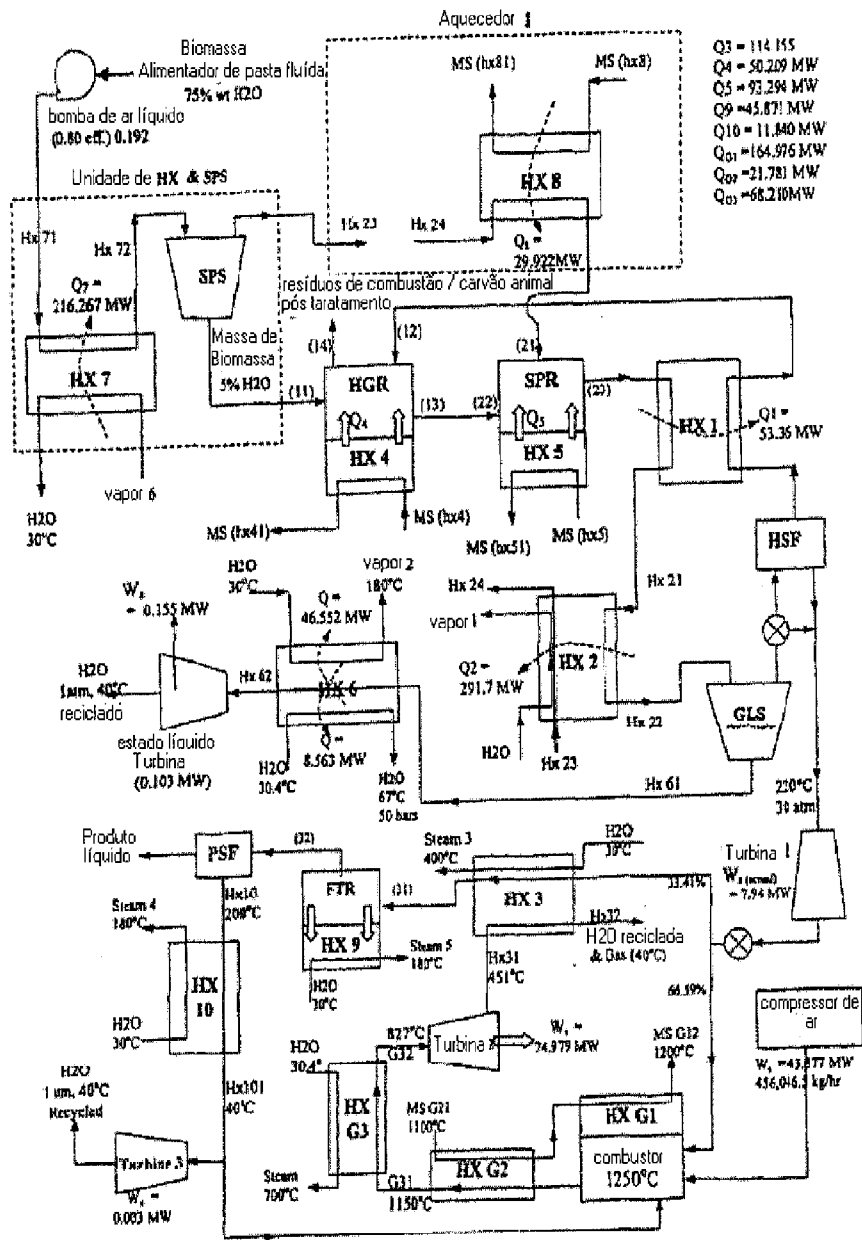


FIG. 16

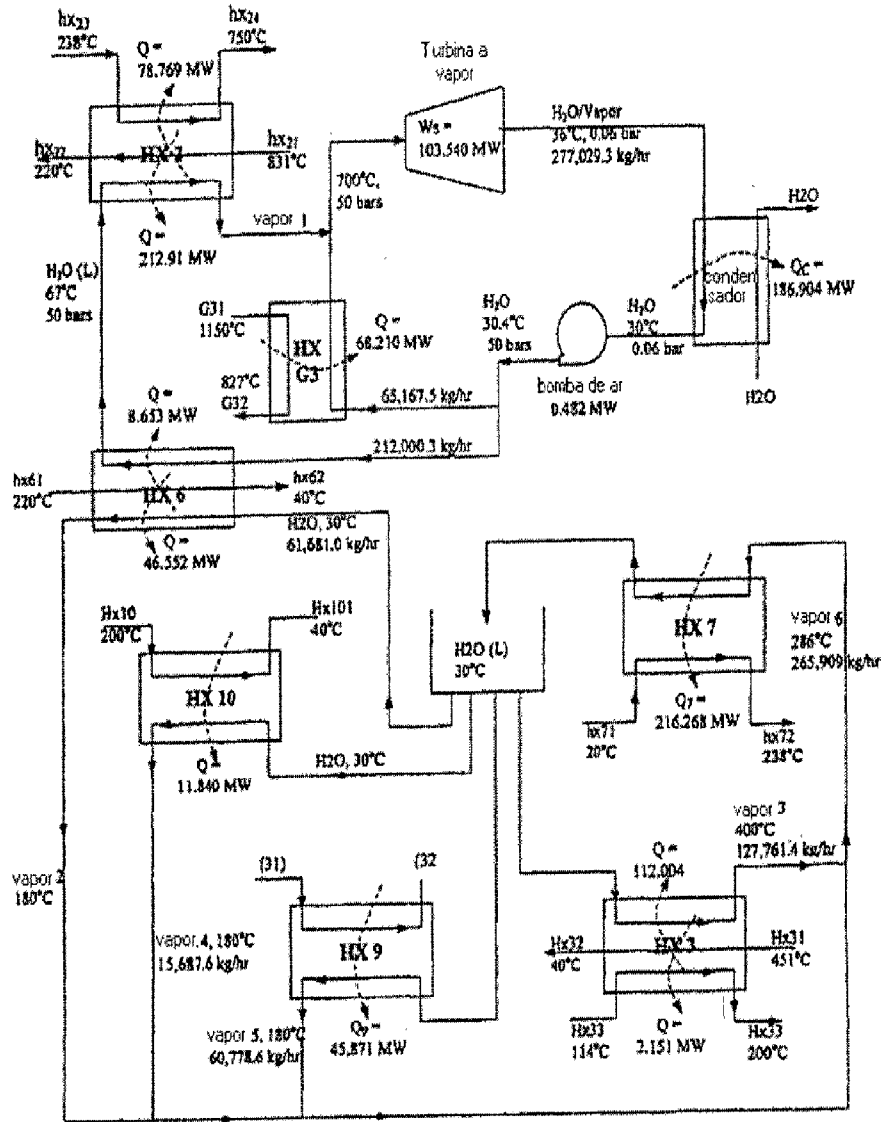


FIG. 17

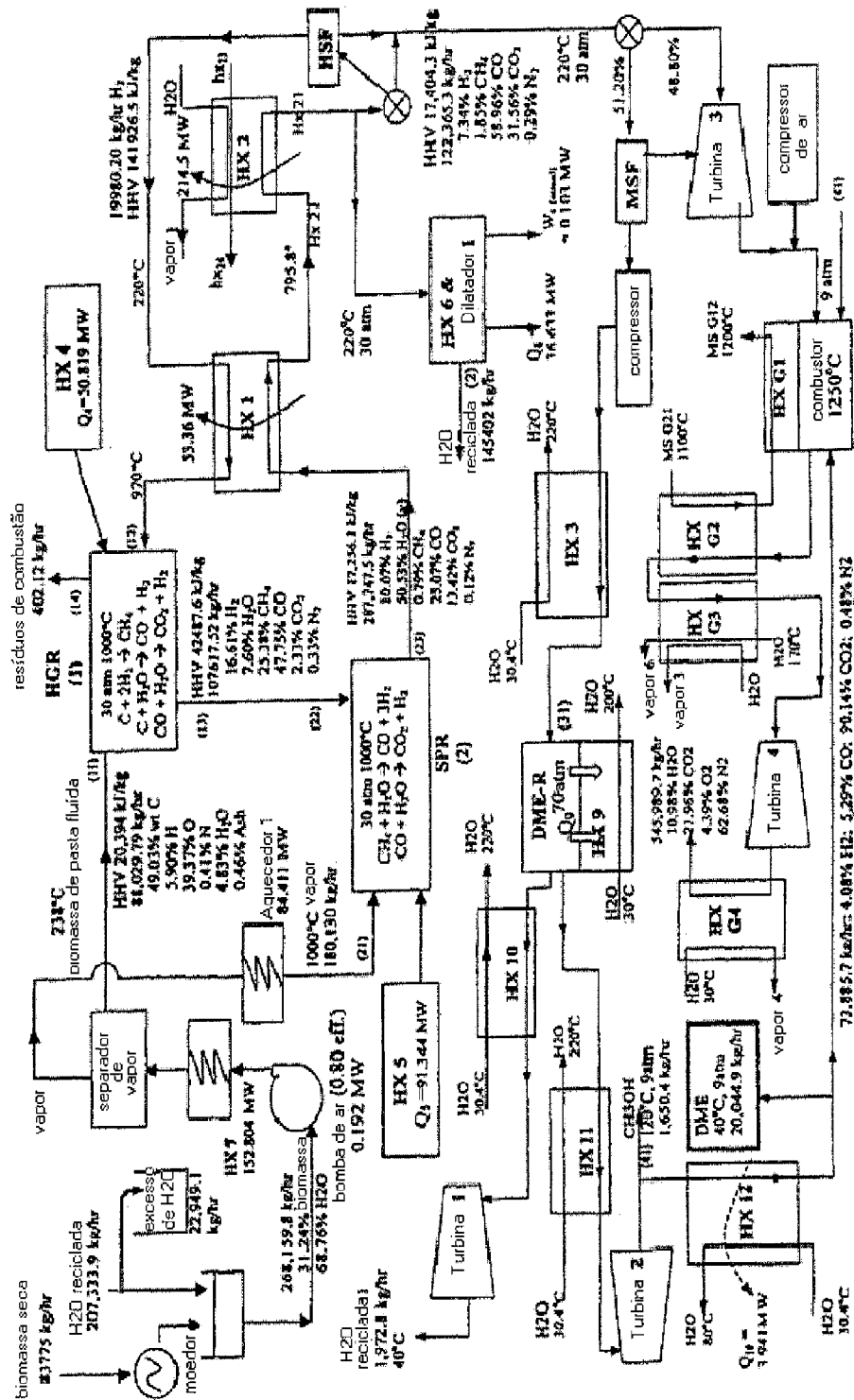


FIG. 19

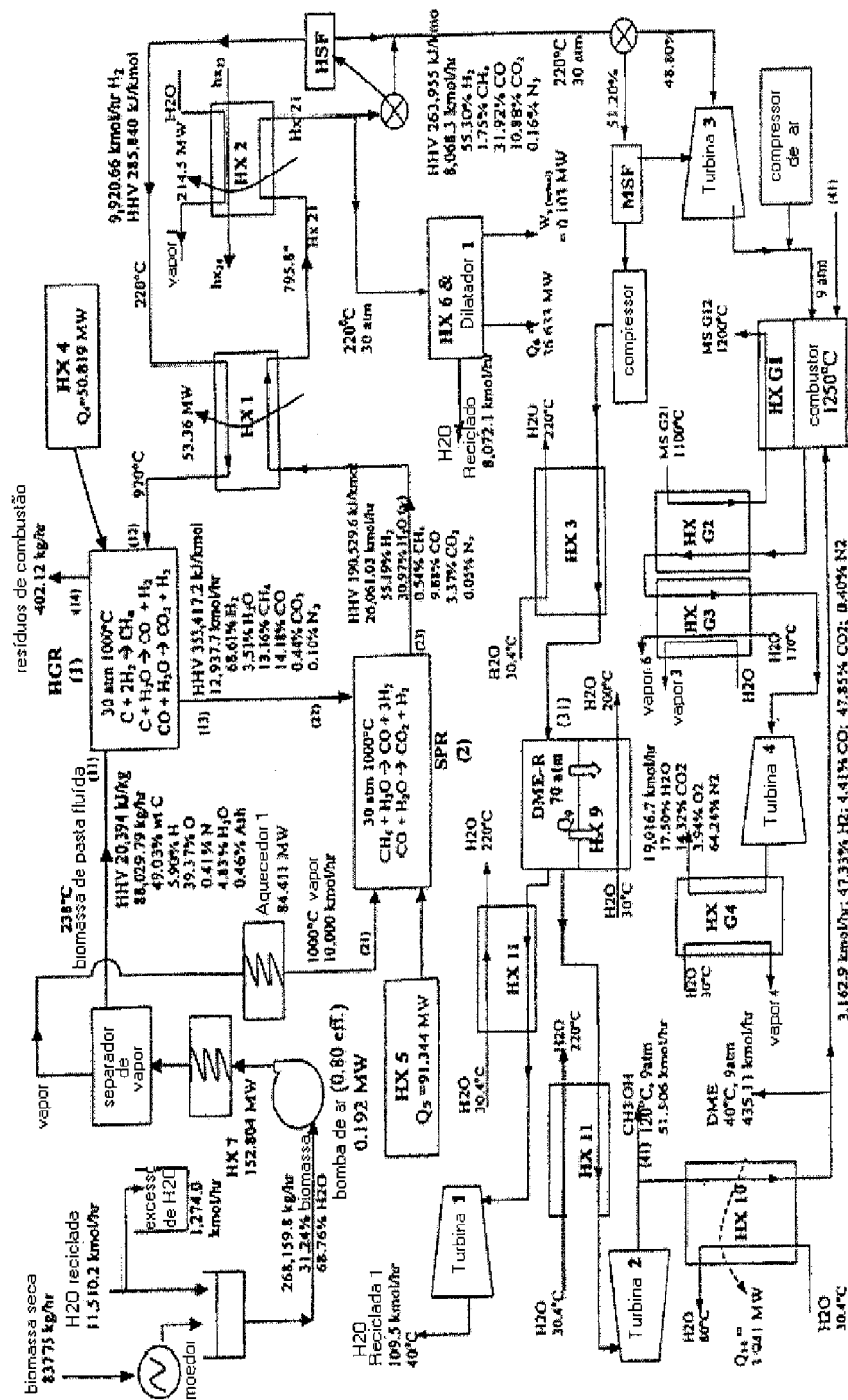


FIG. 20

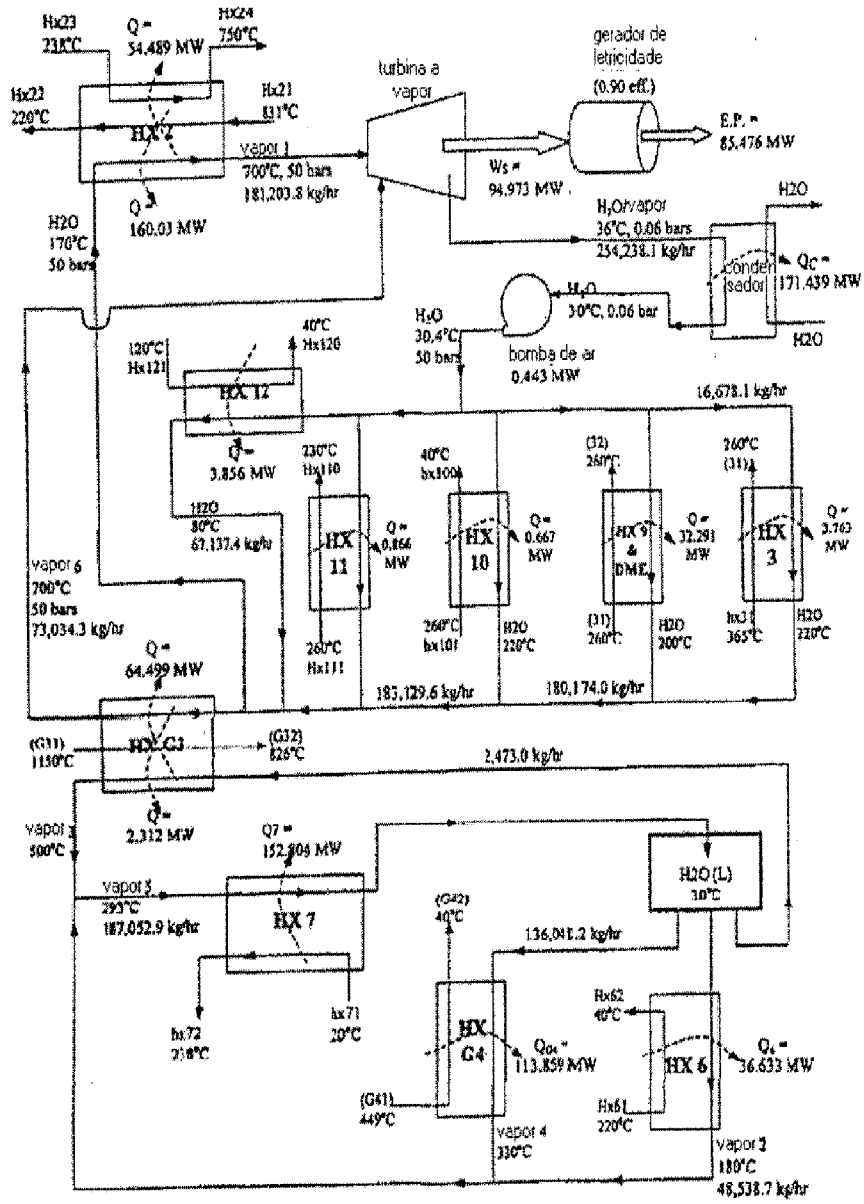


FIG. 22

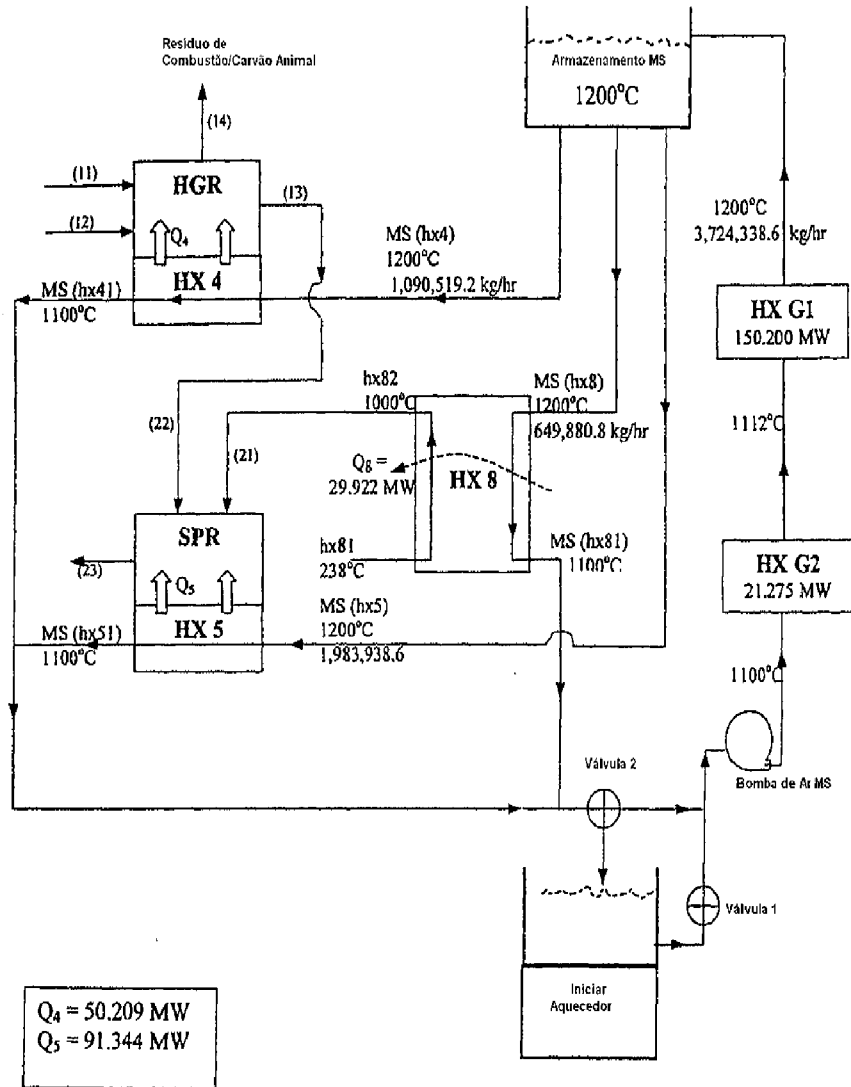


FIG. 23

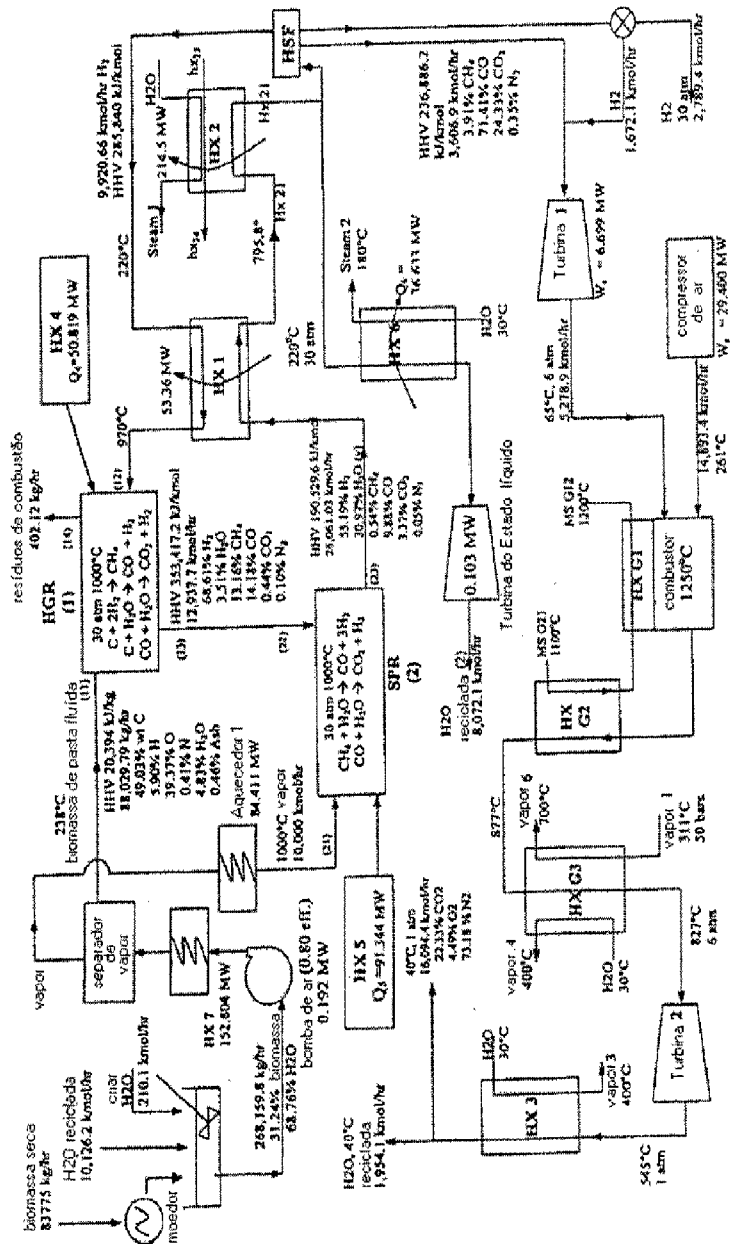


FIG. 25

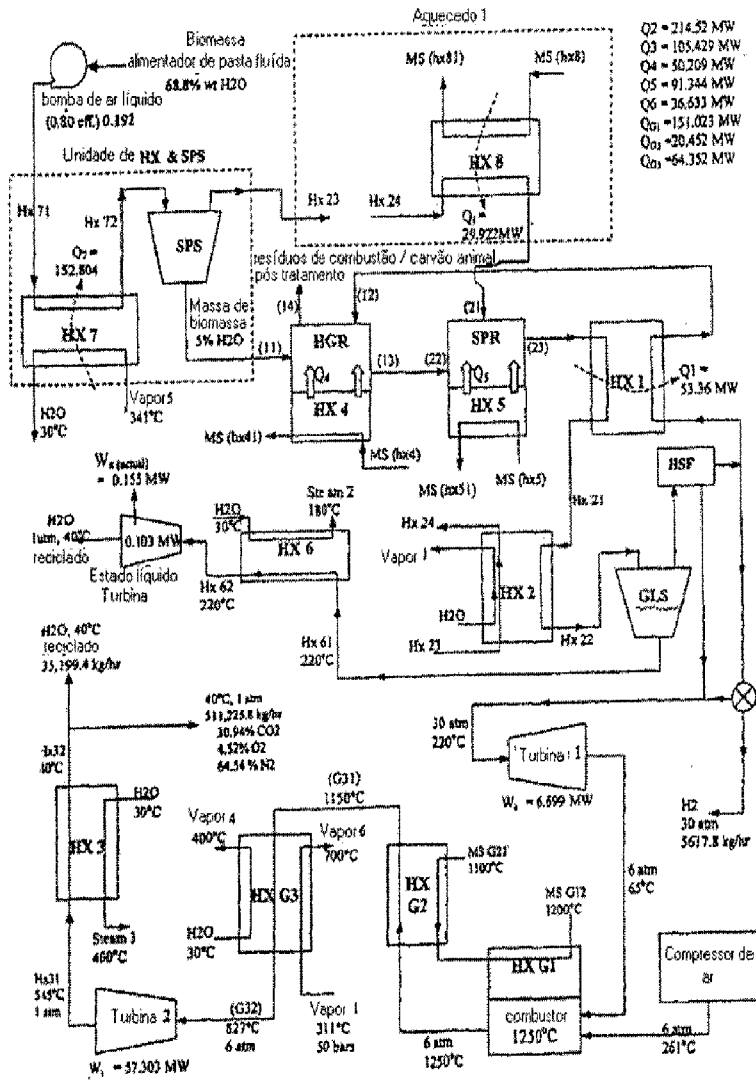


FIG. 26

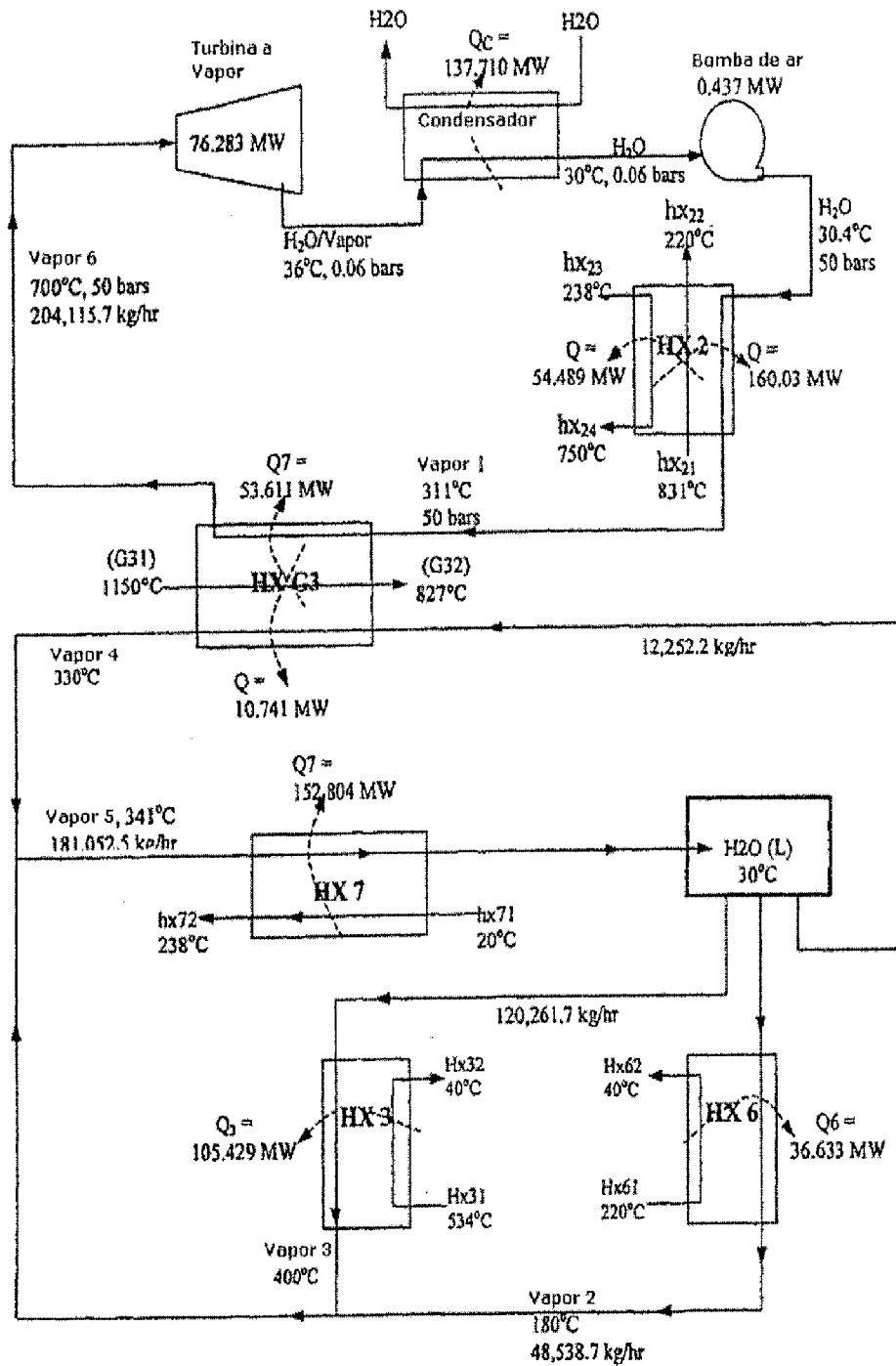


FIG. 27

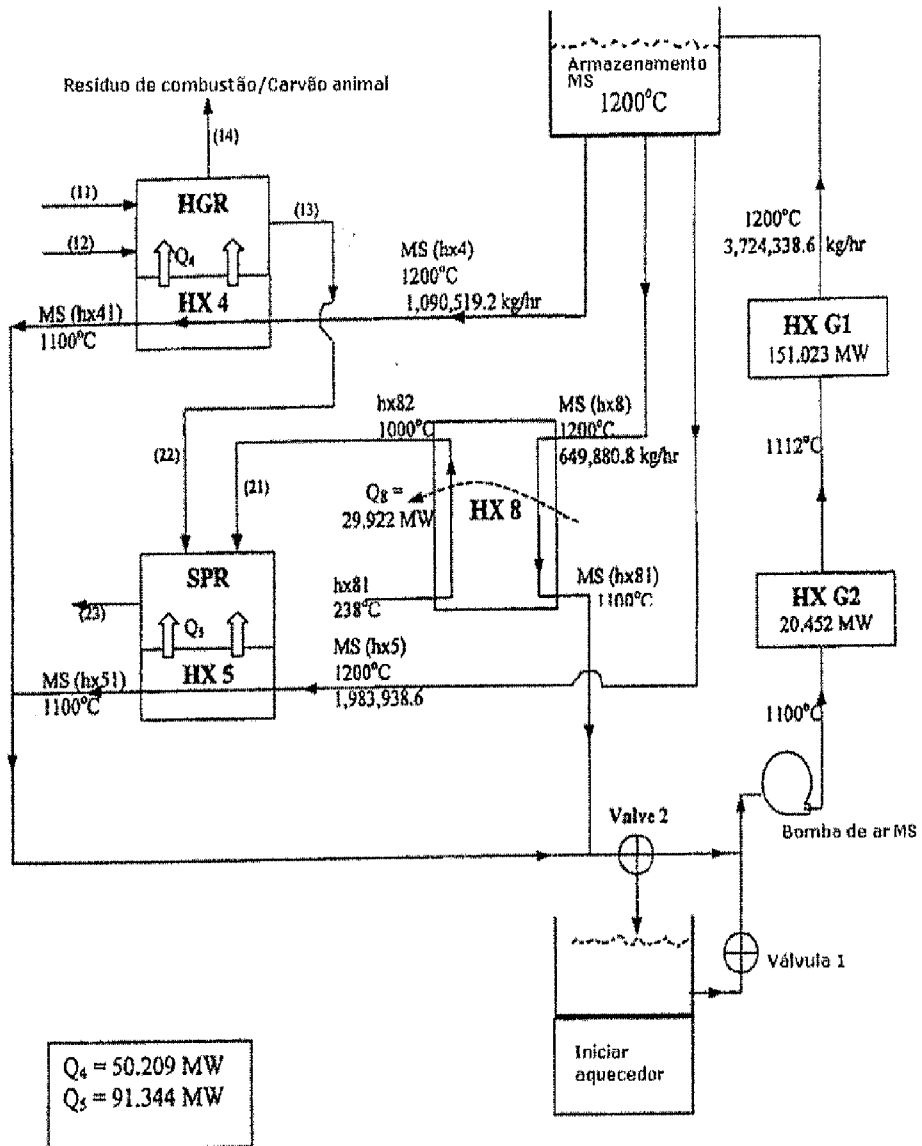


FIG. 28

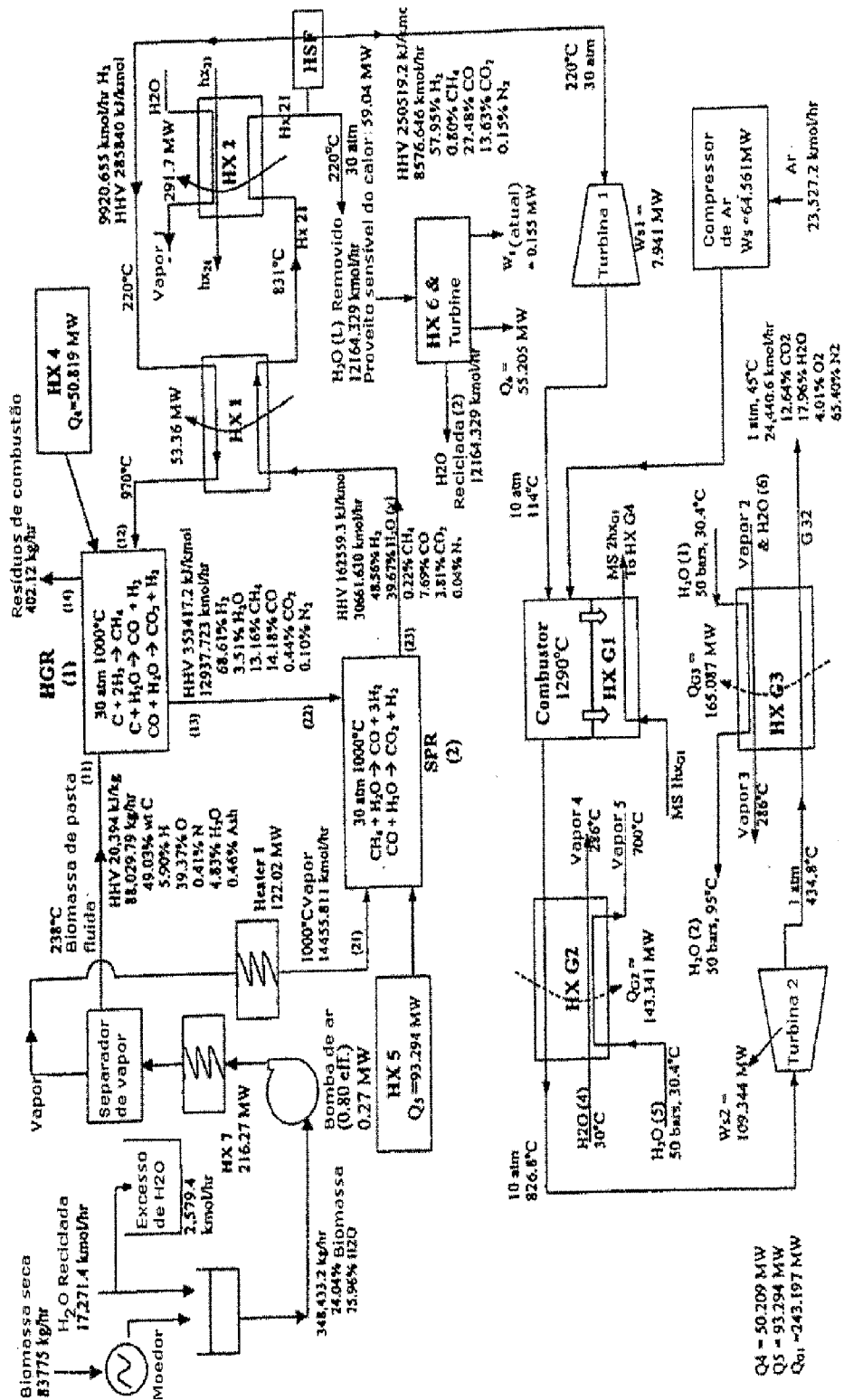


FIG. 30

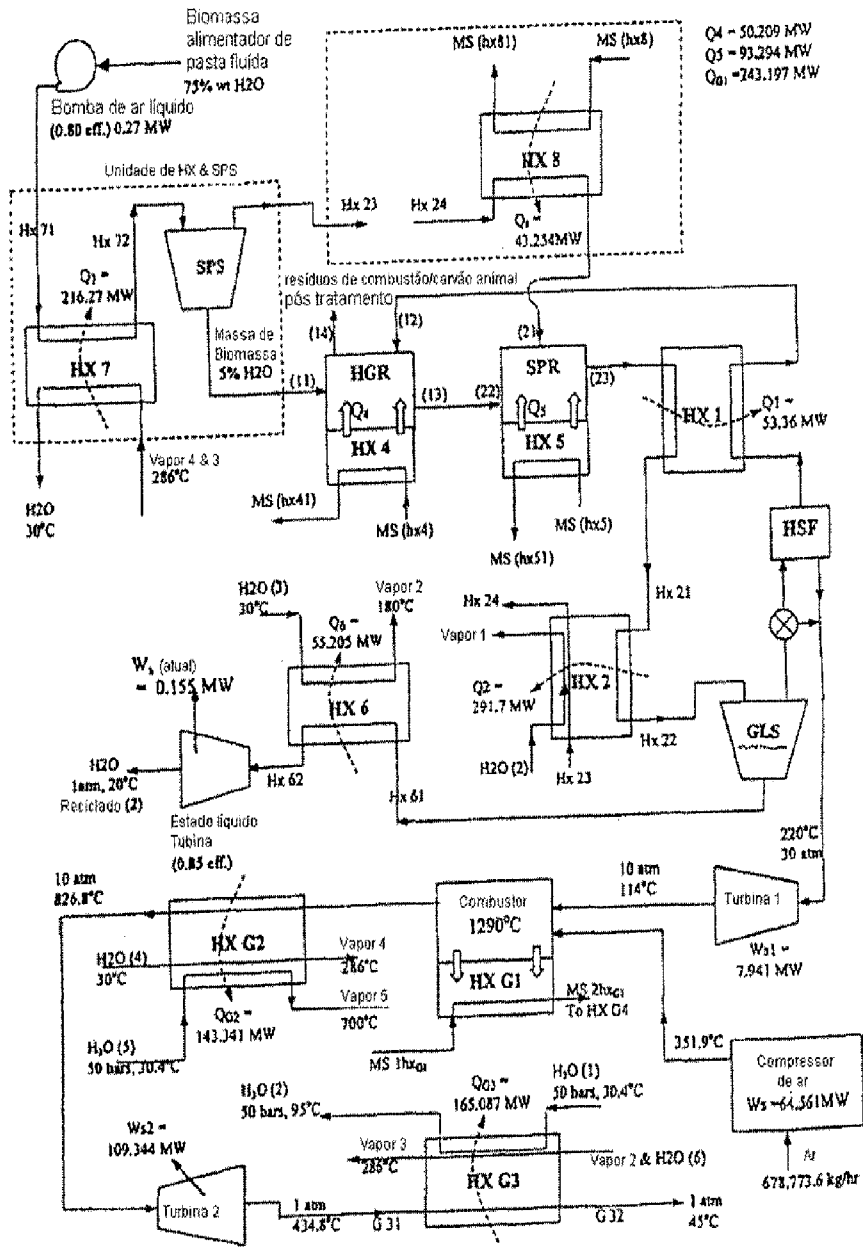


FIG. 31

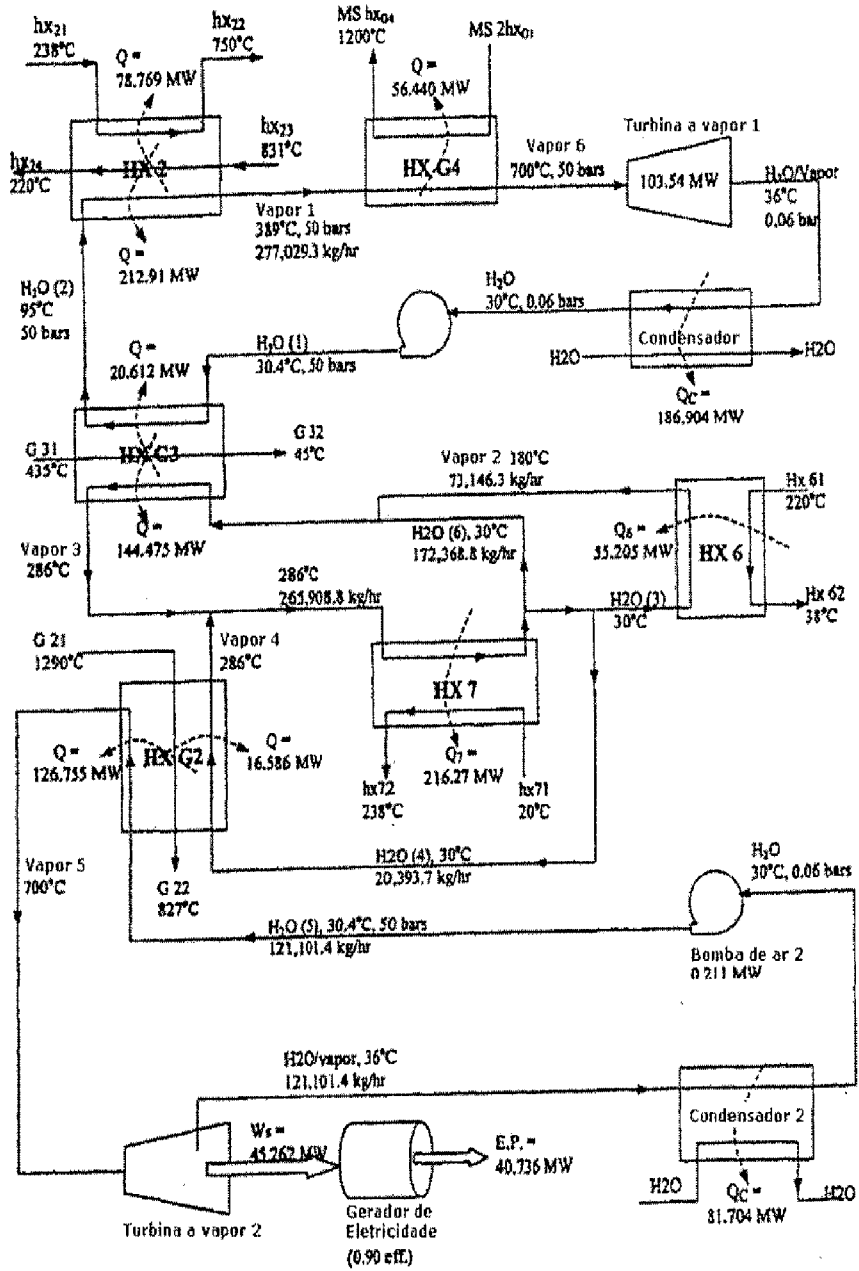


FIG. 32

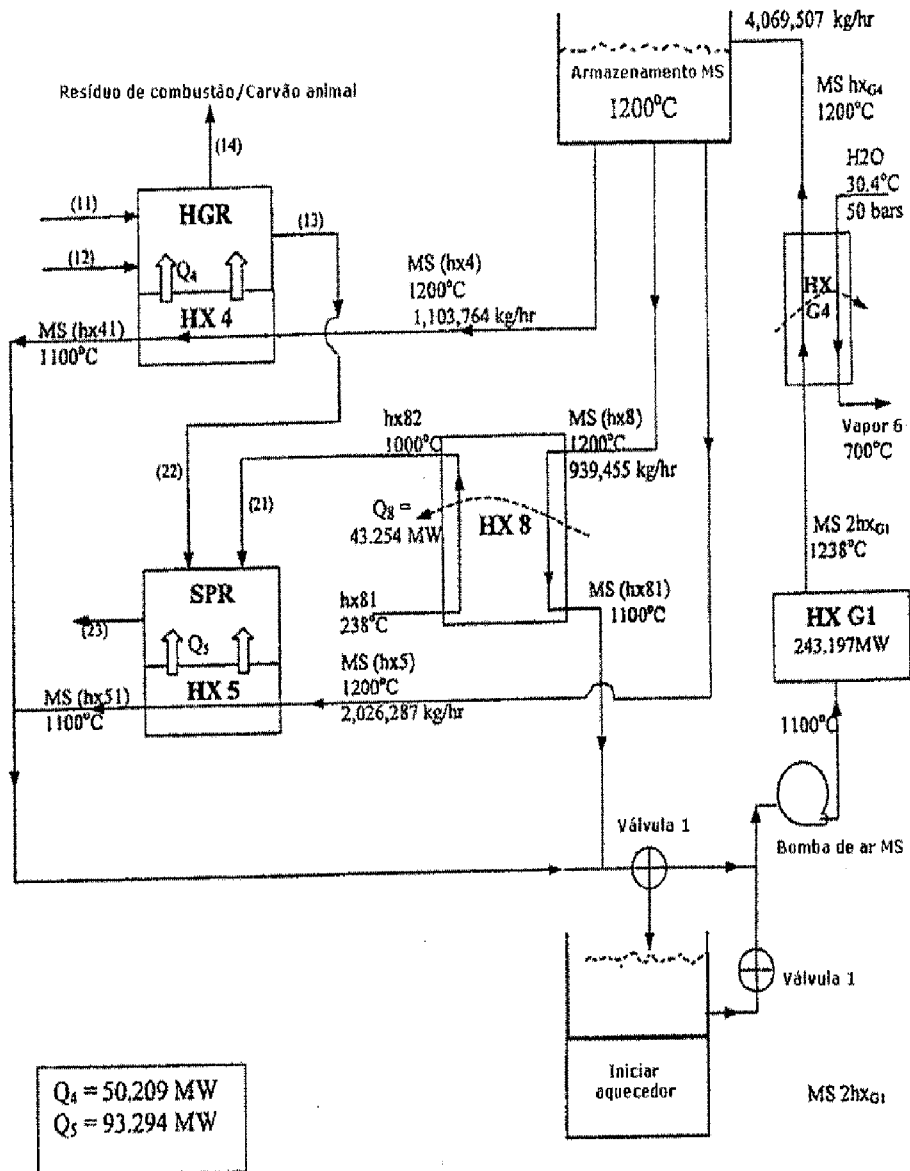


FIG. 33

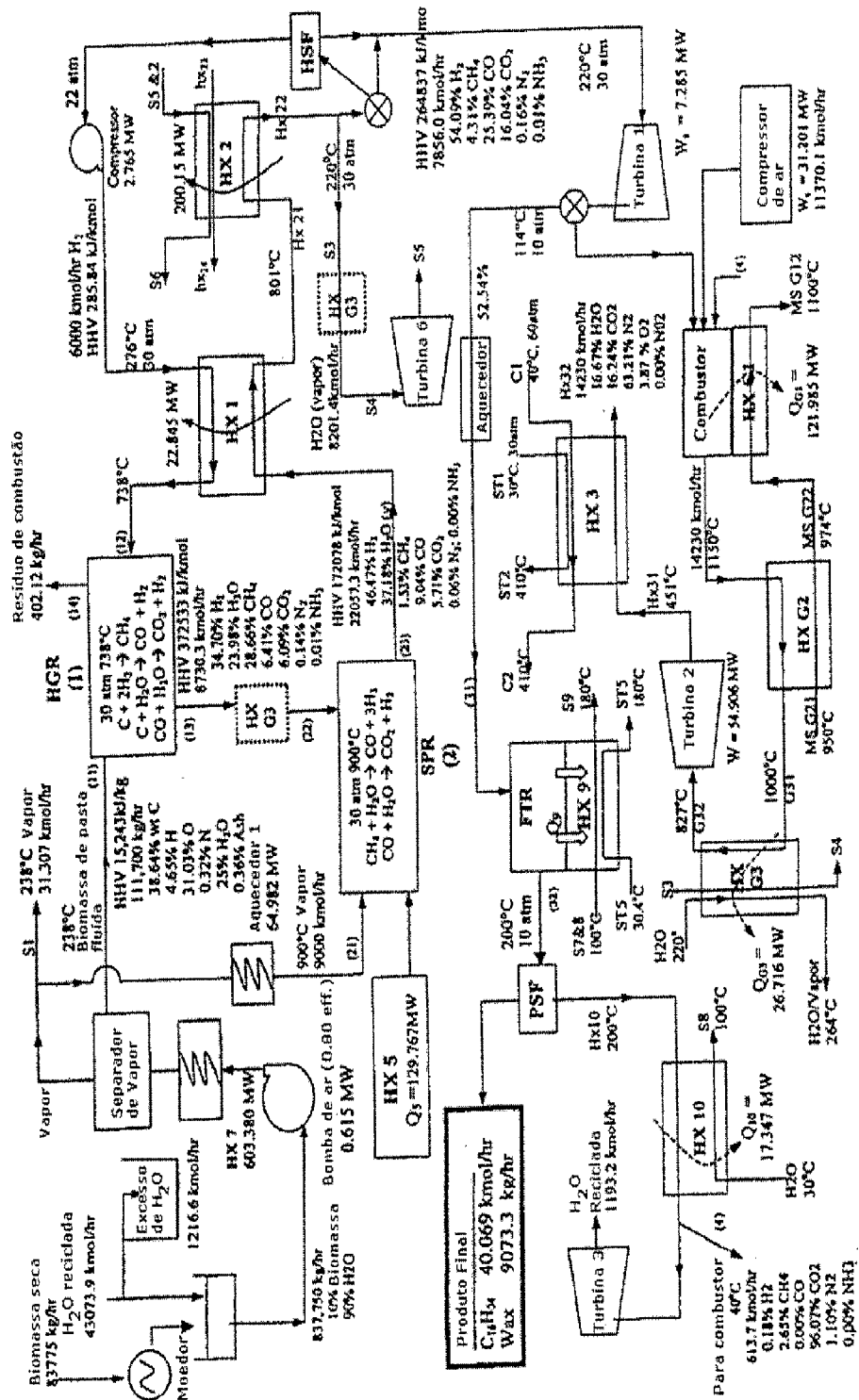


FIG. 35

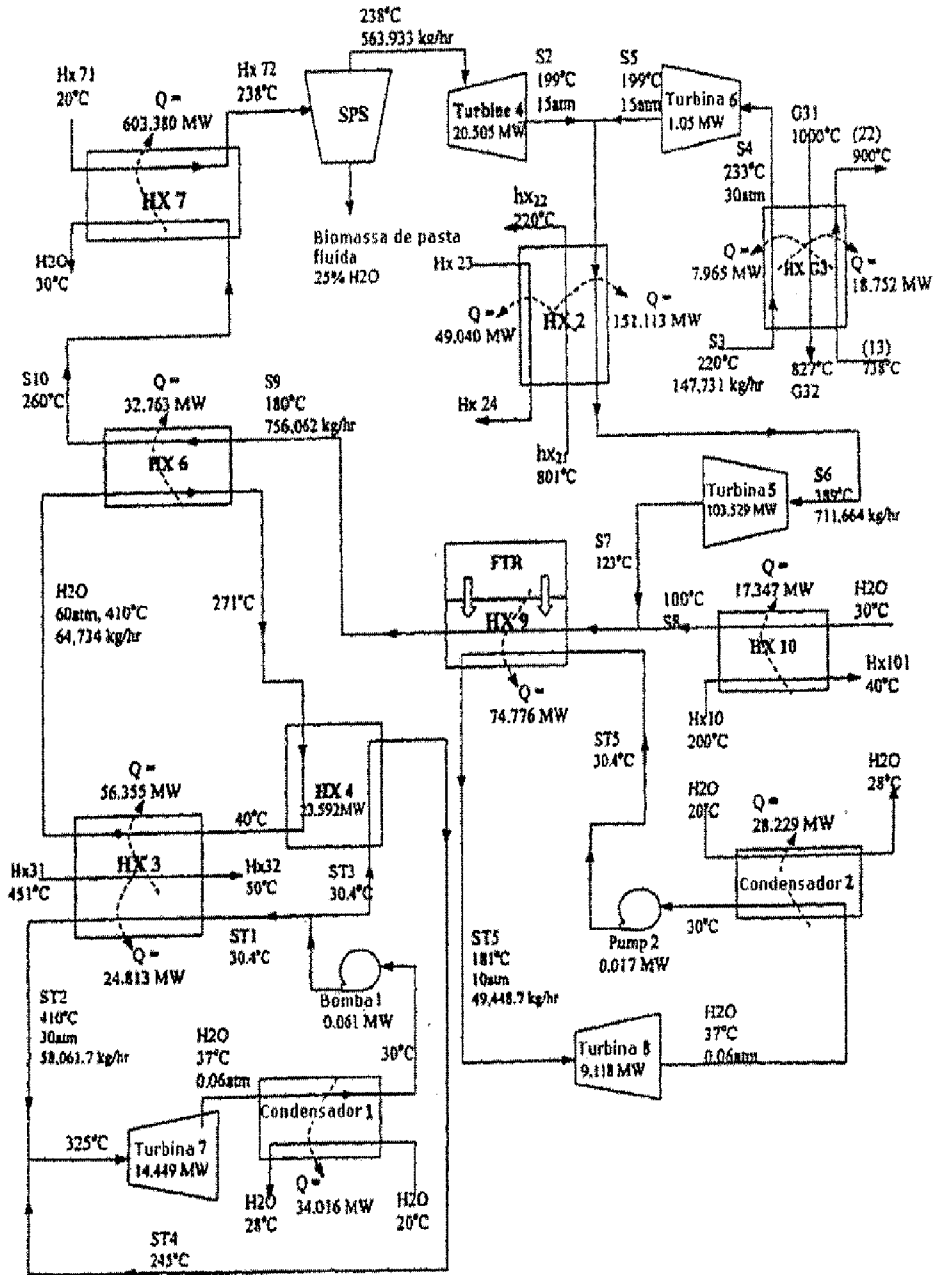


FIG. 37

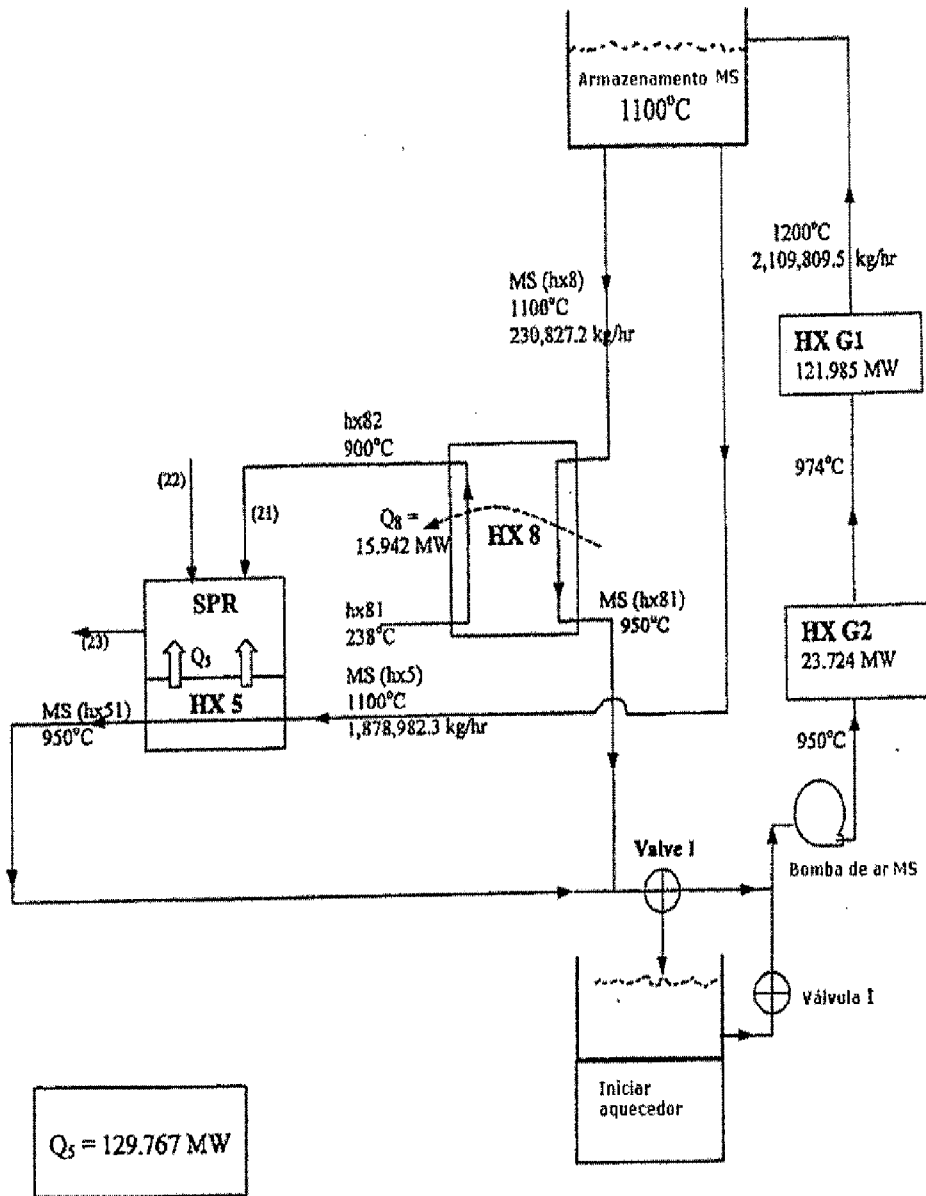


FIG. 38

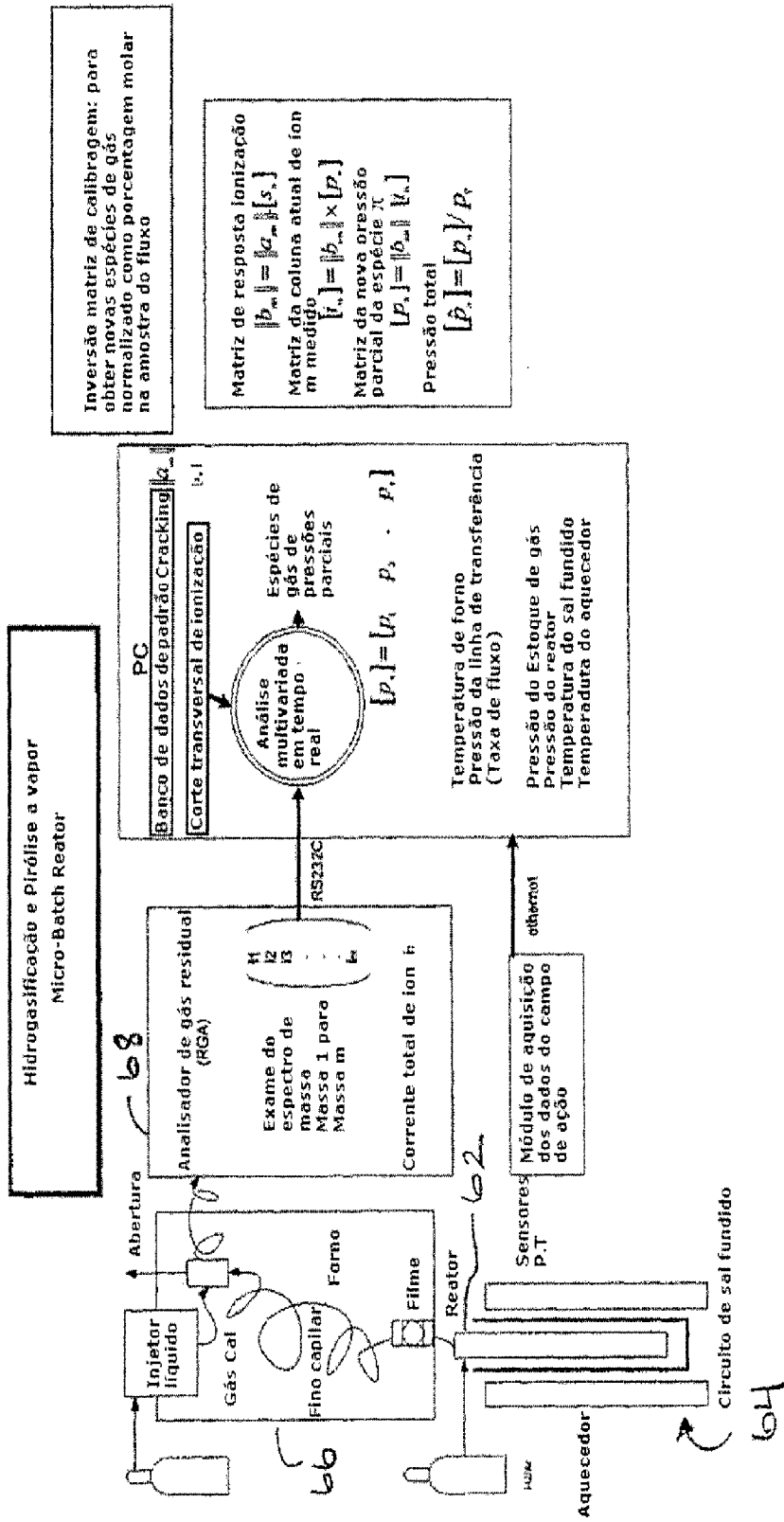


FIG. 39

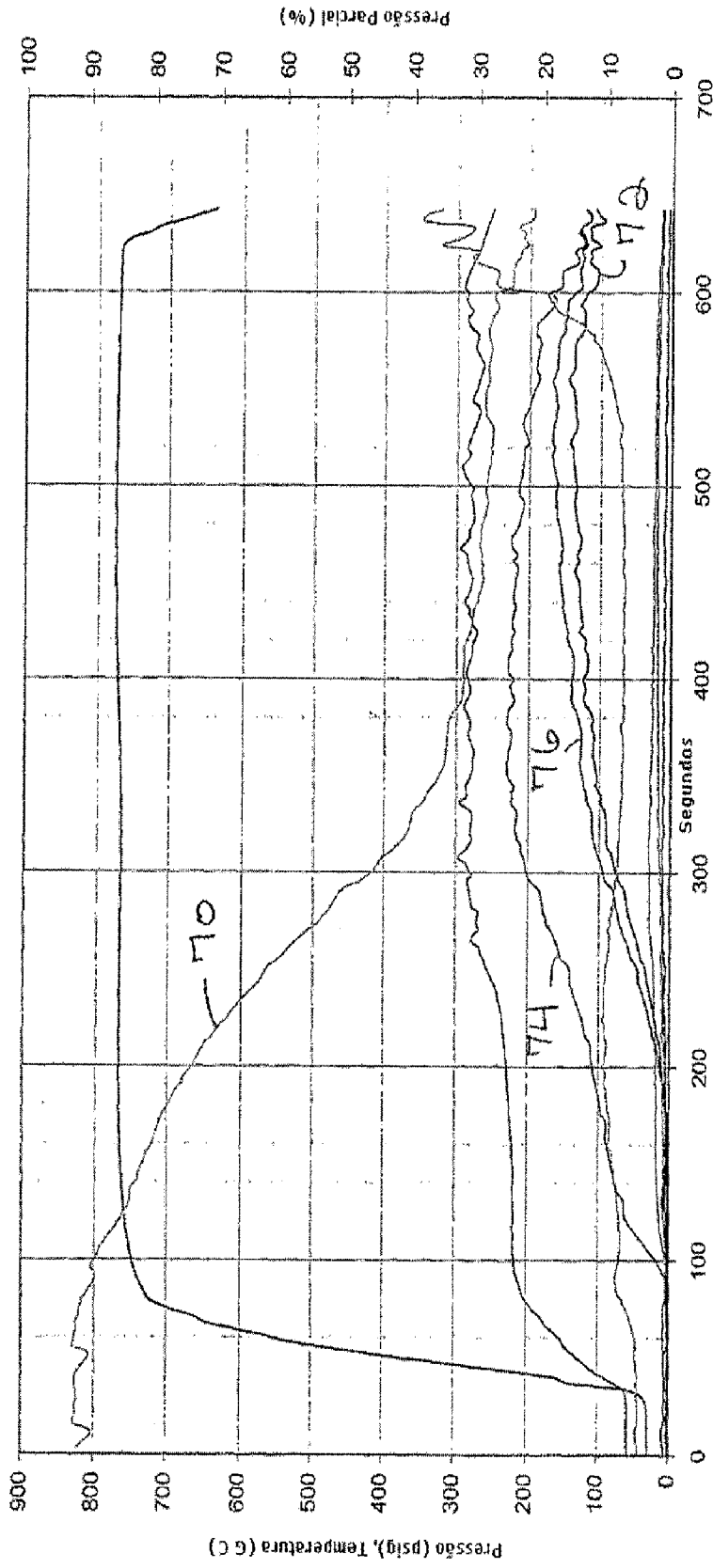


FIG. 40

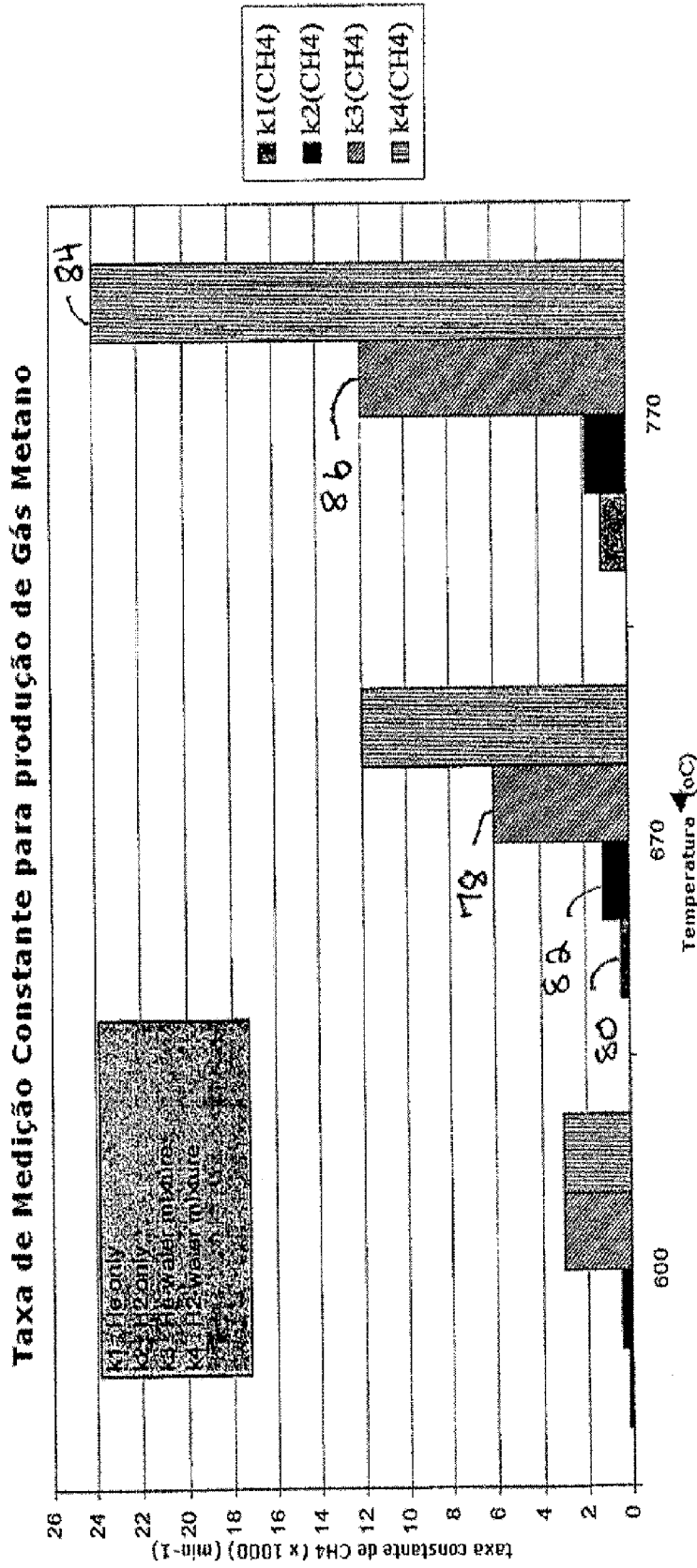


FIG. 41

Taxa de Medições Constante para produção de Dióxido de Carbono

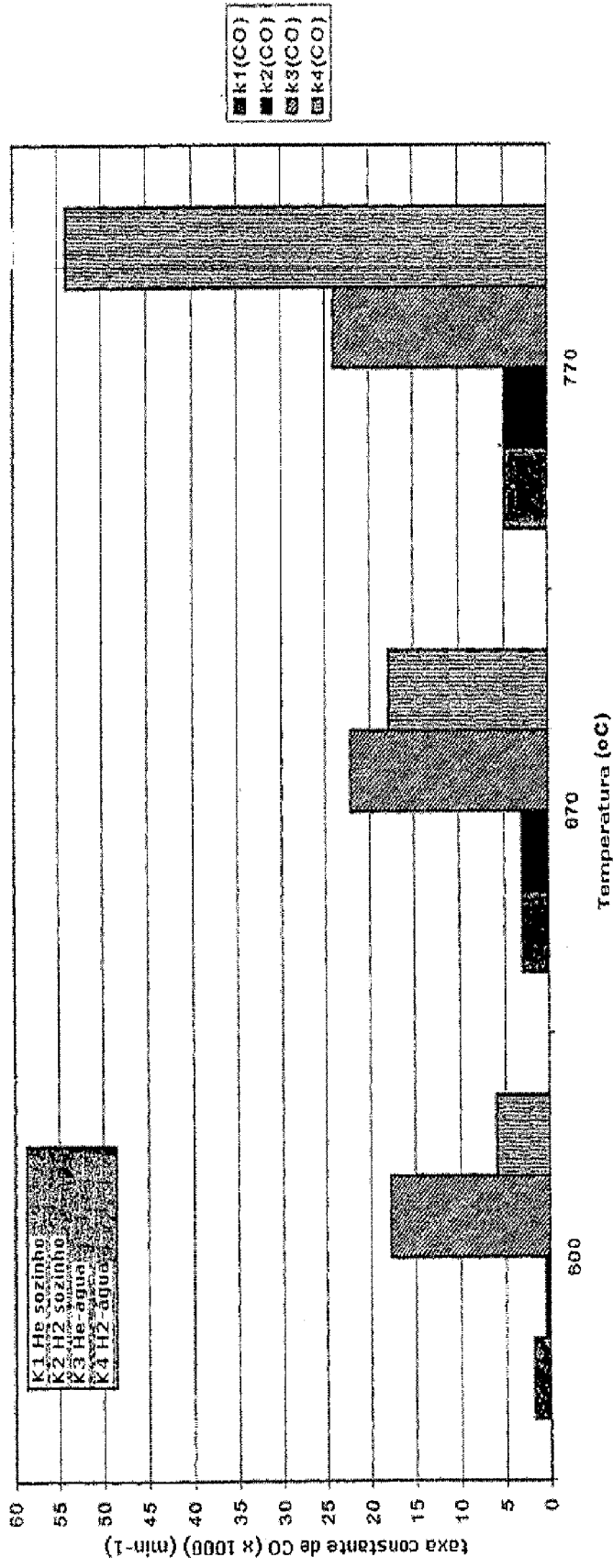


FIG. 42

CONVERSÃO DE CARBONO MEDIDO (5) PARA ABETO

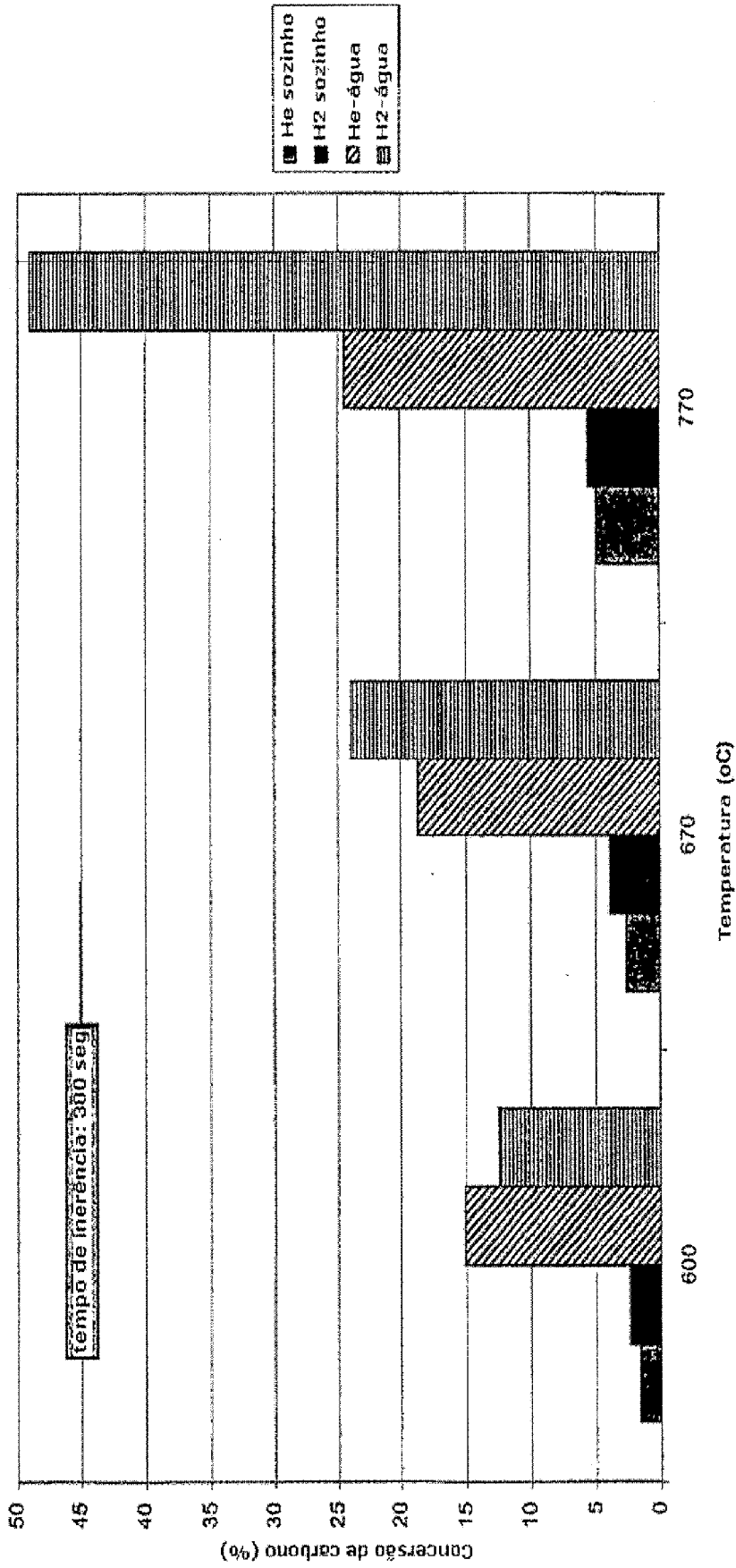


FIG. 43

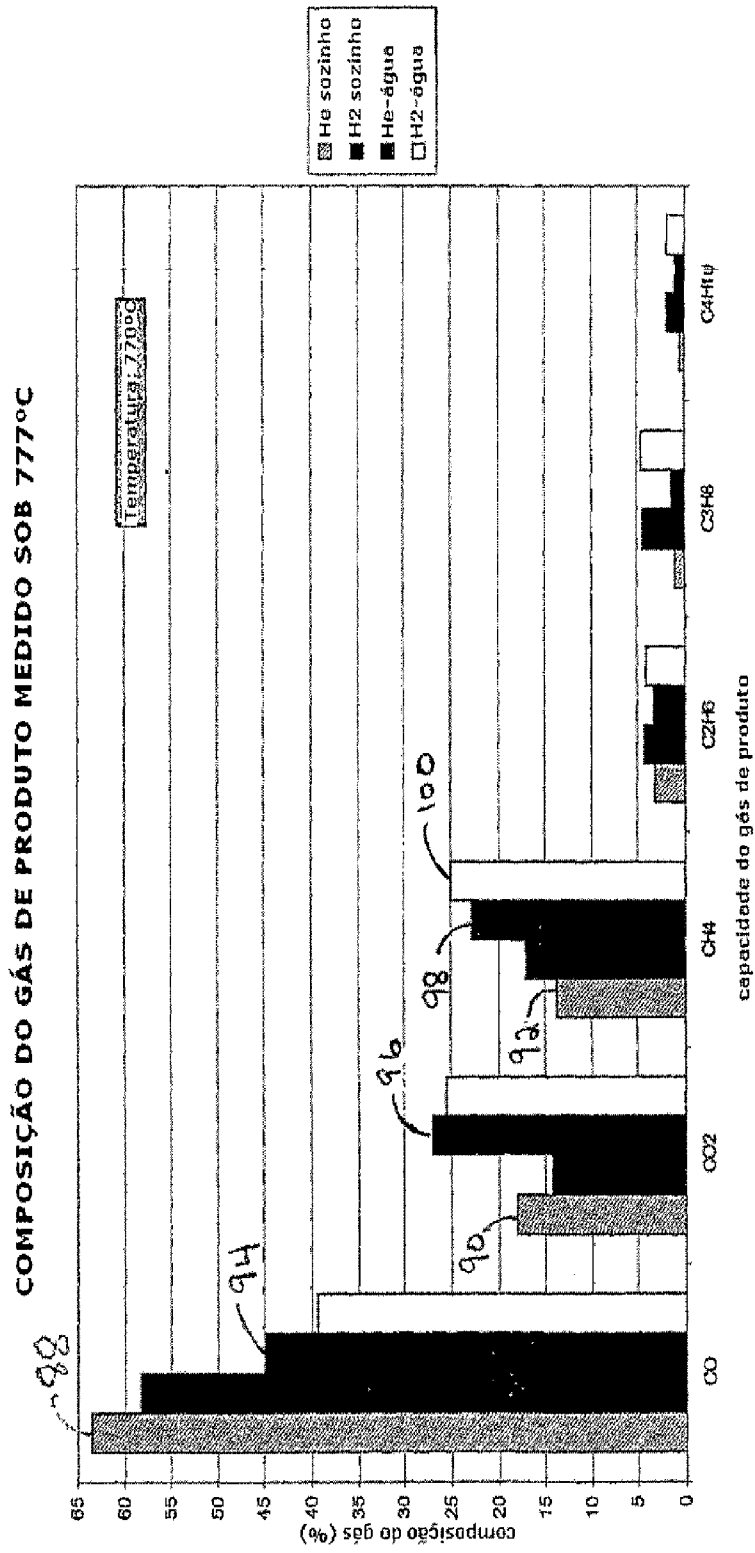


FIG. 44

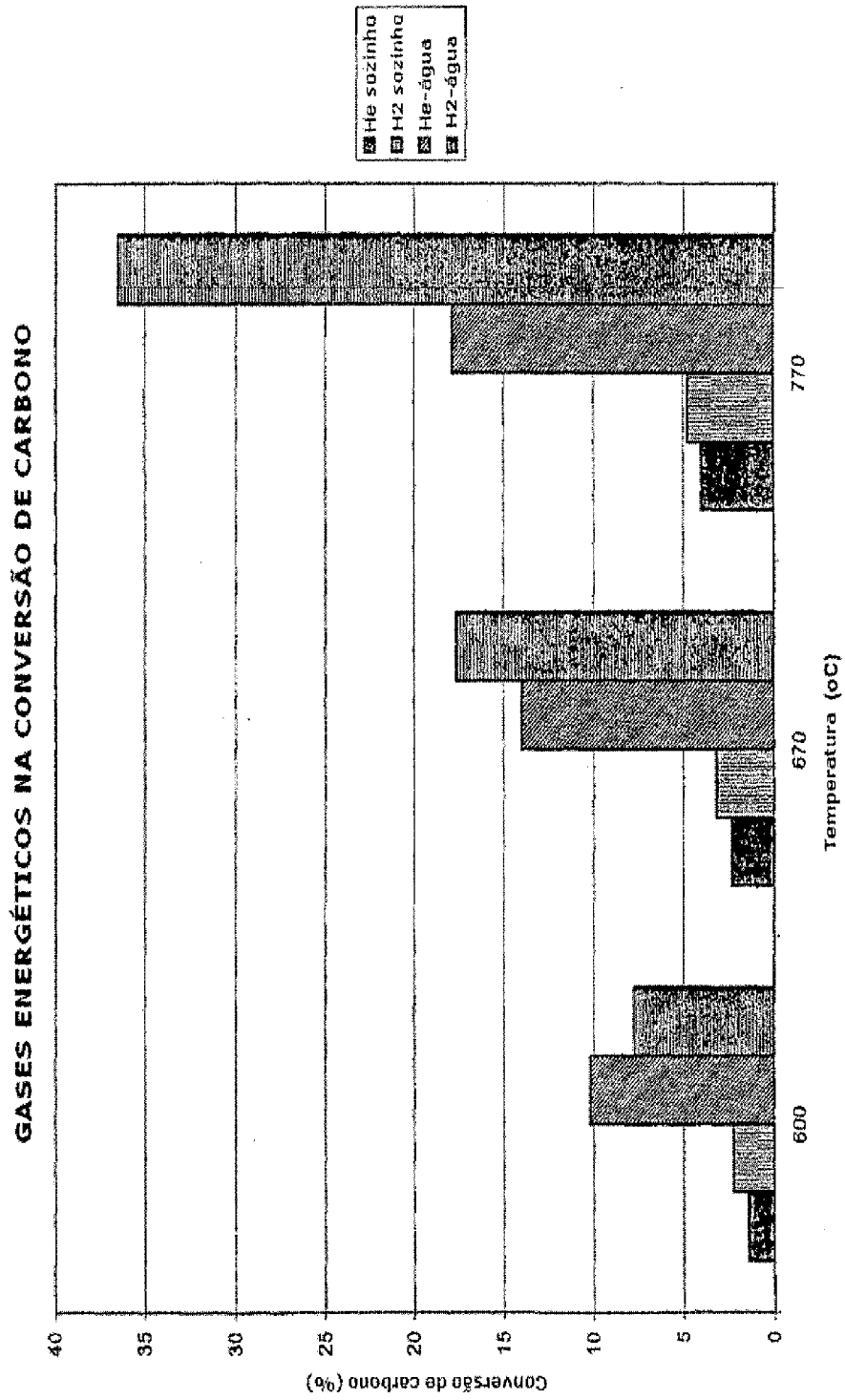


FIG. 45

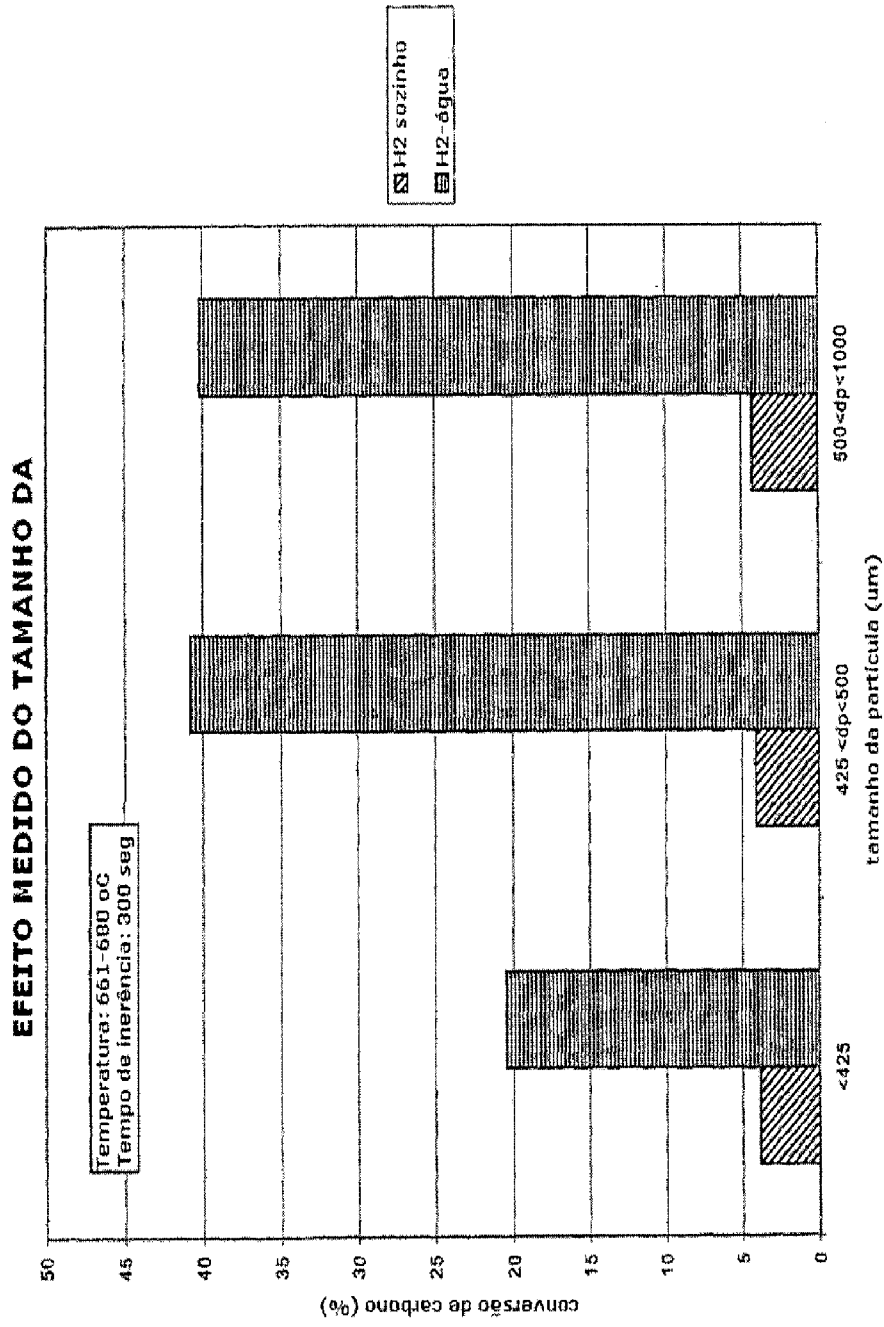


FIG. 46

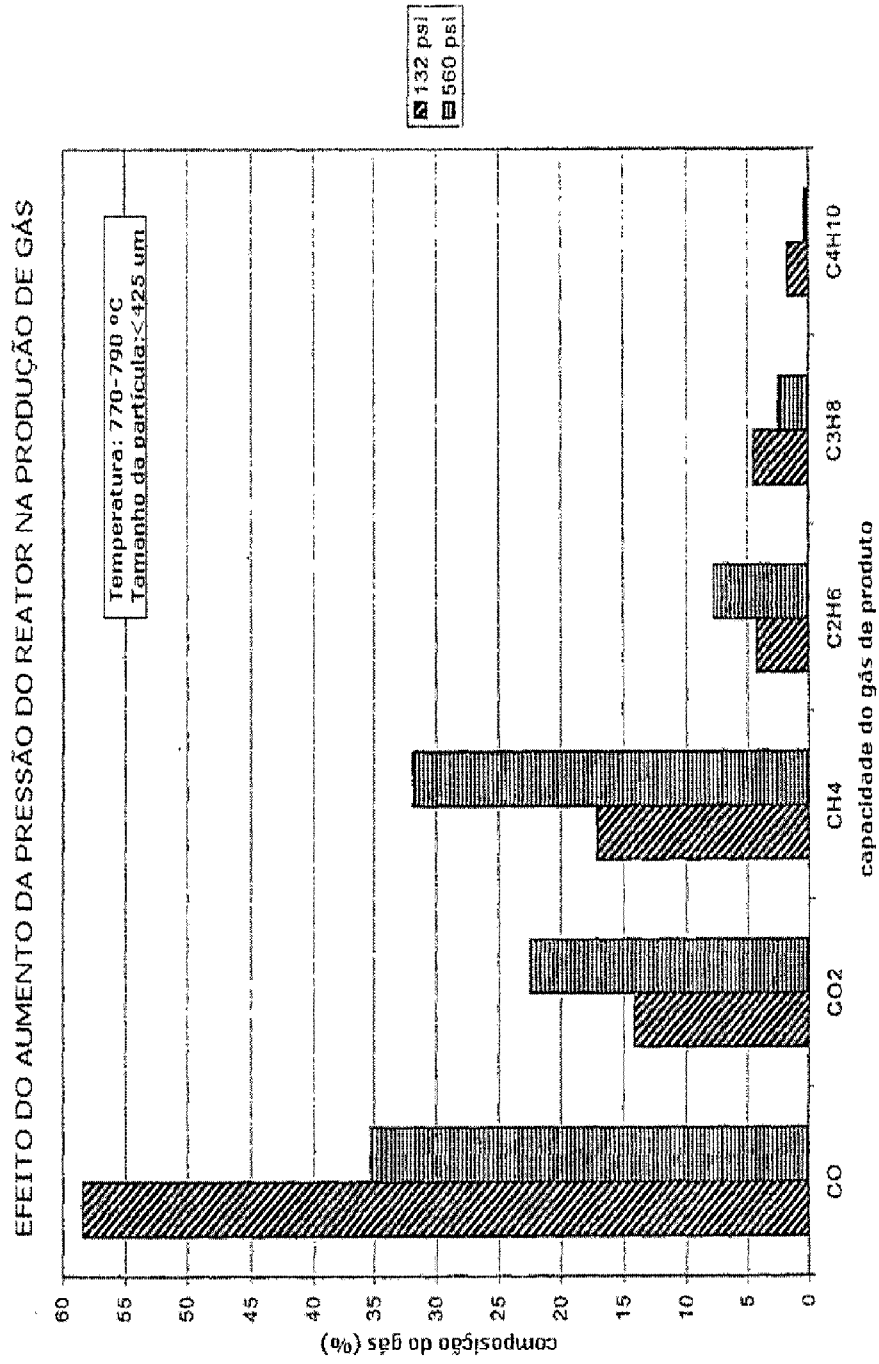


FIG. 47

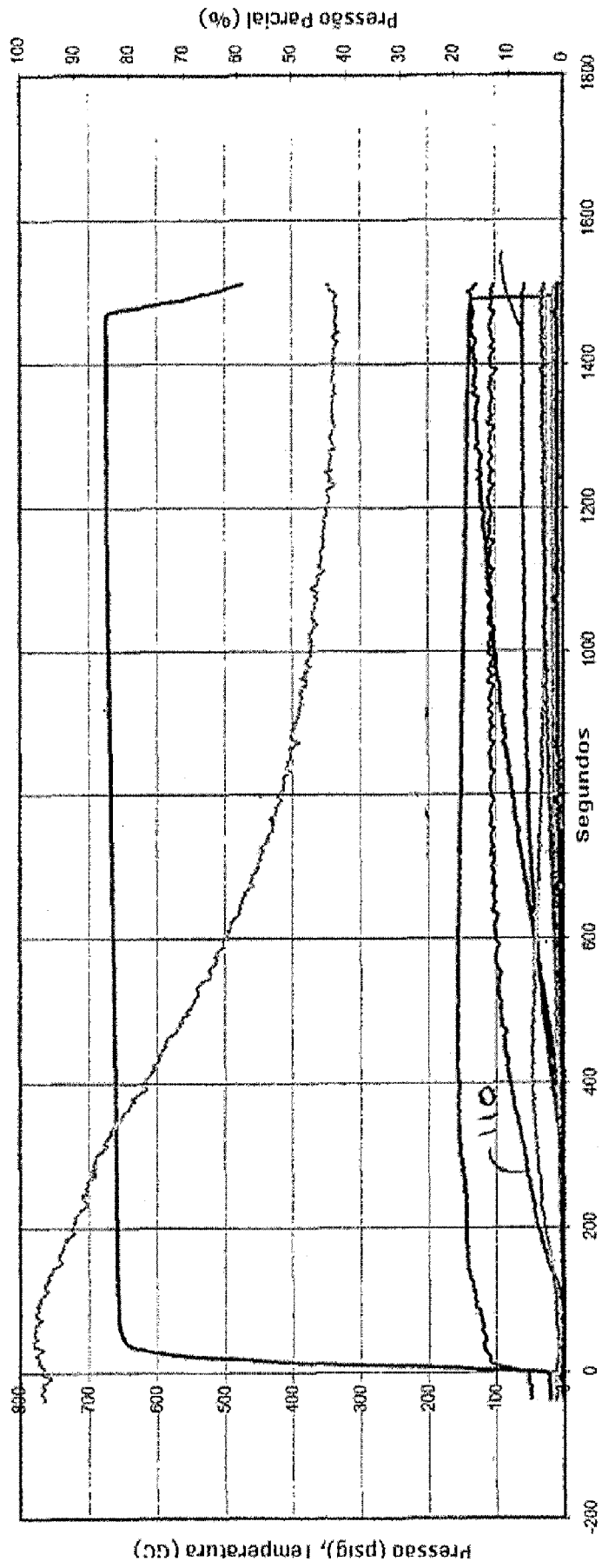


FIG. 48

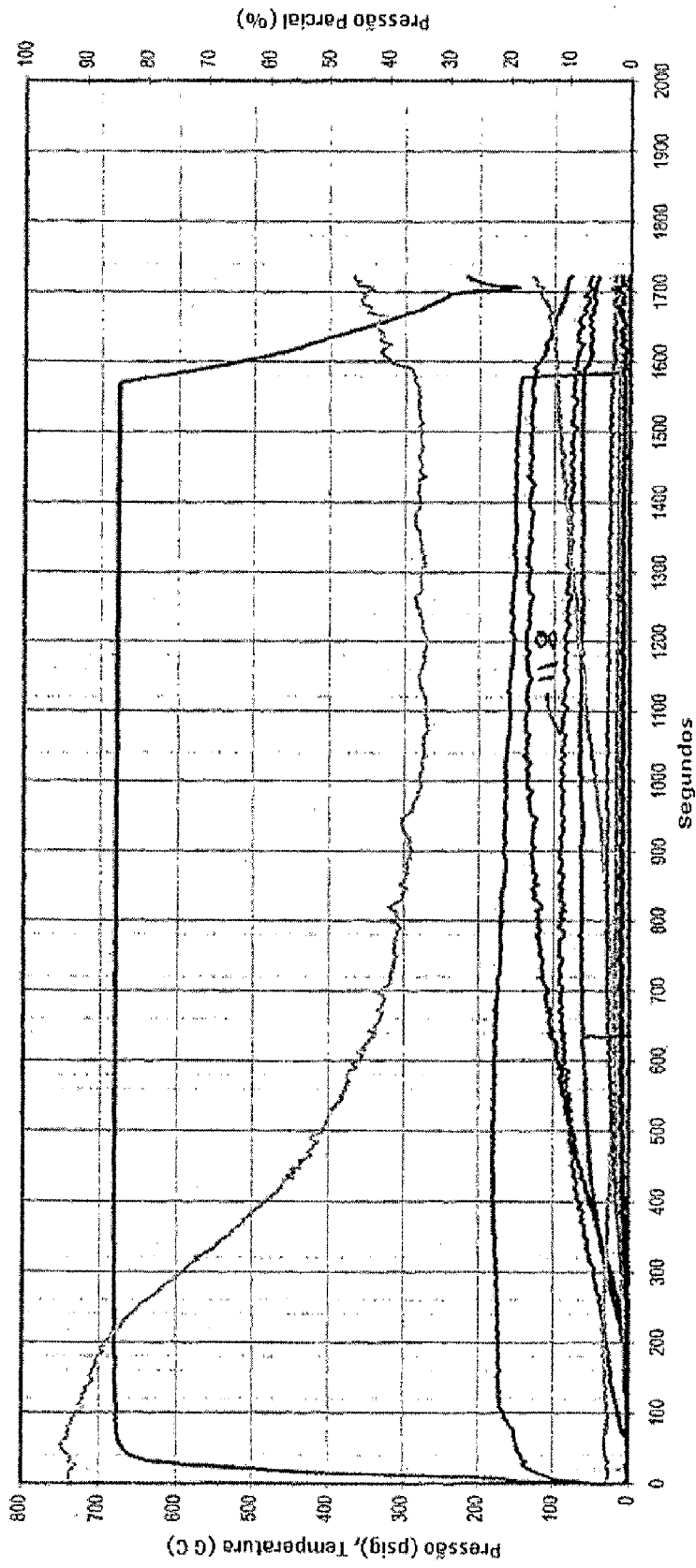


FIG. 49

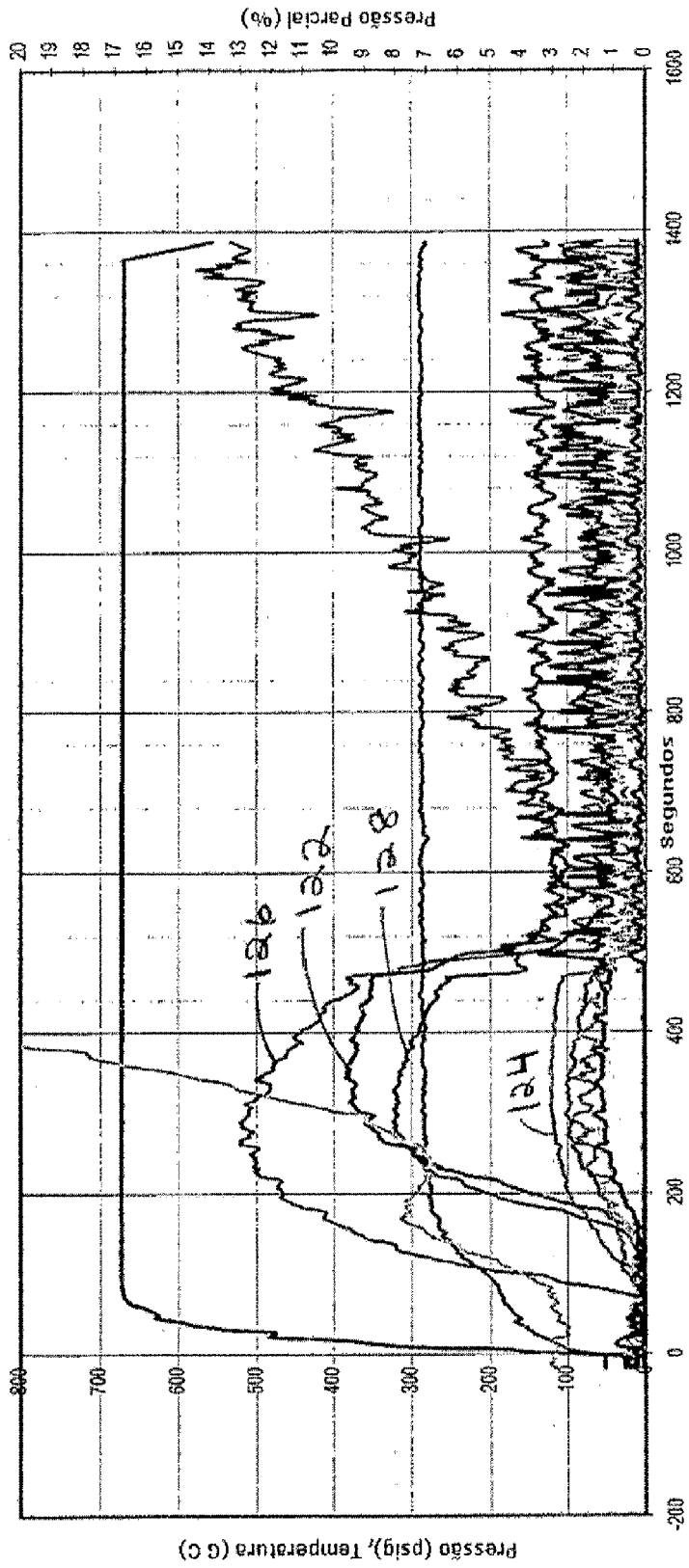


FIG. 50

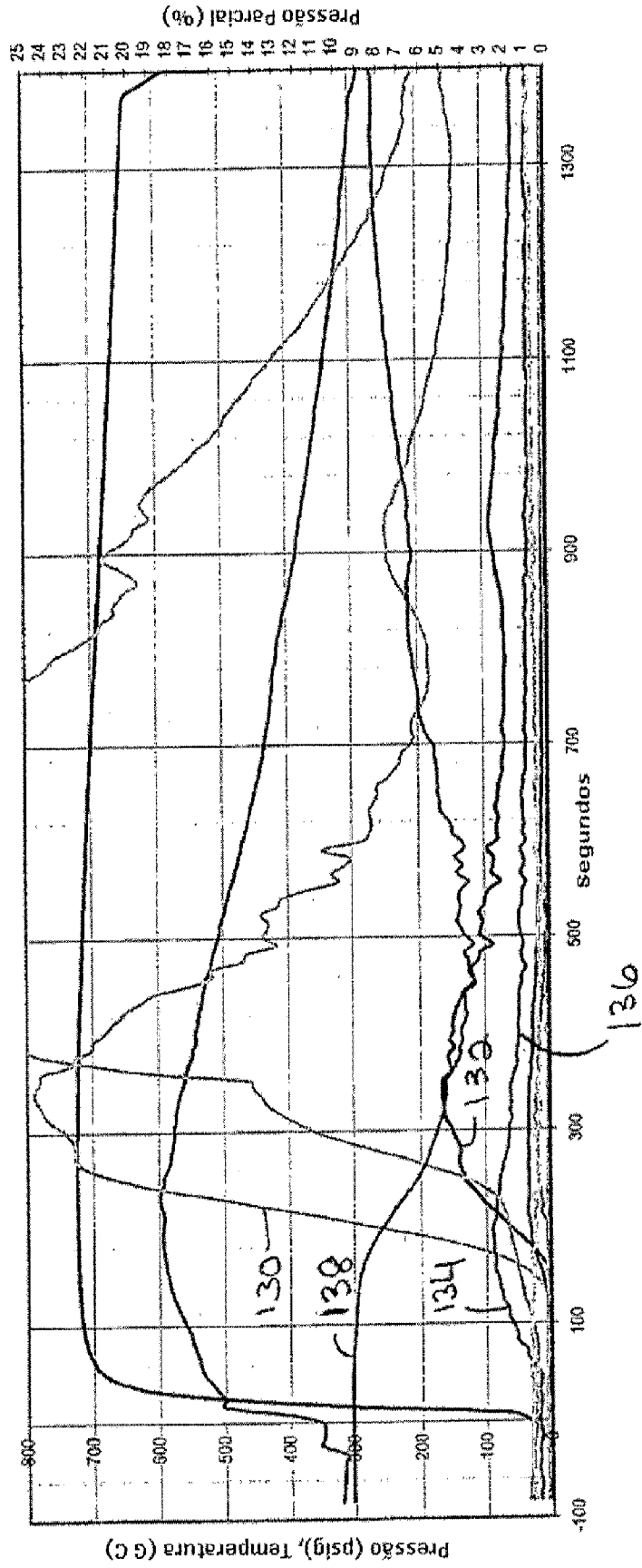


FIG. 51

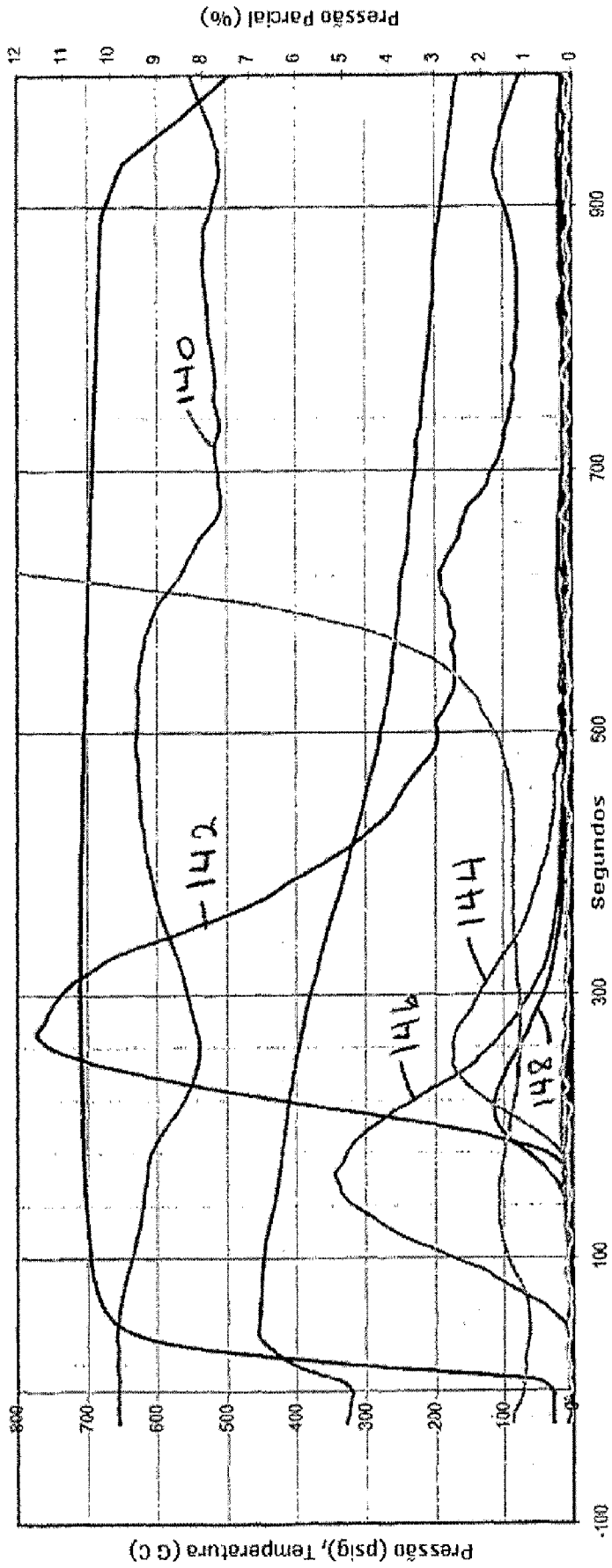


FIG. 52

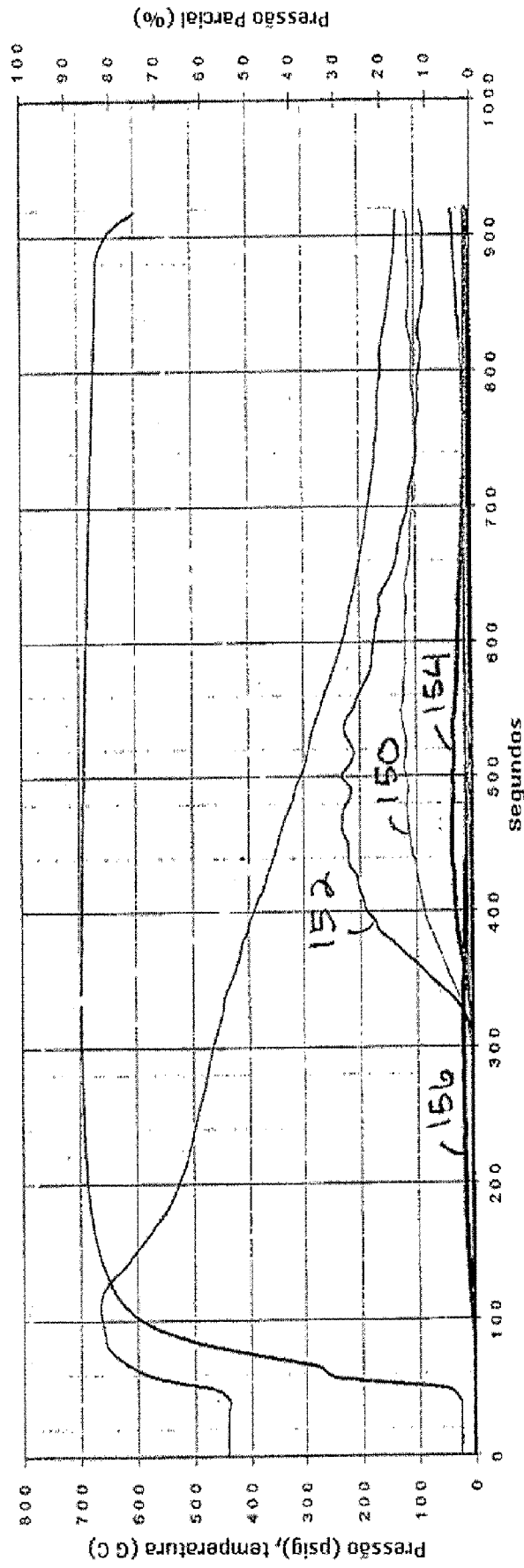


FIG. 53

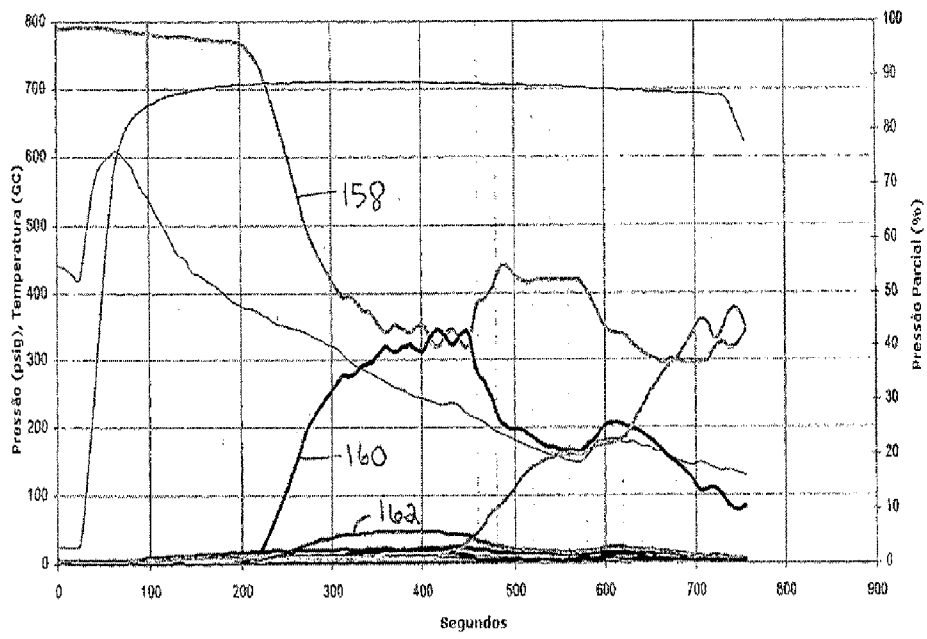


FIG. 54

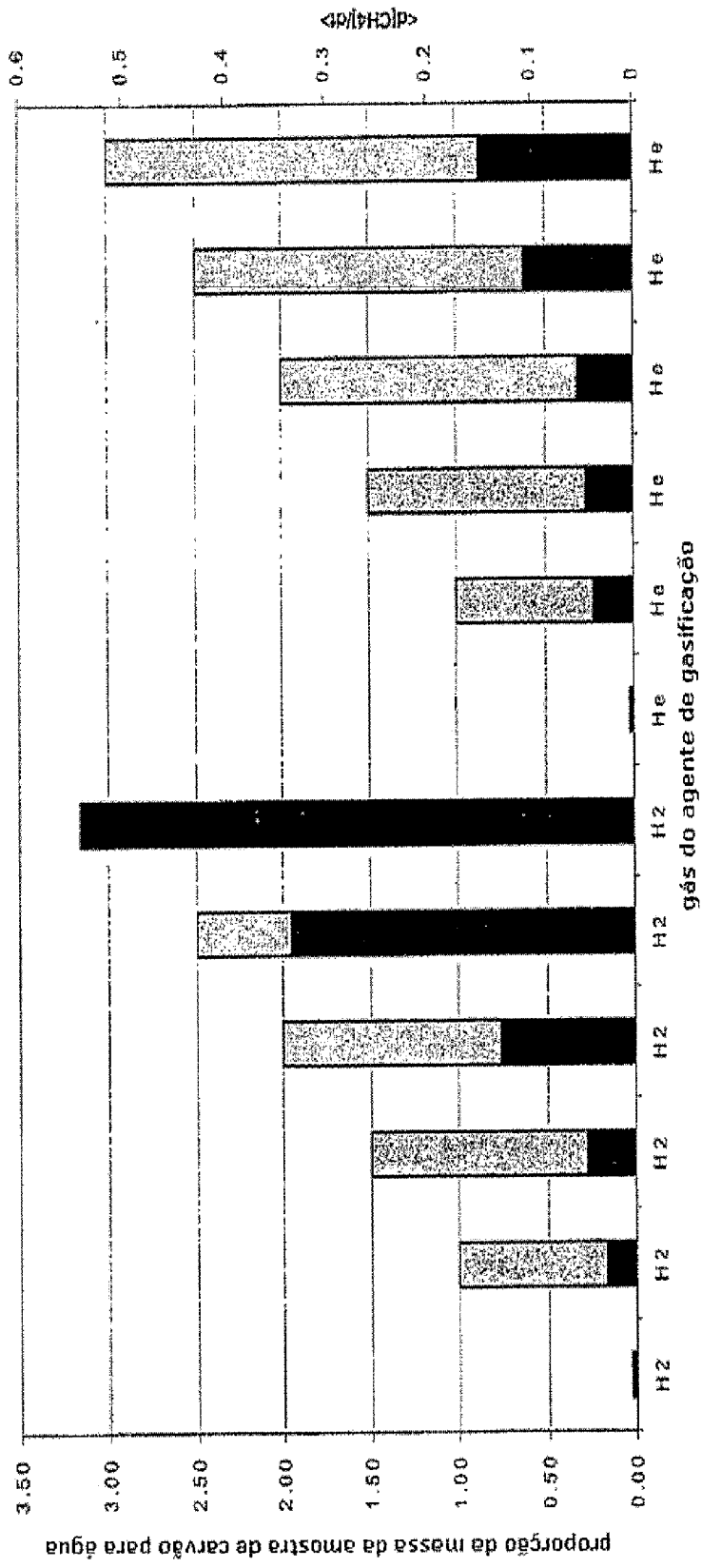


FIG. 55

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA CONVERTER MATERIAL CARBONÍFERO EM GASES ENERGÉTICOS E SISTEMA PARA PRODUZIR UM GÁS SINTÉTICO"**.

5 Um processo e aparelho para produção de um gás sintético para uso como um combustível gasoso ou um alimento dentro de um reator Fischer-Tropsch para produzir um combustível líquido em um processo substancialmente autossustentável. Em uma configuração, uma pasta fluida (16) de partículas de material carbonífero na água, e hidrogênio (70) de uma fonte interna, são alimentados dentro de um reator de hidrogasificação (28) sob condições por meio das quais gases produtos ricos em metano (72) são gerados e alimentados dentro de um reformador pirolítico a vapor (30) sob condições por meio das quais o gás sintético compreendendo hidrogênio (70) e monóxido de carbono (74) é gerado. Uma porção de hidrogênio (70) gerado pelo reformador pirolítico a vapor (30) é alimentado através de um filtro de purificação de hidrogênio (46) dentro do reator de hidrogasificação (28), o hidrogênio (70) disto constituindo o hidrogênio (70) de uma fonte interna. O gás sintético remanescente gerado pelo reformador pirolítico a vapor (30) é igualmente usado como combustível gasoso para um motor abastecido para produzir eletricidade e/ou transformador de calor (40, 42, 47) ou é alimentado dentro de um reator Fischer-Tropsch sob condições por meio das quais um combustível líquido é produzido. Circuitos de sal fundido são usados para transferir calor do reator de hidrogasificação (28), e o reator Fischer-Tropsch se o combustível líquido é produzido, para o gerador a vapor (20) e o reformador pirolítico a vapor (30). Em outra configuração da invenção, material carbonífero pode ser aquecido simultaneamente na presença de ambos hidrogênio (70) e vapor para ser submetido a pirólise a vapor e hidrogasificação em uma etapa única.

10

15

20

25