



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0910716-9 B1

(22) Data do Depósito: 27/04/2009

(45) Data de Concessão: 30/04/2024

(54) Título: MÉTODO PARA PRODUÇÃO E TRATAMENTO DE GÁS DE SÍNTESE

(51) Int.Cl.: C10J 3/54; C10K 1/08; C10K 1/20.

(30) Prioridade Unionista: 29/04/2008 US 61/125,837.

(73) Titular(es): ENERKEM, INC..

(72) Inventor(es): BORIS VASSECCHI; GUILLAUME DROLET; BETTY NGUYEN; ESTEBAM CHORNET; MARTIN GAGNON.

(86) Pedido PCT: PCT CA2009000575 de 27/04/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/132449 de 05/11/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/10/2010

(57) Resumo: PRODUÇÃO E CONDICIONAMENTO DE GÁS DE SÍNTESE OBTIDO A PARTIR DE BIOMASSA. Um método de produzir e tratar gás de síntese, no qual um material rico em biomassa é gaseificado em um gaseificador contendo um leito fluidificado à uma temperatura que não excede a 750°C para produzir um produto de gás de síntese bruto. O gás de síntese bruto é então esfriado, purificado, e então submetido a pelo menos uma etapa de adsorção para proporcionar um gás de síntese limpo. O gás de síntese limpo pode então ser reformado cataliticamente para fornecer um gás de síntese com uma razão de H₂:CO desejada, e/ou pode ser empregado na síntese de produtos químicos desejados.

“MÉTODO PARA PRODUÇÃO E TRATAMENTO DE GÁS DE SÍNTESE”.

[0001] Este pedido reivindica prioridade com base no pedido provisório US 61/125,837, depositado em 29 de abril de 2008, cujo teor é aqui incorporado por referência em sua totalidade.

[0002] Esta invenção se refere à produção de gás de síntese ou syngas a partir de biomassa, e ao condicionamento ou limpeza de tal gás de síntese como exigido para a síntese de álcoois ou hidrocarbonetos provenientes de tal gás de síntese. Mais particularmente, esta invenção se refere à produção de gás de síntese a partir de biomassa por gaseificação de biomassa sob baixas condições de severidade para produzir gás de síntese bruto, seguida por condicionamento ou limpeza do gás de síntese bruto pela submissão do gás de síntese bruto a reforma por vapor, remoção de partículas, têmpera, purificação, filtragem e adsorção, antes do uso do gás de síntese na síntese de álcoois ou hidrocarbonetos.

[0003] Gás de síntese, ou syngas, inclui monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), com pequenas quantidades de dióxido de carbono e hidrocarbonetos residuais, e apresenta uma variedade de usos. O gás de síntese pode ser usado como um gás combustível em usinas de gás e caldeira a vapor, ou o gás de síntese pode ser usado para produzir outros materiais desejados, tais como metanol.

[0004] O gás de síntese pode ser produzido por gaseificação de materiais de biomassa residuais, tais como resíduos de floresta, resíduos agrícolas, materiais de madeira estruturais usados, e biomassa urbana, tais como resíduos sólidos municipais. A gaseificação de biomassa fornece um gás de síntese bruto que inclui impurezas tais como amônia (NH₃), enxofre (como sulfeto de hidrogênio (H₂S) e sulfeto de carbonila (COS)), cloro (como HCl), metais voláteis, alcatrões, matérias finas (na forma de partículas submícrons contendo metais e

sais de metal), e carvão (partículas sólidas tipicamente acima de 0,001mm e contendo metais e sais de metal). Tais impurezas, entretanto, limitam a capacidade do gás de síntese ser usado como um combustível ou a ser usado na síntese dos outros materiais úteis.

[0005] Por exemplo, quando o gás de síntese é usado para produzir metanol, o gás de síntese é reagido sob pressão na presença de um catalisador. As impurezas em um gás de síntese bruto produzido como um resultado de gaseificação de biomassa podem envenenar ou desativar o catalisador.

[0006] Vários métodos foram projetados para produzir gás de síntese bruto a partir de biomassa, e então limpar ou condicionar o gás de síntese bruto. A DE 4317319 descreve a gaseificação de biomassa na forma de materiais granulares brutos cortados em pedaços em duas unidades de gaseificação de leito fixo à alta pressão em temperaturas até 1200 °C. Oxigênio, vapor de água e gás de dióxido de carbono bruto (CO₂) foram também introduzidos nas unidades de gaseificação de leito fixo. O gás de síntese bruto produzido nas unidades de gaseificação de leito fixo é purificado e resfriado com água e então resfriado ainda com o uso de trocadores de calor indiretos. A partir destas etapas, diversos componentes orgânicos são removidos do fluxo de gás, tais como fenol e alcatrões. Estes podem ser reciclados de volta ao gaseificador de leito fixo ou alimentados ao gaseificador de fluxo arrastado descrito abaixo. O fluxo de gás, livre de fenol e alcatrões, é então enviado para uma etapa de processo de resfriamento e purificação de gás de dois estágios, onde as misturas de água e metanol são usadas para reduzir a temperatura para - 25°C e para remover amônio, cianeto de hidrogênio, e compostos fenólicos residuais. Hidrocarbonetos, alguns dos quais podem ser halogenatados, são também removidos. Os compostos ricos em hidrocarbonetos recuperados da mistura de metanol podem então ser enviados para a unidade de gaseificação de

fluxo arrastado, enquanto o fluxo de gás que sai da unidade de purificação de baixa temperatura é secado antes que ele prossiga para uma unidade de hidrólise de sulfeto de carbonila (COS). Em tal parte do processo, o COS no gás de síntese é reagido com vapor para formar sulfeto de hidrogênio (H_2S) e CO. O H_2S é então removido do fluxo de gás em uma etapa de processo de purificação de H_2S seletiva. O gás de síntese condicionado é usado como combustível em uma usina de força de gás e vapor. O fluxo rico em H_2S que sai do processo de purificação de H_2S seletiva é enviado para um processo de recuperação de enxofre que irá produzir enxofre puro e um fluxo de CO_2 bruto. O CO_2 bruto é então submetido a outras etapas de purificação antes de ser comprimido e/ou liquefeito para fabricar gás de CO_2 de alta pureza.

[0007] Frações de biomassa, tais como alcatrões e fenóis, são usadas com as matérias finas presentes no material bruto como matéria-prima para uma unidade de gaseificação de fluxo arrastado, a alta pressão em temperaturas atingindo $1400^{\circ}C$. O gás de síntese bruto proveniente das unidades de gaseificação de leito fixo pode ser também introduzido e convertido no gaseificador de fluxo arrastado. O fluxo de gás de síntese bruto que sai do gaseificador de fluxo arrastado é submetido purificação de fuligem. O fluxo de gás é então dividido em dois fluxos paralelos, um dos quais é alimentado a uma unidade de hidrólise de COS e o outro é alimentado a uma unidade de conversão de monóxido de carbono (CO). A distribuição do fluxo de gás de síntese entre duas unidades de processo é efetuada para atingir uma razão (H_2/CO) desejada de hidrogênio para monóxido de carbono do gás, o qual deve ser usado para uma usina de síntese de metanol. Ambos os fluxos de gás são misturados e enviados para um estágio de resfriamento antes do gás ser alimentado para um processo de purificação de gás à temperatura muito baixa, que usa metanol para reduzir significativamente as concentrações de H_2S e CO_2 no gás de

síntese. Através de etapas de regeneração de solvente, H_2S e CO_2 são removidos do metanol e eles serão enviados para as mesmas etapas de recuperação e/ou purificação de enxofre como descritas para o processo de condicionamento de gás de síntese da gaseificação de leito fixo. O gás de síntese purificado é alimentado a uma usina de síntese de metanol.

[0008] A DE 1003150 descreve a gaseificação de biomassa em três unidades de gaseificação, duas das quais são do tipo de leito fixo e a terceira é do tipo de fluxo arrastado. O gás de síntese, que sai das unidades de gaseificação de leito fixo, é rico em CO_2 . O gás de síntese rico em CO_2 é temperado e refrigerado. O gás de síntese de unidade de gaseificação de fluxo arrastado é purificado para remover fuligem antes que algum gás de síntese rico em CO_2 seja adicionado para proporcionar a razão de H_2/CO desejada para a usina de síntese de metanol. O gás de síntese recombinação é enviado para um estágio de conversão de CO e um estágio de refrigeração antes dele ser resfriado. Todos os fluxos de gás de síntese são então enviados para uma purificação à temperatura muito baixa para purificar o gás de síntese adicionalmente, o qual é então alimentado para a usina de síntese de metanol. O restante do gás é enviado para uma usina de força de gás e vapor, ou consumido em uma caldeira após ele ser misturado com gás bruto, de síntese, e/ou natural.

[0009] Os processos descritos nas patentes alemãs acima mencionadas são conduzidos sob condições de alta severidade, e incorrem em altos custos de capital e operacionais.

[00010] A presente invenção estabelece um método eficiente de produzir gás de síntese bruto a partir de biomassa, e limpar e condicionar o gás de síntese bruto de tal modo que o gás de síntese possa ser usado como um combustível, ou na síntese de outros produtos úteis, como metanol.

[00011] De acordo com um aspecto da presente invenção, é provido um método de tratar o gás de síntese. O método compreende a têmpera de um gás de síntese bruto, purificação do gás de síntese bruto temperado, e submissão do gás de síntese purificado a pelo menos uma etapa de adsorção para fornecer um gás de síntese limpo.

[00012] Como notado acima, a presente invenção é aplicável particularmente à limpeza ou condicionamento de um gás de síntese bruto produzido como um resultado de gaseificação de biomassa ou um material rico em biomassa. Assim, de acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um método de produzir e tratar gás de síntese, ou syngas. O método compreende gaseificação de um material rico em biomassa em um gaseificador para produzir um gás de síntese bruto. O gás de síntese bruto é então submetido à remoção de partículas via pelo menos uma centrífuga, uma recuperação de calor e têmpera. Após a têmpera, o gás de síntese bruto é purificado. O gás de síntese purificado é submetido a uma etapa de adsorção ou filtragem para proporcionar um gás de síntese limpo. Em uma modalidade não limitativa, o gaseificador contém um leito fluidizado, e a gaseificação é efetuada a uma temperatura que não excede a 750°C.

[00013] Materiais ricos em biomassa que podem ser gaseificados de acordo com a presente invenção incluem, sem, entretanto, limitar materiais homogêneos ricos em biomassa, materiais não homogêneos ricos em biomassa, materiais heterogêneos ricos em biomassa, e biomassa urbana.

[00014] Em geral, materiais homogêneos ricos em biomassa são materiais ricos em biomassa que têm origem de uma única fonte. Tais materiais incluem, sem entretanto limitar, materiais provenientes de árvores coníferas ou árvores decíduas de uma única espécie, materiais agrícolas proveniente de uma planta de uma única espécie, tais como feno, milho, ou trigo, por exemplo, massa principal da polpa de madeira,

e cavacos de madeira.

[00015] Materiais não homogêneos ricos em biomassa em geral são materiais que são obtidos de plantas de mais de uma espécie. Tais materiais incluem, sem, entretanto, limitar, resíduos de floresta provenientes de espécies misturadas, e resíduos de árvores provenientes de espécies misturadas obtidos de operações de descascamento ou operações de serraria.

[00016] Materiais heterogêneos ricos em biomassa em geral são materiais que incluem materiais de biomassa e não sendo de biomassa, tais como plásticos, metais e/ou contaminantes tais como enxofre, ou nitrogênio não sendo de biomassa contido em compostos tais como compostos de sais inorgânicos ou orgânicos .

[00017] Exemplos de tais materiais heterogêneos ricos em biomassa incluem, sem, entretanto, limitar biomassa urbana, tais como resíduo sólido municipal, tais como combustível derivado de refugo, combustível sólido recuperado, lama de água residual, postes de transmissão elétrica usados e dormentes de estrada de ferro, que podem ser tratados com creosoto, pentaclorofenol, ou arseniato de cromo de cobre, e madeira proveniente de operações de construção e demolição que pode conter um dos produtos químicos acima, bem como tintas e resinas.

[00018] Em uma modalidade não limitativa, o material rico em biomassa inclui ainda um material capaz de reagir com cloro e/ou enxofre, pelo que tal material reage com cloro e/ou contaminantes de enxofre contido no gás de síntese bruto, produzido como um resultado de gaseificação do material rico em biomassa, e produz sais estáveis. Tais materiais incluem, sem, entretanto, limitar óxido de cálcio e hidróxido de cálcio, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, e 20 silicatos contendo magnésio tais como olivina.

[00019] Em geral, a gaseificação do material rico em biomassa é

efetuada sob condições de baixa severidade, isto é, a uma temperatura que não exceda a 750°C e uma pressão absoluta que não exceda a 10 atm.

[00020] Em uma modalidade não limitativa, o material rico em biomassa é gaseificado a uma temperatura que não excede 725°C. Em outra modalidade não limitativa, o material rico em biomassa é gaseificado a uma temperatura que não excede a 700°C.

[00021] Em uma modalidade não limitativa, o material rico em biomassa é gaseificado a uma pressão que não excede 0,3 atm. Em outra modalidade não limitativa, o material rico em biomassa é gaseificado a uma pressão que não excede a 1,5 atm.

[00022] Em uma modalidade não limitativa, o material rico em biomassa é gaseificado no gaseificador na presença de pelo menos um agente de gaseificação, que também serve como um agente de fluidificação.

[00023] Em outra modalidade não limitativa, pelo menos um agente de gaseificação inclui pelo menos um agente de oxidação, que reage com uma porção do material rico em biomassa. Tal agente de oxidação inclui, sem, entretanto, limitar oxigênio ou ar rico em oxigênio, por exemplo, pelo qual o material rico em biomassa é parcialmente oxidado.

[00024] Em outra modalidade não limitativa, o gás de fluidização inclui ainda vapor e/ou CO₂. Ainda em outra modalidade não limitativa, o gás de fluidização é essencialmente isento de nitrogênio. Em uma outra modalidade não limitativa, o teor de oxigênio do gás de fluidização não excede a 28 % em vol. Em outra modalidade não limitativa, o teor de oxigênio do gás de fluidização não excede 21 % em vol.

[00025] O gaseificador inclui um leito fluidizado que emprega um material de leito fluidizado apropriado. Tais materiais incluem, sem entretanto limitar, alumina, olivina, antracito, coque de petróleo dessulfurizado, e em geral, qualquer outro material refratário que seja

estável nas temperaturas acima mencionadas.

[00026] Em outra modalidade não limitativa, antes da têmpera do gás de síntese bruto que é produzido como resultado de gaseificação do material rico em biomassa, o gás de síntese bruto é submetido à reforma por vapor. Em uma modalidade não limitativa, alcatrão e materiais finos de carbono pirolíticos no gás de síntese bruto são convertidos via oxidação controlada em intermediários, e os intermediários são submetidos a uma reforma por vapor, convertendo deste modo os intermediários em CO e H₂.

[00027] Em uma modalidade não limitativa, o gaseificador inclui uma seção de leito fluidizado, e uma seção de espaço interior livre, e a conversão do alcatrão e matérias finas de carbono pirolíticos via oxidação controlada em intermediários e a reforma por vapor dos intermediários são efetuadas na seção de espaço interior livre do gaseificador. Em outra modalidade não limitativa, a conversão do alcatrão e das matérias finas de carbono pirolíticas em intermediários via oxidação controlada do gás de síntese bruto, seguido por reforma por vapor dos intermediários é efetuada em um vaso de reação separado.

[00028] Em uma modalidade não limitativa, a reforma por vapor é efetuada à uma temperatura de cerca de 750°C a cerca de 1000°C. Em outra modalidade não limitativa, a reforma de vapor é efetuada a uma temperatura de cerca de 750°C a cerca de 850°C.

[00029] Em outra modalidade não limitativa, a reforma de vapor é efetuada na presença de um catalisador. Catalisadores que podem ser empregados incluem NiCr/MgO.La₂O₃.Al₂O₃ e qualquer outro catalisador de reforma comercial baseado em níquel.

[00030] Em uma modalidade não limitativa, o catalisador de reforma por vapor é NiCr/MgO.La₂O₃.Al₂O₃. Em outra modalidade não limitativa, o catalisador compreende 15% de Ni, 10% de MgO, 5% de Cr, 65% de.

La_2O_3 , e 5% de Al_2O_3 . Tal catalisador é descrito ainda na US 5,679,614.

[00031] Em outra modalidade não limitativa, antes da têmpera do gás e síntese bruto, o gás de síntese bruto é submetido a reforma térmica, pelo que convertendo hidrocarbonetos leves presentes no gás de síntese bruto em CO e H_2 . Em uma modalidade não limitativa, a reforma térmica é efetuada a uma temperatura de cerca de 900°C a cerca de 1.200°C . Em outra modalidade não limitativa, a reforma térmica é efetuada a uma temperatura de cerca de 1.000°C a cerca de 1.100°C .

[00032] Em outra modalidade não limitativa, a reforma térmica é efetuada pela adição de um gás de oxidação a fim de elevar a temperatura do gás de síntese bruto. Tais gases de oxidação incluem, mas não estão limitados, oxigênio, ar enriquecido com oxigênio, e ar. Em outra modalidade não limitativa, o gás de oxidação inclui ainda vapor e/ou CO_2 . Ainda em outra modalidade não limitativa, o gás de oxidação é essencialmente livre de nitrogênio.

[00033] Em outra modalidade não limitativa, antes da têmpera do gás de síntese bruto, carvão, que consiste de partículas sólidas inertes revestidas de carbono tendo um diâmetro superior a 10 microns, e inicialmente presentes no material bruto, é removido do gás de síntese bruto. Tal remoção de partículas sólidas, em uma modalidade não limitativa, pode ser realizada passando o gás de síntese bruto através de uma ou mais centrífugas.

[00034] Em uma modalidade não limitativa, o material rico em biomassa é gaseificado na seção de leito de fluído do gaseificador sob as condições descritas acima para produzir um gás de síntese bruto. O gás de síntese bruto é então submetido à oxidação controlada para converter alcatrão e matérias finas de carbono pirolíticas em intermediários, seguido por reforma por vapor de tais intermediários sob condições como acima descritas. Tal oxidação controlada e reforma por

vapor pode ser efetuada na seção de espaço interior livre do gaseificador, ou em um vaso separado.

[00035] Subsequente à reforma por vapor, o gás de síntese bruto é passado através de uma ou mais centrífugas para remover do mesmo partículas apresentando um diâmetro superior a 10 microns, também conhecidas como carvão. Subsequente a remoção de carvão do gás de síntese bruto, o gás de síntese bruto é submetido à têmpera.

[00036] Em uma modalidade não limitativa, a têmpera do gás de síntese bruto compreende o contato do gás de síntese bruto com água alcalina, esfriando assim o gás de síntese bruto e removendo materiais condensáveis e carvões e materiais finos sólidos do mesmo. Em uma modalidade não limitativa, o gás de síntese bruto é submetido a uma etapa de têmpera inicial antes do contato do gás de síntese bruto com água alcalina. Tal etapa de resfriamento inicial é efetuada em uma unidade de recuperação de calor ou de troca de calor, na qual o gás de síntese bruto é resfriado por um óleo frio de transferência de calor, pelo que o gás de síntese bruto é resfriado pela transferência de calor do gás de síntese bruto para o óleo de transferência. Subsequente a tal transferência de calor, o gás de síntese bruto é ainda resfriado pela têmpera do gás de síntese bruto com a água alcalina.

[00037] Subsequente à têmpera, o gás de síntese bruto é purificado. Tal purificação que é também conduzida com a mesma água alcalina no resfriador, remove ainda contaminantes tais como H_2S , HCl residuais, e alcatrões, bem como partículas de carvão finas. Em uma modalidade não limitativa, a têmpera é efetuada em uma temperatura de entrada de gás de cerca de $150^{\circ}C$ a cerca de $350^{\circ}C$ e uma temperatura de saída de cerca de $30^{\circ}C$ a cerca de $90^{\circ}C$. Em outra modalidade não limitativa, a temperatura de saída é de cerca de $20^{\circ}C$ a cerca de $70^{\circ}C$. Em outra modalidade não limitativa, tal têmpera compreende a passagem do gás de síntese temperado através de um

purificador de venturi e um desembaçador. No purificador de venturi, o gás de síntese bruto é posto em contato com a mesma água alcalina como usada no purificador para remover contaminantes tais como metais, H_2S , e HCl , bem como alcatrões residuais e as partículas de carvão finas. O gás de síntese bruto é então passado para o desembaçador para remoção adicional de partículas finas e a névoa produzida no purificador de venturi. O desembaçador é molhado pela mesma água alcalina de purificação usada no purificador de venturi. Em uma modalidade não limitativa, os alcatrões, as partículas finas, água e névoa provenientes do resfriador, do purificador e do desembaçador são enviadas para um tambor de finalização. Os alcatrões e partículas finas são separados da água através do uso de ar dissolvido, flutuação ou centrífuga, e a fase de escumação contendo os alcatrões e partículas finas é então emulsificada, usando um sistema de fluxo de recirculação equipado com um bocal de homogeneização. A emulsão resultante é enviada para um reservatório agitado e a partir do reservatório, ela é reciclada para ao gaseificador. A água das unidades de flutuação de ar ou centrífuga é reciclada para o resfriador.

[00038] Subsequente à purificação de alcalina do gás de síntese bruto, o gás de síntese puro, em uma modalidade não limitativa, é submetido a um segundo tratamento de purificação em um absorvedor na presença de água neutra ou ligeiramente acídica. Tal etapa de adsorção é efetuada, em uma modalidade não limitativa, em uma coluna de adsorção que é comprimida com um material absorvente, o qual, em uma modalidade não limitativa, compreende qualquer material de compactação de alta porosidade conhecido (isto é, >70%). Tais materiais incluem, sem, entretanto, estarem limitados cerâmicas e polímeros metálicos ou orgânicos. O material de compactação pode ser em forma de anéis de Raschig, ou selas, ou o material de compactação pode ter uma Configuração de favo ou outra

configuração aceitável.

[00039] À medida que o gás de síntese é passado através da coluna de adsorção, ele é contatado com água neutra ou ligeiramente acídica, tendo um pH de cerca de 4 a cerca de 7. Em uma modalidade não limitativa, a água neutra ou ligeiramente acídica é passada através da coluna de adsorção em uma direção a montante à direção de fluxo do gás de síntese através da coluna de adsorção. À medida que o gás de síntese é passado através da coluna de adsorção e é contatado com a água neutra ou ligeiramente acídica, amônia, alcatrões de traço, matérias finas residuais, e impurezas de traço tais como H_2S , cloro, e metais são removidos: A água contendo amônia é enviada para um tambor de finalização, no qual a flutuação em ar efetua a separação de alcatrões e matérias finas de água. Os alcatrões e as matérias finas são emulsificadas, e o pH da emulsão é ajustado antes de ser reciclado para o gaseificador, juntamente com a emulsão preparada dos alcatrões e matérias finas removidas do purificador. Amônia é então separada da água por retirada por vapor. Tal retirada por vapor, em uma modalidade não limitativa, é efetuada a uma temperatura acima de $100^{\circ}C$ e a uma pressão de cerca de 1 atm a cerca de 3 atm. A amônia pode então ser recuperada e purificada ou pode ser reciclada para o gaseificador para ulterior conversão em N_2 e H_2 .

[00040] Opcionalmente, em outra modalidade não limitativa, antes de ser submetida à adsorção e à filtragem, o gás de síntese purificado é submetido à desumidificação passando o gás de síntese purificado através de um material desumidificante. Em uma modalidade não limitativa, o material de desumidificação compreende pelo menos um material dessecante livre de enxofre, incluindo, sem, entretanto, limitar, alumina, sílica, zeólitos, sulfato de cálcio, óxido de cálcio, e óxido de magnésio.

[00041] Em outra modalidade não limitativa, pelo menos um material de desumidificação está na forma de leito de adsorção reativa, contido em um vaso separado.

[00042] Em outra modalidade não limitativa, o gás de síntese, independentemente de se tal gás de síntese tenha sido submetido a desumidificação como descrito acima, é preaquecido a cerca de 400°C e passado através de um leito de adsorção reativo de óxido de cálcio ou óxido cálcio/óxido de magnésio para eliminar traços de cloro que, como HCl, possam permanecer após purificação. Em uma modalidade não limitativa, o leito de adsorção reativo de óxido de cálcio ou óxido de cálcio/óxido de magnésio tem uma porosidade superior a 40%.

[00043] A eliminação de qualquer traço de enxofre é realizada por aquecimento do gás a 300° — 400°C e passando então o gás através de um leito de filtragem de óxido de zinco.

[00044] Em uma modalidade alternativa mas não limitativa, o gás de síntese tratado, após ser submetido às etapas anteriores é submetido à reforma catalítica a fim de converter hidrocarbonetos leves presentes no gás de síntese em CO e H₂. Tal reforma catalítica é uma reforma alternativa à reforma térmica do gás de síntese bruto antes da têmpera do gás de síntese bruto. Assim, em uma modalidade não limitativa, o material de biomassa é gaseificado como acima descrito. O gás de síntese bruto pode então ser submetido à oxidação controlada e reforma de vapor, como acima descrito, e partículas de carvão podem então ser removidas. O gás de síntese bruto é então submetido às etapas de têmpera, purificação e adsorção, como descrito acima, e então submetido à reforma catalítica para converter hidrocarbonetos leves em CO e H₂.

[00045] Em uma modalidade não limitativa, a reforma catalítica é efetuada em um leito catalítico fluidificado ou um leito catalítico fixo, ou

um reator de fluxo catalítico multitubular, que pode ser precedido como acima descrito por um leito de proteção de filtragem consistindo de um material adequado tais como, por exemplo, pelotas de óxido de zinco ou material granular de óxido de zinco. Tal leito de proteção é operado em condições tais que o enxofre no gás reage prontamente com o óxido de zinco, formando um sal de sulfeto estável. Catalisadores adequados incluem, sem, entretanto, limitar NiCr/MgO.La₂O₃.Al₂O₃ ou qualquer catalisador de reforma baseado em níquel comercial suportado em um suporte fluidificável de alumina ou olivina. Em uma modalidade não limitativa, a reforma catalítica é efetuada a uma temperatura de cerca de 750°C a cerca de 900°C. Em outra modalidade não limitativa, a reforma catalítica é efetuada a uma temperatura de cerca de 750° a cerca de 800°C

[00046] Em uma modalidade não limitativa, a reforma catalítica é efetuada a uma pressão de cerca de 1 atm a cerca de 10 atm. Em outra modalidade não limitativa, a reforma catalítica é efetuada a uma pressão de cerca de 1 atm a cerca de 3 atm.

[00047] Em outra modalidade não limitativa, subsequente à submissão do gás de síntese bruto às etapas de têmpera, purificação, e adsorção e filtragem mencionadas acima, o gás de síntese é submetido a compressão antes de ser condicionado adicionalmente a fim de remover qualquer umidade residual, CO₂, e carbonilas de metal dos mesmos. Em uma modalidade não limitativa, o gás de síntese é comprimido de tal modo que o teor de CO₂ do gás de síntese comprimido não exceda a 5 % em vol. Em outra modalidade não limitativa, o gás de síntese é comprimido a uma pressão de cerca de 5 bar a cerca de 70 bar. Em outra modalidade não limitativa, o gás de síntese é comprimido a uma pressão de cerca de 5 bar a cerca de 10 bar. Carbonilas de metal são então removidas pelo uso de leitos de proteção baseados em carbono reativos apropriados.

[00048] A remoção de CO₂ pode ser acompanhada pelo uso de processos baseados em amina ou pelo uso de metanol resfriado. Ambas as abordagens também reduzem os níveis de umidade para quantidades de traço.

[00049] O gás de síntese limpo e reformado resultante é então submetido a processamento e conversão adicionais em outros produtos úteis.

[00050] Por exemplo, o gás de síntese limpo pode ser reagido na presença de um catalisador para produzir metanol. Em outra modalidade não limitativa, o gás de síntese é comprimido e então borbuhlado através de uma coluna contendo o catalisador em forma de pó ou partícula dispersado em um óleo inerte, pelo que os contaminantes de traço no gás de síntese se tornam dispersos no óleo.

[00051] Em outra modalidade não limitativa, o gás de síntese é comprimido a uma pressão de cerca de 5 atm a cerca de 100 atm. Ainda em outra modalidade não limitativa, o gás de síntese limpo é comprimido a uma pressão de cerca de 5 atm a cerca de 55 atm. Em uma outra modalidade, o gás de síntese é 5 comprimido a uma pressão de cerca de 60 atm.

[00052] Em outra modalidade não limitativa, a conversão do gás de síntese em metanol é efetuada a uma temperatura de cerca de 220°C a cerca de 320°C.

[00053] Ainda em outra modalidade não limitativa, a conversão do gás de síntese em metanol é efetuada a uma temperatura de cerca de 200°C a cerca de 250°C.

[00054] Como notado acima, o catalisador na forma de um pós, que inclui partículas, que em uma modalidade não limitativa, têm um tamanho de partícula que não excede a 800 microns. Em outra modalidade não limitativa, o catalisador tem um tamanho de partícula

que não excede a 500 microns.

[00055] Exemplos de catalisador que podem ser usados incluem, sem entretanto limitar, $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu/ZnO/Cr}_2\text{O}_3$, e Cu/ZrO_2 revestidos e não revestidos. Exemplos de revestidores de catalisador incluem, sem estarem limitados, metais alcalino tais como cério, potássio, sódio, e lítio.

[00056] Como mencionado acima, as partículas de catalisador são dispersadas em um óleo inerte. Em uma modalidade não limitativa, o óleo inerte é um óleo mineral. Um exemplo de um óleo mineral que pode ser empregado é óleo mineral Drakeol® 9, um produto de Penreco.

[00057] A invenção será agora descrita com relação aos desenhos, em que:

a figura 1 é um esquema de uma modalidade da presente invenção, em que

um material de biomassa é gaseificado para produzir um gás de síntese bruto, o qual é limpo por submissão do gás de síntese bruto a etapas de têmpera, purificação, e adsorção e filtragem, seguidas por compressão do gás de síntese para remover as impurezas de traço.

[00058] Com referência agora aos desenhos, um material rico em biomassa é passado de uma correia transportadora 1 através de válvulas rotativas 2a, 2b em uma rosca de alimentação 3. O material rico em biomassa pode incluir um material adicionado como um óxido de cálcio ou hidróxido de cálcio, que seja capaz de reagir com o cloro e os contaminantes de enxofre contidos no gás de síntese bruto produzido como resultado de gaseificação do material rico em biomassa, produzindo assim sais estáveis. Agentes de Gaseificação ou oxidação, tais como ar, ar enriquecido com oxigênio, vapor, e/ou CO_2 , são passados na rosca de avanço 3 proveniente da linha 4. A

rosca de alimentação 3 passa o material rico em biomassa e agentes de gaseificação ou oxidação para o interior da seção do leito fluidizado 7b do gaseificador 7. Na seção de leito fluidizado 7b do gaseificador 7, o material rico em biomassa é contatado com uma quantidade adicional de agentes de gaseificação ou oxidação, tais como ar, ar enriquecido com oxigênio, oxigênio, vapor, e/ou CO₂ que são passados na seção de leito fluidificada 7b do gaseificador 7 através da linha 5.

[00059] A seção de leito fluidificada 7b do gaseificador 7 inclui um material de leito fluidizado apropriado, tais como alumina, olivina, antracito, coque de petróleo dessulfurizado, ou outros materiais refratários.

[00060] A gaseificação do material rico em biomassa é efetuada na seção de leito fluidizado 7b do gaseificador 7 sob condições de baixa severidade. A gaseificação do material rico em biomassa é efetuada a uma temperatura que não excede 750°C, e uma pressão que não excede a 10 atm. Como resultado de tal gaseificação, um gás de síntese bruto é produzido, o qual contém além de CO e H₂, hidrocarbonetos leves e impurezas tais como alcatrões, matérias finas de carbono pirolítico, carvão (matérias inorgânicas revestidas de carbono presentes em matéria-prima) e outros resíduos sólidos, e amônia.

[00061] Resíduos sólidos que não podem mais ser processados são passados através da linha 8 e válvulas 9a e 9b em um tambor 10. O gás de síntese bruto restante é então submetido a uma oxidação controlada na seção de espaço interior livre 7a do gaseificador 7 na presença de agentes de oxidação, tais como aqueles acima descritos que são passados na seção de espaço interior livre 7a do gaseificador 7 através da linha 6. Tal oxidação controlada é efetuada a uma temperatura de cerca de 750°C a cerca de 900°C, e uma pressão de

cerca de 1,5 atm a cerca de 10 atm e ainda converte alcatrões e matérias finas pirolíticas em produtos intermediários, que são então convertidos em CO e H₂ através de reforma de vapor. Tal reforma de vapor pode ser efetuada na seção de espaço interior livre 7a do gaseificador 7, pelo que o vapor é introduzido na seção de espaço interior livre 7a do gaseificador 7 através da linha 6. A reforma de vapor é efetuada a uma temperatura de cerca de 750°C a cerca de 900°C, e uma pressão de cerca de 1,5 atm a cerca de 10 atm. Alternativamente, a conversão do alcatrão e matérias finas de carbono pirolíticas em intermediários, e a reforma de vapor de tais intermediários, pelo que tais intermediários são convertidos em CO e H₂, podem ser efetuadas em um vaso de reação separado (não mostrado).

[00062] O gás de síntese bruto é então passado da seção de espaço interior livre 7a do gaseificador 7 através da linha 11 para a centrífuga 12. Na centrífuga 12, partículas sólidas tendo um diâmetro superior a 10 microns, conhecidas como carvão, são separadas do gás de síntese bruto, passadas através da linha 13, e válvulas 14a e 14b, e coletadas em um tambor 15.

[00063] Alternativamente, o gás de síntese bruto é passado através de duas ou mais centrífugas conectadas em série (não mostradas), e o carvão é coletado em um ou mais tambores. O gás de síntese bruto sai da centrífuga 12 através da linha 16, e é passado para o reformador térmico 18, no qual os hidrocarbonetos presentes no gás de síntese bruto são convertidos em CO e H₂. No reformador térmico 18 o gás de síntese bruto é contatado com os agentes de gaseificação, como aqueles descritos acima, que são introduzidos em reformador térmico 18 da linha 17. A reforma térmica é efetuada em uma temperatura de cerca de 900°C a cerca de 1200°C, e uma pressão de cerca de 1,5 a cerca de 10 atm.

[00064] Se o gás de síntese sofrer reforma térmica em temperaturas

excedentes a

900°C, a água de reciclo é injetada no vapor da saída 19 do reformador 18 para diminuir a temperatura de gás de síntese a temperaturas entre 800°C e

900°C, antes de entrar na unidade de recuperação de calor 20.

[00065] Alternativamente, o gás de síntese bruto na linha 19 é passado diretamente para a unidade de recuperação de calor 20, e a reforma catalítica dos hidrocarbonetos leves é efetuada no reformador catalítico 37, descrito abaixo.

[00066] Na unidade de recuperação de calor 20, o gás de síntese é resfriado por um óleo frio de transferência de calor, que passa através da unidade de recuperação de calor 20 na linha 21, e sai da unidade de recuperação de calor 20 como um óleo quente de transferência de calor. O óleo de transferência de calor pode ser passado através da unidade de recuperação de calor 20 em modo a jusante, ou em um modo a montante com relação à direção de fluxo do gás de síntese através da unidade de recuperação de calor 20. O gás de síntese é resfriado até uma temperatura de cerca de 150°C a cerca de 350°C. O gás de síntese sai da unidade de recuperação de calor 20 através da linha 22 e entra no resfriador 23.

[00067] No resfriador 23, o gás de síntese bruto é contatado com água alcalina proveniente das linhas 67a, 67b, 67c, e 67d, pelo que o gás de síntese bruto é submetido a ulterior resfriamento, isto é, a uma temperatura de cerca de 60°C a cerca de 100°C. A água alcalina esfria o gás de síntese bruto, e remove alcatrões, partículas finas, e outros contaminantes solúveis. A água de têmpera e os alcatrões, matérias finas e outros contaminantes saem do 30 resfriador 23 através da linha 59, e entram no tambor de finalização 61.

[00068] O gás de síntese temperado sai do resfriador 23 através da

linha 24 e entra no purificador de venturi 25, no qual o gás de síntese temperado é contatado com água alcalina proveniente da linha 67e a fim de remover contaminantes, tais como metais, H_2S residual, HCl residual, alcatrões e partículas finas. A purificação é efetuada a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 70°C. O gás de síntese purificado sai do purificador de venturi 25 através da linha 26, e entra no desembaçador 27, no qual alcatrões adicionais e partículas finas são removidas. Os metais, alcatrões, partículas finas, e água são removidos do desembaçador 27 através da linha 60, são combinados com a 10 água, alcatrões, matérias finas, e outros contaminantes na linha 59, e passados para o tambor de finalização 61.

[00069] A água, os metais, alcatrões, matérias finas e outros contaminantes são então removidos do tambor de finalização 61 através da linha 62 e passados para o separador 63, em que a água é separada dos alcatrões e matérias finas. A água é removida do separador 63 através da linha 64, passada através do resfriador 65 na linha 66, na qual o pH da água é ajustado de modo que a água esteja em um pH de pelo menos 8,5 antes de ser passada através das linhas 67a, 67b, 67c, e 67d para o interior do resfriador 23, e através da linha 67e para o interior do purificador de venturi 25. Os alcatrões e matérias finas são removidas do separador 63 e passadas através da linha 68 para o tanque de emulsão 69.

[00070] O gás de síntese purificado e desembaçado sai do desembaçador 27 através da linha 28. Em geral, o gás de síntese purificado e desembaçado deixa o desembaçador 27 a cerca de 80°C e umidade relativa de 100%.

[00071] O gás de síntese purificado e desembaçado na linha 289 é contatado com água ligeiramente acídica proveniente da linha 86 e passado para o interior da coluna de adsorção 29. A água é passada através da coluna de adsorção 29 em uma direção a montante ao fluxo

do gás de síntese através da coluna de adsorção 29. À medida que o gás de síntese e água são passados através da coluna de adsorção 29, amônia, alcatrões de traço, e matérias finas são removidas. A água, H₂S, cloro, metais, amônia, alcatrões de traço e matérias finas são removidas da coluna de adsorção 29 através da linha 78 e passados para o interior do tambor de finalização 79. A água, H₂S, cloro, metais, amônia, alcatrões de traço, e matérias finas são então passadas através da linha 80 para o interior do separador 81, em que a água e amônia são separadas dos alcatrões de traço e matérias finas. A água e amônia são retiradas do separador 81 através da linha 83.

[00072] Uma fração de mistura de água e amônia é removida da água através da linha 84, e um licor rico em amônia é recuperado por meio de uma unidade de remoção (não mostrada). A água é passada através do resfriador 85 e linha 86, em que o pH da água é ajustado para um pH neutro ou ligeiramente ácido. A água na linha 86 contata então o gás de síntese purificado e desembaçado da linha 28, e a água e o gás de síntese são então passados através da coluna de adsorção 29 como acima descrita.

[00073] Os alcatrões e matérias finas são removidos do separador 81 através da linha 82 e passados para o interior do tanque de emulsão 69. No tanque 69, os alcatrões e matérias finas retirados dos separadores 63 e 81 são misturados para formar uma emulsão. O pH da emulsão é ajustado a fim de tornar a emulsão adequada para reciclagem para o gaseificador 7. A emulsão é então retirada do tanque 69 através da linha 70, e passada através da bomba 71. Se desejado, a válvula 76 é fechada, a válvula 74 é aberta, e a emulsão é passada através da linha 73, válvula 74, e linha 75 e reciclada para o tanque 69, e submetida a ajuste adicional de emulsão e/ou pH.

[00074] Quando a válvula 74 é fechada e a válvula 76 é aberta, a emulsão de alcatrões e matérias finas é retirada do tanque 69 através

da linha 70, e passada através da bomba 71, linha 72, válvula 76 e linha 77 para o interior da seção de leito fluidizado 7b do gaseificador 7, no qual os alcatrões e as matérias finas são combinados com material rico em biomassa e agentes de gaseificação como acima descrito para produzir um gás de síntese bruto.

[00075] Um gás de síntese limpo é retirado da coluna de adsorção 29 através da linha 30. Em uma modalidade, se não estiver submetida à reforma térmica anterior como mencionado acima, a pressão do gás de síntese limpo é elevada no intensificador de pressão 31, aquecendo assim o gás antes dele passar através da linha 32 para o leito de proteção 33a para remoção de umidade. O gás é então aquecido adicionalmente e passado através da linha 33c e através de um leito de proteção de óxido de zinco 33b para remoção de enxofre. O gás de síntese limpo é retirado do leito de proteção 33b através da linha 34. Ele é então aquecido ainda em aquecedor 35, passado através da linha 36, e então posto em contato com o vapor proveniente da linha 87 e oxigênio na linha 88 no reformador catalítico 37, em que os hidrocarbonetos leves contidos no gás de síntese limpo são submetidos à reforma catalítica na presença de um catalisador de reforma tal como Ni-Cr/MgO.La₂O₃.Al₂C₃ ou qualquer outro catalisador de reforma à base de níquel comercial. Quando empregada, tal reforma catalítica é efetuada em uma temperatura de cerca de 750°C a cerca de 1000°C e uma pressão de cerca de 1 atm a cerca de 10 atm. Como resultado de tal reforma catalítica, os hidrocarbonetos leves são convertidos em CO e H₂. O gás de síntese limpo, após a etapa de reforma catalítica, é retirado do reformador catalítico 37 através da linha 38 e passado para uma unidade de recuperação de calor 39.

[00076] Alternativamente, quando o gás de síntese bruto é submetido à reforma térmica em reformador térmico 18, as concentrações de hidrocarbonetos leves no gás de síntese são

suficientemente baixas, e olefinas estão presentes em níveis de traço, o gás de síntese limpo é retirado da coluna de adsorção 29 e enviado ao tanque compensador 42. Em tal caso, não haveria necessidade de reforma catalítica e o leito de proteção de óxido de zinco para remoção de enxofre somente seria necessário bem antes da síntese catalítica de metanol.

[00077] Na unidade de recuperação de calor 39, o gás de síntese limpo é refrigerado por um óleo frio de transferência de calor, o qual é passado através da linha 40. À medida que o gás de síntese limpo é passado através da unidade de recuperação de calor 39, o gás de síntese limpo é resfriado, e o óleo de transferência de calor é aquecido, e sai da unidade de recuperação de calor 39 na linha 40 como um óleo de transferência de calor. Em geral, o gás de síntese limpo é resfriado a temperaturas compatíveis com a operação de compressores de gás. O gás de síntese limpo e refrigerado é então passado através da linha 41 para o tanque compensador 42.

[00078] Antes de empregar o gás de síntese limpo na síntese de materiais desejados, tais como metanol, por exemplo, o gás de síntese é submetido a condicionamento adicional. O gás de síntese é retirado do tanque 42 através da linha 43 e comprimido no compressor 44 para efetuar a remoção 15 de água condensável e outras impurezas condensáveis. A compressão é efetuada a uma pressão de cerca de 5 bar a cerca de 10 bar. Água é retirada do compressor através da linha 45, e o gás de síntese comprimido é passado através da linha 46 na unidade de remoção de CO₂ 47, que também atua como um desumidificador final. Tal unidade usa um fluido resfriado, como metanol. O gás de síntese sai da unidade de remoção de CO₂ 47 através da linha 48, e entra no tanque compensador 49, CO₂ é removido da unidade de remoção de CO₂ 47 através da linha 89, e a água é retirada através da linha 90. O gás de síntese sai então do

tanque compensador 40 através da linha 50. A quantidade de CO₂ deixada no gás 25 de síntese que sai da unidade de remoção de CO₂ 47 através da linha 48 em geral não excede a 5% em vol. O gás de síntese na linha 48 é passado para um tanque compensador 49.

[00079] Para condicionamento final, o gás de síntese é retirado do tanque 30 compensador 49 através da linha 50 e passado para o compressor 51, em que o gás de síntese é comprimido a altas pressões. Em geral, tal compressão é efetuada a uma pressão de cerca de 50 atm a cerca de 100 atm. Algumas quantidades de traço de água são retiradas do compressor 51 através da linha 52, e o gás de síntese comprimido é recuperado do compressor 51 através da linha 53. No caso do gás de síntese ter sofrido reforma térmica e não existir necessidade de reforma catalítica adicional do gás de síntese, o gás de síntese comprimido seria então preaquecido em um preaquecedor 54 e passado através da linha 55 para o interior de um leito de proteção de carvão ativo 56 . O gás de síntese recuperado é retirado através da linha 57, sua temperatura é ajustada em trocador de calor 58, e pode ser usada como realimentação na síntese de outros materiais desejados, tais como metanol por borbulhamento através de uma coluna não mostrada contendo um catalisador de síntese de metanol apropriada em forma de partícula ou pó dispersado em um óleo inerte como descrito acima.

[00080] Por exemplo, o gás de síntese pode ser comprimido em compressor 55 a uma pressão de cerca de 55 atm a cerca de 100 atm. As quantidades de traço de água são retiradas do compressor 55 através da linha 56, e o gás de síntese comprimido é retirado do compressor 55 através da linha 57, e borbulhado através de uma coluna (não mostrada) contendo um catalisador de síntese de metanol apropriado em forma de partícula ou pó dispersado em um óleo inerte como acima descrito.

Exemplos

[00081] A invenção será agora descrita com relação aos seguintes exemplos; entretanto, não se pretende que o âmbito da presente invenção seja limitado pelos mesmos.

Conversão de Biomassa em Gás de Síntese

[00082] O que segue é a metodologia que foi usada para converter biomassa em gás de síntese nos exemplos que seguem. Detalhes particulares com relação às conversões de biomassa em gás de síntese são dados em cada um dos exemplos.

[00083] Nos seguintes exemplos, o gaseificador era um vaso cilíndrico de leito de fluido que pode processar uma variedade de materiais brutos, incluindo resíduos de floresta, plásticos, resíduos urbanos (tais como resíduos sólidos municipais classificados e fragmentados, madeira de demolição, etc.), lamas, carne e farinha de ossos, e outros materiais de biomassa que tenham sido formados em pelotas, briquetes, ou grânulos, e cavacos de madeira que possam ter umidade, densidades, e/ou formas variadas. Se desejado, o gaseificador pode também processar coque de petróleo, resíduos ricos em asfalto, carvão, e materiais brutos líquidos, tais como resíduos ricos em glicerina injetados 10 através de bocais especialmente desenvolvidos. Os materiais brutos a serem processados podem ter um teor de umidade de até 40 % em peso.

[00084] Dependendo da composição da matéria-prima, dois sistemas para alimentação da biomassa para o gaseificador foram usados. O primeiro sistema incluía uma rosca transportadora ou correia transportadora que transporte a matéria-prima (tais como, por exemplo, madeira fragmentada, madeira de demolição, ou madeira obtida de postes elétricos, dormentes de estrada de ferro, e similares, como descrito no Exemplo 1 abaixo a partir de uma área de armazenamento para uma primeira tremonha de travamento. Duas válvulas de comporta

corrediça de intertravamento estão localizadas acima e abaixo da primeira tremonha de travamento. As válvulas de comporta proporcionam as vedações apropriadas que permitem operação do sistema de alimentação em conjunto com o gaseificador, que foi pressurizado a 1,5 atm. A matéria-prima é transferida por gravidade da primeira tremonha de travamento para a segunda tremonha de travamento através da segunda válvula de comporta corrediça. A partir da segunda válvula de comporta corrediça, os sólidos se movem através de uma ou mais válvulas giratórias que controlam o fluxo dos sólidos volumetricamente. A partir das válvulas giratórias, os sólidos caem no interior de uma rosca de alimentação que transfere os sólidos diretamente para a seção de leito de fluido do gaseificador.

[00085] Em um segundo sistema, o qual é designado para transferir material menos denso ou "macio" (tais como, por exemplo, matérias primas derivadas de refugo, ou RDFs, de tal modo como aquelas descritas nos exemplos 2 e 3 abaixo) para o gaseificador, um duto de transferência pneumática transfere os sólidos da área de armazenamento para uma centrífuga de liberação, que tem uma perna de fundo curto que dirige os sólidos através de uma primeira válvula de comporta corrediça para o interior de uma primeira tremonha de travamento. Uma segunda válvula de comporta corrediça dirige o material para o interior de uma segunda tremonha de travamento. As duas válvulas de comporta corrediça têm um mecanismo de intertravamento que pressuriza as tremonhas de travamento durante as sequências de carga. As tremonhas de travamento são cilindros cônicos que evitam compactação do material. A tremonha de travamento de fundo dirige os sólidos sobre uma correia transportadora localizada em uma câmara vedada. Células de carga, que são eletronicamente ativadas, controlam a velocidade do fluxo do material bruto no sentido do gaseificador. A correia transportadora passa o

material bruto para uma rosca de alimentação que transfere o material para o interior da seção de leito de fluido do gaseificador.

[00086] A seção de leito de fluido do gaseificador pode processar até 200 kg/h de matéria-prima e pode ser operada a uma pressão de até 4 atm. A temperatura do leito foi ajustada pela extensão de oxidação e pela quantidade de água presente e a umidade da matéria-prima. A gaseificação foi efetuada em uma temperatura que não excede a 750°C. A temperatura de leito foi também ajustada de modo a evitar a fusão dos sais inertes que estão presentes na matéria-prima. Assim, a temperatura de leito que foi escolhida foi baseada em parte no tipo e quantidade de sais inertes na matéria-prima.

[00087] Como notado acima no presente, o ar ou ar enriquecido com oxigênio pode ser usado como agentes de oxidação parcial. A pressão parcial de vapor no interior do reator pode ser ajustada para controlar as reações de reforma principais, que ocorrem na seção de espaço interior livre do reator onde o tempo de reação é maior do que o tempo de reação na seção de leito de fluido.

[00088] O gaseificador foi designado para obter e manter a temperatura de leito desejada e minimizar arraste de partículas. O gaseificador inclui um espaço interior livre ampliado para a liberação de alumina e/ou outros materiais de leito fluidizado sólido. Uma quantidade suficiente de alumina estava presente na seção de leito de fluido para aquecimento apropriado e transferência de massa e para minimizar queda de pressão de leito. Durante gaseificação, a taxa de alimentação de biomassa era de 0,75 a 2,5 kg de biomassa por hora por quilograma de alumina.

[00089] Neutralização de cloro (como HCl no gaseificador) e enxofre (como H₂S e COS no gaseificador) foi realizada por reação com CaO ou CaO/MgO introduzido através de uma abertura específica ou adicionado à alimentação. O cloro forma CaCl₂ e enxofre forma Cas

rapidamente. Porque não foram neutralizados no gaseificador todo o cloro e enxofre, o primeiro circuito de purificação usou purificação por alcalina para obter um grau muito alto da remoção de HCl, NH₄Cl, e H₂S que foram formados no gaseificador.

[00090] Duas centrífugas em série coletaram as partículas brutas (mais de 1 01.1) em uma eficiência de 90% a 95%. As partículas coletadas caíram por gravidade em dois reservatórios de onde elas foram removidas intermitentemente através de válvulas de intertravamento.

[00091] Após as centrifugas, um reformador autotérmico (não catalítico) elevou, se desejado, a temperatura do gás de síntese por injeção direta de misturas de oxigênio/vapor. Reforma por vapor e conversão por vapor de carbono, reduzem os níveis de alcatrão e carbono não convertido e realizam reforma parcial dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular presentes no gás de síntese. A jusante do reformador autotérmico (não catalítico), a injeção de água baixou a temperatura do gás de síntese a cerca de 7500°C na entrada da unidade de recuperação de calor. O último usou um óleo térmico ou água líquida (que se torna vapor a pressões adequadas a ser reutilizados totalmente na usina).

[00092] Uma válvula de desvio passa o gás de síntese das centrifugas diretamente para a unidade de recuperação de calor. Tal alternativa é usada quando a matéria-prima contém materiais inorgânicos que formam sais com pontos de baixa fusão, que torna indesejável a reforma autotérmica à alta temperatura (acima de 800°C) porque irão formar depósitos nas paredes, levando a escamação e obstrução.

[00093] O condicionamento de gás foi então realizado através de um sistema de circuito duplo. O primeiro circuito incluiu um resfriador ou torre de aspersão, um purificador de venturi, e uma torre de desembaçamento/ têmpera-purificação de mistura para separar

as matérias finas e para resfriar o gás de síntese. Temperaturas médias de gás de entrada e saída foram 750°C e 80°C, respectivamente. Um purificador de venturi, tendo uma queda de pressão apropriada, capturou as partículas mais finas. Um desembaçador equipado com uma esteira de malha foi usado para misturar as gotículas finas arrastadas via um mecanismo de impacto interno. Água alcalina de purificação, a um pH não excedente a 9.0, foi recirculada continuamente via um sistema de circuito fechado. A água foi direcionada para um tambor de finalização e então para um separador, onde por flutuação (com os agentes químicos adicionados), um derramamento rico em partículas finas foi escumado e recuperado. O derramamento de fundo, contendo orgânicos e partículas mais pesadas, foi também removido. O derramamento e o subfluxo foram enviados para um tanque onde uma emulsão foi preparada para nova injeção no gaseificador. A partir do separador, a água foi tomada por uma bomba e recirculada para o resfriador e o purificador de venturi após ajuste de pH. Uma fração da água recirculada foi retirada para manter um saldo de água e contaminantes no sistema. A água retirada foi tratada em um sistema de tratamento de água residual que assegura que a água tratada atinja quaisquer padrões exigidos antes da disposição ou uso.

[00094] A água recirculante foi resfriada por um trocador de calor de água-água.

[00095] O gás de síntese que sai do desembaçador, a cerca de 80°C, foi direcionado para um segundo circuito de purificação onde a água em pH neutro ou ligeiramente ácido (de 4 a 7) removeu amônio. A amônia foi formada no gaseificador proveniente de nitrogênio na matéria-prima, particularmente quando amino ácidos estavam presentes nos resíduos de alimentação. Não foi destruída toda amônia na seção de espaço interior livre do gaseificador, e NH_3 livre está

presente no gás de síntese. O segundo circuito de purificação diminuiu o teor de NH_3 no gás que sai do segundo circuito de purificação. O segundo circuito de purificação incluiu uma torre de purificação (na forma de uma embalagem estruturada), um tanque receptor para a água, um separador onde a flutuação permitia a retirada de alcatrão ou partículas finas, uma bomba de recirculação opcional, e um trocador de calor água/água para resfriamento da água. O alcatrão e as matérias finas foram enviados para o tanque de emulsão descrito acima. Uma fração da água recirculada foi purificada e enviada para uma usina de tratamento de águas residuais.

[00096] O gás de síntese do segundo circuito de purificação estava essencialmente, em seu nível de saturação de umidade a cerca de 30°C . Ele foi então preaquecido a 350°C a cerca de 400°C e passado através de um leito de óxido de cálcio ou cálcio/magnésio para remover qualquer cloro de hidrogênio residual (bem como quaisquer traços de fluoreto de hidrogênio e outros halogenetos). O gás de síntese entrou então em um leito ZnO onde qualquer enxofre residual forma ZnS estáveis. Estas operações foram realizadas tipicamente a 2-4 bar. O leito de óxido de cálcio também filtrou as partículas finas que estavam ainda presentes no gás após a purificação.

[00097] O gás de síntese que sai do leito de óxido de zinco era a $350\text{-}400^\circ\text{C}$. Ele foi aquecido ainda a $750\text{-}800^\circ\text{C}$ por injeção de oxigênio/vapor. Nesta temperatura, ele foi admitido na unidade de reforma catalítica onde uma formulação catalítica proprietária que pode manusear alcatrões residuais, converte os hidrocarbonetos de peso molecular em H_2 e CO adicionais. O reformador catalítico foi : (i) um leito fixo de contas de catalisador granular; ou (ii) um leito fluidizado onde o catalisador (preparado como partículas não abrasíveis, tendo um diâmetro de 200 microns como tamanho típico) atua como seu próprio leito.

[00098] Na saída do reformador catalítico, o calor foi recuperado

através de um trocador de calor e usado na usina. O vapor foi condensado como água quente. O último foi também reutilizado.

[00099] O gás de síntese frio foi então comprimido a uma pressão total de 10-15 bar. O gás entrou em uma torre de purificação onde CO₂ é removido para um nível desejado (tipicamente 1,5-3,5 % em vol. de CO₂). A purificação foi conduzida com metanol temperado. (Alternativamente, a purificação pode ser conduzida com aminas). O CO₂ recuperado da purificação era essencialmente puro.

[000100] O gás de síntese contendo H₂, CO, CO₂ (2,5-3,5 vol.), metano residual (tipicamente em torno de 1% em vol.) e traços de outros hidrocarbonetos, podem ser usados em síntese de metanol. O gás de síntese foi passado através de uma coluna de carvão ativo para baixar a concentração de carbonilas de metal essencialmente para níveis de traço, pelo que evitando contaminação do catalisador de síntese de metanol.

Exemplo 1

Gaseificação de Madeira com Oxigênio e Vapor

[000101] Madeira fragmentada, que foi obtida de diversas espécies de madeira dura e árvores coníferas, e tendo um teor de umidade de 22 % em peso, foi usada como um protótipo de biomassa residual obtida de serrarias que processam madeira de demolição, postes elétricos, dormentes de estrada de ferro, e materiais semelhantes. A madeira fragmentada foi convertida em gás de síntese de acordo com a metodologia aqui descrita. A madeira fragmentada tinha a seguinte composição em uma base seca:

Materiais inertes (obtidos como cinza a 750°C)	0,7% em peso
Carbono	50,0 % em peso
Hidrogênio	6,0% em peso
Oxigênio	42,5 % em peso
Nitrogênio	0,1 % em peso
Enxofre	Traço
Cloro	0,7 % em peso

[000102] A madeira fragmentada foi alimentada para o interior da seção de leito fluidizado do gaseificador em 185kg/h. A gaseificação foi efetuada a uma pressão de 1,5 atm na presença de uma mistura de 21 % em vol. de oxigênio e 79% em vol. de vapor. O Agente fluidificante incluiu partículas de alumina tendo um tamanho de cerca de 400 microns a cerca de 60 microns. A gaseificação foi efetuada em um modo autotérmico, isto é, sem qualquer adição externa de calor porque o calor exigido foi fornecido como um resultado da oxidação parcial da alimentação descomposta na entrada do gaseificador.

[000103] A conversão da madeira em gás de síntese foi efetuada em um período de 37 horas.

[000104] O rendimento do gás de síntese, após à sequência de purificação de água, foi 0,86 Nm³ de gás de síntese seco/kg biomassa seca. Como aqui usado, o termo "N" significa condições normais, isto é 0°C e 1 bar como pressão absoluta. O gás de síntese seco incluiu os seguintes componentes (% em vol. como mostrados na Tabela 1).

Tabela 1

Componente de Gás	Após purificação água (antes dos leitos de CaO e NnO)	Após Reforma catalítica a pressão total de 3 bar, a 800°C (usando uma razão de vapor/ carbono de 1,3 mol/mol)	Após remoção de CO ₂ provenient e de Gás de Síntese
N ₂ e Ar	0,26	0,15	0,21
H ₂	20,46	45,02	64,87
Co	21,95	22,42	32,32
CO ₂	40,85	32,33	2,48
CH ₄	7,10	0,08	0,12

Componente de Gás	Após purificação água (antes dos leitos de CaO e NnO)	Após Reforma catalítica a pressão total de 3 bar, a 800°C (usando uma razão de vapor/ carbono de 1,3 mol/mol)	Após remoção de CO ₂ provenient e de Gás de Síntese
C2s	4,67	0	0
C3s	3,46	0	0
>C3	1,24	0	0
Benzeno (como parte de >C3)	1,01	0	0
Tolueno (como parte de >C3)	0,1226	0	0
Etilbenzeno (como parte de >C3)	0,0204	0	0
Xilenos (como parte de > C3)	0,0153	0	
Estireno (como parte de >C3)	0,1270	0	0
Fenol (como parte de >C3)	0,0002	0	0
Metil-estireno (como parte de >C3)	0,0088	0	0
Indeno como parte de >3	0,0068	0	0
Naftaleno (como parte de >C3)	0,0049	0	0
Metil-naftaleno (como parte de >C3)	0,0080	0	0
Fenantreno (como parte de > C3)	0,0000	0	0
NH ₃	0,0105	0,0000	0
H ₂ S	0,0000	0,0000	0
Particulados mg/Nm ³	8	2	<1

[000105] Os leitos de CaO e ZnO não alteraram a composição de gás, mas diminuíram o nível de particulados para 2mg/L.

[000106] Os compostos orgânicos listados na Tabela 1 são componentes de baixo peso molecular do alcatrão.

[000107] A síntese de metanol foi realizada com o gás de síntese condicionado usando um reator de três fases no qual um catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃ foi suspenso.

[000108] O último teve bom desempenho a uma pressão total de 65 bar e 230°C, e proporcionou rendimentos de metanol acima de 1 kg de metanol/kg catalisador/h e uma seletividade de 99% de metanol em líquido recuperado em testes realizados dois meses separados, indicando que não ocorreu qualquer desativação apreciável de contaminantes.

Exemplo 2

Gaseificação de Combustível Derivado de Refugo Usando Oxigênio e Vapor

[000109] Combustível derivado de refugo, ou RDF, é o resíduo obtido submetendo resíduos sólidos municipais, isto é, sobras residenciais, a fragmentação principal, classificação, adubagem, e separação da fração adubada. O resíduo em geral é um material macio que pode ser fragmentado adicionalmente para proporcionar fragmentos tendo um tamanho entre 2 e 5 cm. O material macio entrou em uma sequência de processamento pneumática onde o vidro e metais (ferrosos e alumínio) foram removidos e recuperados, proporcionando assim uma realimentação que pode ser convertida em um gás de síntese limpo. As amostras RDF foram então convertidas em gás de síntese como acima descrito, e como explicado em outros detalhes abaixo.

[000110] Diversas amostras de RDF provenientes de cidades canadense foram testadas. As amostras de RDF tinham um teor de umidade de 20-25% em peso. As amostras de RDF foram então expostas ao ar de convecção em uma sala de armazenamento bem ventilada ou em um secador de baixa temperatura vedado para baixar o teor de umidade a entre 10% em peso e 20 % em peso. A RDF foi então formada em pelotas para levar o teor de umidade para baixo de 10% em peso, se desejado.

[000111] As amostras RDF que foram gaseificadas tinham um teor

médio de umidade de 15% em peso. As amostras foram alimentadas para o gaseificador em 25 velocidades de 120 a 165 kg/h. Em uma amostra representativa, a RDF tinha uma composição como segue:

Materiais inertes (obtidos como cinza a 750°C)	18,3% em peso
Carbono	44,3 % em peso
Hidrogênio	6,9% em peso
Oxigênio	28,9 % em peso
Nitrogênio	0,5 % em peso
Enxofre	0,3 % em peso
Cloro	0,8 % em peso

[000112] A gaseificação foi conduzida na seção de leito fluidizado do gaseificador na presença de oxigênio e vapor à uma razão de 21 % em vol. de oxigênio a 79 % em vol. de vapor. Uma emulsão de alcatrão, matérias finas, e água que foi injetada no interior da seção de leito de fluido impediu a temperatura da seção de leito de fluido de exceder a 750°C. Oxigênio e vapor foram também injetados no interior da seção de espaço interior livre do gaseificador para proporcionar temperaturas ligeiramente mais altas na seção de espaço interior livre.

[000113] Os rendimentos de gás de síntese das amostras, após a sequência de purificação de água, foram provenientes de alimentação seca de 0,85 a 0,90Nm³ de gás de síntese seco/kg. Neutralização de uma ampla fração do cloro e uma fração menor do enxofre foi realizada no leito de fluido e nas seções de espaço interior livre do gaseificador por injeção de óxido de cálcio com a alimentação.

[000114] A conversão das amostras RDF para gás de síntese foram realizadas em um período de diversos dias. Uma amostra representativa de gás de síntese seco incluiu os seguintes componentes (em % em vol. a menos que indicado de outro modo)

como mostrado na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

Componente de gás	Após purificação por água (antes dos leitos de CaO e ZnO)	Após reforma catalítica em pressão total de 3 bar, 800°C (usando uma razão de vapor/carbono de 1,3 mol/mol))	Após remoção de CO ₂
N ₂ e Ar	0,81	0,38	0,53
H ₂	11,87	47,09	65,0
CO	20,38	23,16	31
CO ₂	41,07	29,32	2,43
CH ₄	9,94	0,05	0,07
C ₂ s	10,24	0	0
C ₃ s	4,99	0	0
>C ₃	0,71	0	0
NH ₃	0,0600	0,0000	0
H ₂ S e COS	0,0164	0,0000	0
HCl	0,0002	0,000	0
Particulados (mg/Nm ₃)	13	2	< 1

[000115] **Exemplo 3** Uma amostra de RDF foi convertida em gás de síntese como descrito em um Exemplo 2 acima, exceto que a gaseificação do RDF foi efetuada na presença de ar e vapor a uma razão de 75% em vol. a 25 % em vapor. O vapor foi introduzido como água, tanto como umidade acompanhando a alimentação sólida quanto proveniente da emulsão, que também incluiu alcatrões e 10 particulados recuperados dos purificadores, que foram reciclados para o gaseificador. As quantidades de diversos elementos em diferentes materiais envolvidos ou produzidos como resultado da conversão do RDF em gás de síntese foram determinadas. Os resultados são mostrados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3

Elemento	Elemento em material bruto alimentado no reator de gaseificação	Elemento em gás de síntese após a sequência de condicionamento de gás: N como NH ₃ ; Cl como HCl; S como H ₂ S + COS	Elemento em resíduos sólidos provenientes de processo (recuperados em centrifugadores e retirados do leito de fluido (kg/h)	Elemento purificação de água	Elementos encontrados em filtros de Cao e ZnC (K=g/h)
N	0,566	0,0000418	0,057	0,00556	0
Cl	0,871	0	0,557 (em Cac1 ₂)	0,08712 (em NaCl e CaCl ₂)	0
F	0,000001448	0	0,00000130	traço	0
S	0,317	0	0, 142 (em CaS)	0,0173	0
Sb	0,000079646	0,000009271	0,00006372	0,00000048	0,000006181
AS	0,000162926	0,000018860	0,00007332	Traço	0,000044006
Cd	0,000181029	0,000004258	0,00008146	0,00008146	0,000000473
Cr	0,015613714	0,000015397	0,01537951	0,00015614	0,000035927
Hg	0,000056571	0,000015436	0,00000113	0,00000396	0,000036017
Pb	0,013350857	0,000078103	0,01228279	0,00066754	0,000312410
Co	0,000226286	0,000001948	0,00022400	0,00000011	0,000000216
Cu	0,002828571	0,000004964	0,00280752	0,00001344	0,000001241
Mn	0,017876571	0,000005212	0,01780085	0,00004469	0,000003475
Ni	0,004865143	0,000056461	0,00457964	0,00004573	0,000131742
Sn	0,005657143	0,000075578	0,00533627	0,00014143	0,000075578
V	0,000565714	0,000027774	0,00049779	0,00000665	0,000018516
Tl	0,000090514	0,000004073	0,00008146	0,00000226	0,00000453
Total de Inorgânicos	20,69 (como cinza)	0,002 (como particulados)	29,11 (inclui carbono não convertido)	1,54 (inclui carbono não convertido)	0,0416

[000116] Os resultados acima mostram que o gás, antes da reforma catalítica é bastante limpo com Cl ou S e com uma concentração de particulados ($0,002/212.65 = 1,337 \text{ mg/Nm}^3$) que não afeta o desempenho do reformador.

[000117] Exemplo 4 Uma amostra de RDF foi convertida em gás de síntese. A gaseificação da RDF foi efetuada na presença de ar e vapor a uma razão de 75% em vol. de ar e 25% em vol. de vapor. O vapor foi

introduzido como água, tanto como umidade acompanhando a alimentação sólida, quanto proveniente da emulsão, que também incluiu alcatrões e particulados, que foi reciclada ao gaseificador. A RDF tinha um teor de umidade de 10% em peso e foi alimentado no gaseificador de gás a uma velocidade de fluxo de 130kg/h. A gaseificação foi efetuada a 740°C e a uma pressão de 1,5 bar. Após gaseificação e condicionamento de acordo com a metodologia descrita acima, a reforma catalítica foi efetuada na presença de um catalisador de níquel. As quantidades de cloro, enxofre e nitrogênio foram monitoradas em vários estágios do processo de conversão e condicionamento. Os resultados são mostrados na Tabela 4 abaixo.

Componente	Introduzido no gaseificador proveniente da matéria-prima] Kg/h	Recuperado nos resíduos sólidos provenientes de centrifugas e do leito fluidizado Kg/h	Encontrado em água residual Kg/h	Em gás de síntese após purificação Kg/h	Em gás de síntese após leitos de Cao e ZnO Kg/h,
Cl	0,9009	0,8903	0,0101	0,0004	0
S	0,3585	0,3214	0,0163	0,0208	0
N (como equivalente de NH ₃)	0,604	0	0,0009	0,0294	0,0294

[000118] Os resultados acima mostram que todo o cloro e enxofre podem ser removidos antes da reforma catalítica. O nitrogênio, presente como NH₃, entra na etapa de reforma catalítica. Como um resultado da reforma catalítica na presença de um catalisador de níquel, o NH₃ foi convertido em N₂ e H₂. A maioria do nitrogênio de entrada na RDF antes da gaseificação foi na forma de grupos NH₂ que estavam

presentes nos amino ácidos restantes na RDF após a classificação mecânica e bio-secagem e bio-adubagem conduzidos antes da gaseificação. As descrições de todas as patentes e publicações (incluindo pedidos de patente publicados) são aqui incorporados por referência na mesma extensão como se cada patente e publicação fosse específica e individualmente incorporada por referência. Deve ser entendido, entretanto, que o âmbito da presente invenção não deve ser limitado as modalidades específicas descritas acima. A invenção pode ser praticada de outro modo como particularmente descrito e estar ainda dentro do âmbito das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produção e tratamento de gás de síntese, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) gaseificar um material rico em biomassa na presença de (i) pelo menos um agente oxidante selecionado dentre ar, ar enriquecido com oxigênio e oxigênio com ou sem (ii) vapor em um gaseificador, contendo um leito fluidizado e uma seção de espaço interior livre, a uma temperatura que não exceda 750°C no leito fluidizado para produzir um gás de síntese bruto; o referido gás de síntese bruto é sujeito a reforma com vapor na seção de espaço interior livre a uma temperatura de 750°C a 1000°C, sendo que os finos de alcatrão e carbono pirolítico no gás de síntese bruto são convertidos por oxidação controlada em intermediários, e os intermediários são convertidos em CO e H₂ por reforma com vapor, sendo que, antes do resfriamento, o gás de síntese bruto é submetido a reforma térmica a uma temperatura de 900°C a 1200°C por adição de um gás oxidante, convertendo assim os hidrocarbonetos leves presentes no gás de síntese bruto em CO e H₂;

(b) resfriar o referido produto de gás de síntese bruto da etapa (a);

(c) após resfriar, purificar o referido gás de síntese resfriado da etapa (b); e

(d) submeter o referido gás de síntese purificado a pelo menos uma etapa de adsorção para fornecer um gás de síntese limpo.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido material rico em biomassa é gaseificado a uma temperatura que não excede 725°C.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o referido material rico em biomassa é gaseificado a uma temperatura que não excede 700°C.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que o dito material rico em biomassa é gaseificado a uma pressão que não exceda 10 atm.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito material rico em biomassa é gaseificado a uma pressão que não exceda 3 atm.

6. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o referido material rico em biomassa é gaseificado a uma pressão que não excede 1,5 atm.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido resfriamento do referido gás de síntese bruto compreende o contato do referido gás de síntese bruto com água alcalina.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita reforma por vapor é efetuada a uma temperatura entre 750°C e 850°C.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita reforma por vapor é efetuada na presença de um catalisador.

10. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador compreende $\text{NiCr/MgO.La}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita lavagem do referido gás de síntese é efetuada a uma temperatura de entrada de gás de 150°C a 350°C, e uma temperatura de saída de 30°C a 90°C.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita pelo menos uma etapa de adsorção compreende a passagem do referido gás de síntese através de uma coluna de adsorção compactada com pelo menos um material apresentando uma porosidade superior a 40%.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita lavagem do referido gás de síntese compreende:

(i) purificar o referido gás de síntese sob condições alcalinas;
e

(ii) purificar o dito gás de síntese a um pH de 4 a 7.

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita pelo menos uma etapa de adsorção compreende:

(i) passar o dito gás de síntese purificado através de um leito de adsorção reativo compreendendo óxido de cálcio ou óxido de cálcio e óxido de magnésio; e

(ii) passar o dito gás de síntese purificado através de um leito de filtração de óxido de zinco.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido leito fluidizado inclui um ou mais materiais selecionados do grupo que consiste em alumina, olivina, antracita e coque de petróleo dessulfurizado.

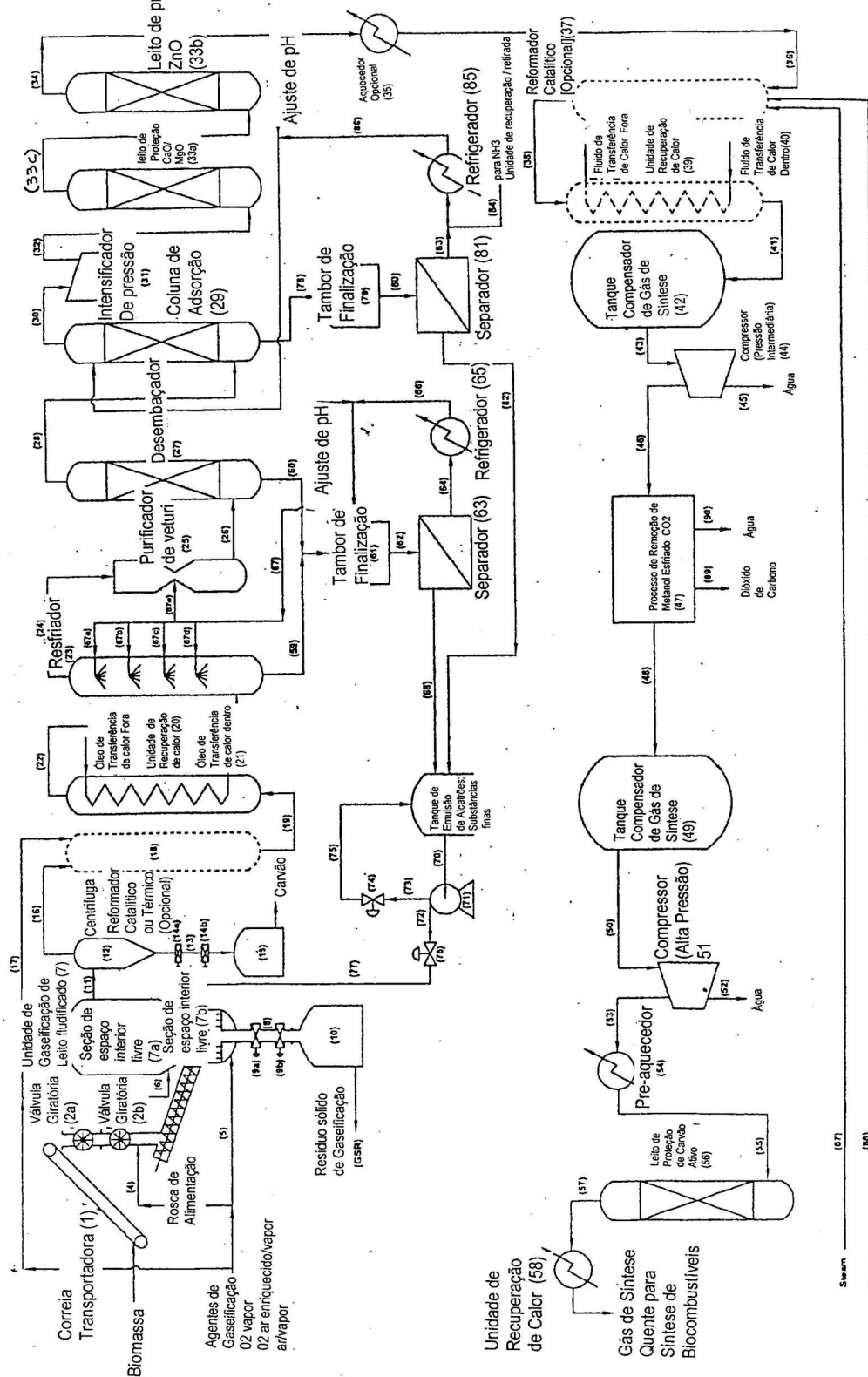


Fig. 1