



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

(21) **PI0617347-0 A2**

(22) Data de Depósito: 13/10/2006
(43) Data da Publicação: 26/07/2011
(RPI 2116)



(51) *Int.Cl.:*
C10J 3/48 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE HIDROCARBONETO A PARTIR DE UM COMBUSTÍVEL CARBONÁCEO SÓLIDO**

(30) Prioridade Unionista: 14/10/2005 EP 05109559.4

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.

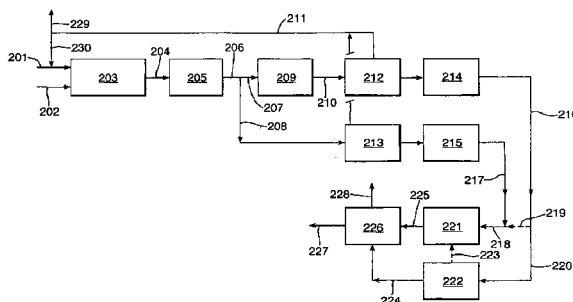
(72) Inventor(es): Jacobus Hendrikus Scheerman, Johannes
Gerardus Maria Schilder, Johannes Margaretha Anna Joan Van
Montfort, Robert Erwin Van den Berg

(74) Procurador(es): MOMSEN LEONARDOS & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006067378 de 13/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/042564 de 19/04/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE HIDROCARBONETO A PARTIR DE UM COMBUSTÍVEL CARBONÁCEO SÓLIDO Processo para a preparação de um produto de hidrocarboneto a partir de um combustível carbonáceo sólido (8), o processo pelo menos compreendendo as etapas de: (a) fornecer um combustível carbonáceo sólido (8) e uma corrente contendo oxigênio (9) a um queimador de um reator de gaseificação (10), em que um gás de transporte contendo CO₂ (30, 32) é utilizado para o transporte do combustível carbonáceo sólido (8) para o queimador em que a relação de peso de CO₂ para o combustível carbonáceo na etapa (a) é menor do que 0,5 em base seca; (b) parcialmente oxidar o combustível carbonáceo no reator de gaseificação, desse modo obtendo uma corrente gasosa pelo menos compreendendo CO, CO₂ e H₂ (11), (c) remover a corrente gasosa obtida na etapa (b) do reator de gaseificação; (d) opcionalmente converter por deslocamento (16) pelo menos parte da corrente gasosa obtida na etapa (c), desse modo obtendo uma corrente esgotada de CO, (e) submeter a corrente gasosa da etapa (c) e/ou a corrente esgotada de CO opcional da etapa (d) a uma reação Fischer-Tropsch para obter um produto de hidrocarboneto (24).



“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE
HIDROCARBONETO A PARTIR DE UM COMBUSTÍVEL
CARBONÁCEO SÓLIDO”

A presente invenção diz respeito às melhorias relativas à
5 utilização de carvão e outras cargas de alimentação hidrocarbonáceas pesadas
nos processos Fischer-Tropsch.

O processo Fischer-Tropsch pode ser usado para a conversão
de cargas de alimentação hidrocarbonáceas em hidrocarbonetos líquidos e/ou
sólidos. A carga de alimentação (por exemplo, gás natural, gás associado,
10 metano em leito de carvão, biomassa, resíduos pesados de óleo, carvão) é
convertida em uma primeira etapa em uma mistura de hidrogênio e monóxido
de carbono (essa mistura é muitas vezes referida como gás de síntese ou
syngas). O gás de síntese é depois alimentado em um reator onde é convertido
por um catalisador adequado em temperatura e pressão elevadas em
15 compostos parafínicos variando de metano para moléculas de peso molecular
elevado compreendendo até 200 átomos de carbono, ou, sob circunstâncias
particulares, ainda mais. Exemplos do processo Fischer-Tropsch são descritos
nas, por exemplo, WO-A-02/02489, WO-A-01/76736, WO-A-02/07882, EP-
A-510771 e EP-A-450861.

20 Numerosos tipos de sistemas de reator foram desenvolvidos
para a realização da reação Fischer-Tropsch. Por exemplo, os sistemas de
reator Fischer-Tropsch incluem reatores de leito fixo, especialmente reatores
de leito fixo multi-tubulares, reatores de leito fluidificado, tais como reatores
de leito fluidificado arrastados e reatores de leito fluidificado fixo, e reatores
25 de leito de pasta fluida tais como colunas de bolha de pasta fluida trifásicos e
reatores de leito submetido a ebulição.

Como mencionado acima, “carvão” e resíduos de óleo pesados
são exemplos de cargas de alimentação para o processo Fischer-Tropsch. No
entanto, existem muitos combustíveis fósseis sólidos que podem ser utilizados

como cargas de alimentação para o processo, incluindo os combustíveis sólidos tais como antracita, lignita, carvão betuminoso, carvão sub-betuminoso, a lignita, coque de petróleo, turfa e similares. Todos tais tipos de combustíveis possuem diferentes níveis de 'qualidade', que é a proporção de hidrogênio e carbono e, assim como as substâncias consideradas como 'impurezas', geralmente enxofre e compostos com base de enxofre, compostos contendo nitrogênio, cinza, metais pesados etc.

A gaseificação de combustíveis carbonáceos sólidos tais como carvão é bem conhecida, e geralmente envolve moagem ou de outra maneira trituração do combustível em um tamanho ou faixa de tamanho preferida, seguido pela reação do combustível com oxigênio em um gaseificador. Isto cria a mistura de hidrogênio e monóxido de carbono referida como syngas ou gás de síntese. Em muitos processos conhecidos, N_2 é usado como um gás de transporte para transportar o carvão para o queimador do reator de gaseificação. Um problema da utilização da N_2 como um gás de transporte é que o N_2 , embora relativamente inerte, pode levar à redução indesejável da eficiência dos catalisadores a jusante. Além disso, a presença de nitrogênio exigirá mais volume de reator para efetuar a síntese Fischer-Tropsch na mesma capacidade de produção, especialmente quando um reciclo de gás de síntese sobre o reator Fischer-Tropsch for usado.

A US-A-3976442 descreve um processo em que um combustível carbonáceo sólido é transportado em um gás rico em CO_2 para um queimador de um reator de gaseificação pressurizado que opera ao redor de 50 bar. De acordo com os exemplos desta publicação um fluxo de carvão e dióxido de carbono em uma relação de peso de CO_2 para carvão de cerca de 1,0 é fornecido na passagem anular do queimador anular em uma velocidade de 150 ft/s (45,72 m/s). O oxigênio é passado através da passagem central do queimador em uma temperatura de 300°F (149°C) e uma velocidade de 250 ft/s (76,2 m/s). A US-A-3976442 assim fornece um processo em que a

oxidação parcial é executada em um reator pressurizado e em que a utilização de nitrogênio como gás de transporte é evitada. No entanto, a utilização de dióxido de carbono no gás de transporte nunca foi praticada ou seriamente considerada no intermédio de 30 anos. Isto foi provavelmente devido ao baixa eficiência de carbono do processo como divulgado por esta publicação. A baixa eficiência do carvão para o gás de síntese no final das contas executará a eficiência do processo total partindo do carvão até os produtos como obtidos do processo Fischer-Tropsch.

É um objeto da presente invenção fornecer um processo tendo uma eficiência mais elevada.

Um ou mais dos objetos acima ou outros são alcançados pela presente invenção por fornecer um processo para a preparação de um produto de hidrocarboneto a partir de um combustível carbonáceo sólido, o processo pelo menos compreendendo as etapas de:

(a) fornecer um combustível carbonáceo sólido e uma corrente contendo oxigênio a um queimador de um reator de gaseificação, em que um gás de transporte contendo CO_2 é utilizado para o transporte do combustível carbonáceo sólido para o queimador em que a relação de peso de CO_2 para o combustível carbonáceo na etapa (a) é menor do que 0,5 em base seca;

(b) parcialmente oxidar o combustível carbonáceo no reator de gaseificação, desse modo obtendo uma corrente gasosa pelo menos compreendendo CO , CO_2 e H_2 ;

(c) remover a corrente gasosa obtida na etapa (b) do reator de gaseificação;

(d) opcionalmente converter por deslocamento pelo menos parte da corrente gasosa obtida na etapa (c), desse modo obtendo uma corrente esgotada de CO ,

(e) submeter a corrente gasosa da etapa (c) e/ou a corrente esgotada de CO opcional da etapa (d) à uma reação Fischer-Tropsch para

obter um produto de hidrocarboneto.

Observou-se que mediante o uso da relação de peso relativamente baixa de CO_2 para o combustível carbonáceo na etapa (a) menos oxigênio é consumido durante o processo e uma maior seletividade ao monóxido de carbono e hidrogênio é alcançada quando comparado com o processo da US-A-3976442. Isto aumenta a eficiência total do processo de acordo com a presente invenção significativamente. Além disso, não utilizando nitrogênio como a gás carreador um volume mais baixo de gás inerte é fornecido à etapa Fischer-Tropsch (e), que é vantajoso porque os reatores de menor volume podem então ser aplicados. Uma outra vantagem é que o teor de CO_2 na corrente gasosa é mais baixo do que na US-A-3976442. Isto é vantajoso pelas mesmas razões como para o nitrogênio. Além disso, é vantajoso em uma forma de realização preferida da invenção em que o dióxido de carbono é separado da corrente gasosa antes da etapa de execução (e). Nesta forma de realização menos dióxido de carbono deve ser removido da corrente gasosa.

O termo combustível carbonáceo sólido pode ser qualquer combustível carbonáceo na forma sólida. Exemplos de combustíveis carbonáceos sólidos são carvão, lignita, carvão betuminoso, coque de carvão, coque de petróleo, fuligem, biomassa e sólidos particulados derivados de xisto oleaginoso, areias alcatroadas e breu. O carvão é particularmente preferido, e pode ser de qualquer tipo, incluindo lignita, sub-betuminoso, betuminoso e antracita.

A corrente contendo CO_2 fornecida na etapa (a) pode ser qualquer corrente contendo CO_2 adequada. De preferência a corrente contém pelo menos 80%, preferivelmente pelo menos 95% de CO_2 . Além disso, a corrente contendo CO_2 é preferivelmente obtida a partir de uma etapa de processamento a jusante como será debatido abaixo.

Como a pessoa versada na técnica está familiarizada com as

condições adequadas para parcialmente oxidar um combustível carbonáceo desse modo obtendo gás de síntese, estas condições aqui ainda não são debatidas.

Preferivelmente, a corrente contendo CO_2 suprida na etapa (a) é fornecida em uma velocidade menor do que 20 m/s, de preferência de 5 a 15 m/s, mais preferivelmente de 7 a 12 m/s. Além disso, é preferível que o CO_2 e o combustível carbonáceo sejam fornecidos como uma única corrente, de preferência em uma densidade de 300 a 600 kg/m^3 , preferivelmente de 350 a 500 kg/m^3 , mais preferivelmente de 375 a 475 kg/m^3 .

De acordo com uma forma de realização preferida do processo da presente invenção, a relação de peso de CO_2 para o combustível carbonáceo na etapa (a) está na faixa de 0,12 a 0,49, preferivelmente abaixo de 0,40, mais preferivelmente abaixo de 0,30, ainda mais preferivelmente abaixo de 0,20 e o mais preferível entre 0,12 a 0,20 em uma base seca.

De acordo com o processo da invenção a corrente gasosa obtida na etapa (c) especialmente compreenderá de 1 a 10% em mol de CO_2 , de preferência de 4,5 a 7,5% em mol de CO_2 em uma base seca.

Da mesma forma, é preferível que a corrente gasosa como obtida na etapa (c) seja ainda processada. De preferência a corrente gasosa como obtida na etapa (c) é submetida a uma lavagem úmida opcionalmente precedida por uma remoção de sólidos secos.

Na etapa (d) opcional, a corrente gasosa, obtida na etapa (c), é convertida por deslocamento transformando o CO pelo menos parcialmente em CO_2 , dessa forma obtendo-se uma corrente exaurida de CO. A reação de deslocamento é especialmente preferida quando na etapa (e) um catalisador com base em cobalto for utilizado. Quando se usa um tal catalisador um aumento na relação molar de hidrogênio para CO é desejado. Isto ocorre porque a relação de H_2/CO no syngas formado por gaseificação da maioria dos tipos de combustíveis carbonáceos aqui definidos é geralmente cerca de

ou menor do que 1, e é comumente cerca de 0,3 a 0,6 para o syngas derivado de carvão, e 0,5 a 0,9 syngas derivado de resíduos pesados. É possível utilizar uma tal relação de H_2/CO em um processo Fischer-Tropsch que utiliza um catalisador Fischer-Tropsch com base em ferro, embora os processos com base em ferro são conhecidos os quais operam com relações de H_2/CO mais elevadas. Para ditos processos com base em ferro a etapa (d) pode, portanto, ser omitida.

Se a etapa (d) for executada é preferível chegar a uma relação de H_2/CO da corrente exaurida de CO de entre 1,4 e 1,95, preferivelmente maior do que 1,5, mais preferivelmente na faixa de 1,6 a 1,9, e mais ainda preferivelmente na faixa de 1,6 a 1,8.

A reação de conversão por deslocamento com água como executada na etapa (d) é bem conhecida na técnica. Geralmente, a água, geralmente sob a forma de vapor, é misturada com a corrente gasosa para formar o dióxido de carbono e hidrogênio. O catalisador utilizado pode ser qualquer um dos catalisadores conhecidos para uma tal reação, incluindo ferro, cromo, cobre e zinco. O óxido de cobre e zinco é um catalisador de deslocamento conhecido. Uma fonte muito adequada para a água requerida na reação de deslocamento é a água do produto produzida na reação Fischer-Tropsch. Preferivelmente esta é a fonte principal, por exemplo, pelo menos 80% é derivada do processo Fischer-Tropsch, preferivelmente pelo menos 90%, mais preferivelmente 100%. Assim, a necessidade de uma fonte de água externa é minimizada.

A reação de conversão de deslocamento com água catalítica da etapa (d) fornece um hidrogênio enriquecido, muitas vezes altamente enriquecido, syngas, possivelmente tendo um relação de H_2/CO acima 3, mais adequadamente acima de 5, preferivelmente acima de 7, mais preferivelmente acima de 15, possivelmente 20 ou mesmo acima.

De modo a alcançar a relação desejada de H_2/CO para executar

a etapa (e) é preferível realizar a etapa (d) apenas em parte da corrente gasosa obtida na etapa (b). Nesta forma de realização preferida a corrente gasosa da etapa (b) é dividida em pelo menos duas sub-correntes, uma das quais passa pela etapa (d) para obter uma primeira corrente exaurida de CO. Esta primeira
5 corrente exaurida de CO é combinada com a segunda sub-corrente para formar uma segunda corrente exaurida de CO.

Se desejável ou necessário, uma ou mais das sub-correntes que não são submetidas à etapa (d) poderiam ser utilizadas para outras partes do processo em vez de serem combinadas com as sub-corrente(s) convertida(s).

10 De preferência parte de tais sub-correntes é para a geração de vapor ou força.

O hidrogênio é preferivelmente preparado da parte de uma corrente exaurida de CO, mais preferivelmente da primeira corrente exaurida de CO. O hidrogênio é preferivelmente preparado em uma unidade de Adsorção por Oscilação de Pressão (PSA), uma unidade de separação de
15 membrana ou combinações destes. O hidrogênio fabricado desta forma pode depois ser utilizado como a fonte de hidrogênio no hidrocraqueamento dos produtos de hidrocarboneto como produzidos na etapa (e). Esta disposição reduz ou mesmo elimina a necessidade de uma fonte separada de hidrogênio, por exemplo, de um fornecimento externo, o que é de outra maneira
20 comumente utilizado onde disponível.

A divisão da corrente gasosa da etapa (b) nas sub-correntes pode ser de tal modo como para criar qualquer relação de H_2/CO desejada seguinte à sua recombinação. Qualquer grau ou quantidade de divisão é possível. Onde a corrente gasosa da etapa (b) for dividida em duas sub-
25 correntes, a divisão nas sub-correntes pode ser no intervalo de 80:20 a 20:80, em volume, de preferência de 70:30 a 30:70 em volume, dependendo da relação de H_2/CO final desejada. Simples análise das relações de H_2/CO na segunda corrente exaurida de CO e conhecimento da relação desejada permite fácil cálculo da divisão. No caso de que um corrente está para ser utilizada

como alimento para, por exemplo, um segundo estágio de um processo Fischer-Tropsch na etapa (e), esta corrente geralmente será estar entre 10 e 50%, de preferência entre 20 e 35% da primeira corrente exaurida de CO.

A simples capacidade de alterar o grau de divisão nas sub-correntes também fornece um simples, mas eficaz, meio de acomodar a variação na relação de H_2/CO na corrente gasosa como obtida na etapa (b) em que as variações são principalmente devido à variação na qualidade da carga de alimentação. Com qualidade da carga de alimentação aqui significa especialmente o teor de hidrogênio e carbono do combustível original, por exemplo, o 'grau' de carvão. Certas qualidades de carvão geralmente tendo um teor de carbono mais elevado, após a gaseificação do carvão, fornecerão uma maior produção de monóxido de carbono, e assim uma relação de H_2/CO mais baixa. No entanto, usando outras qualidades de carvão significa remover mais contaminantes ou partes indesejadas do carvão, tais como cinzas e enxofre e compostos com à de enxofre. A capacidade de mudar o grau de divisão da corrente de syngas derivada de combustível nas sub-correntes permite o processo utilizar uma variedade de cargas de alimentação de combustível, geralmente carvão 'em estado natural', sem qualquer re-plenejamento significativo do processo ou equipamento para acomodar a variação esperada ou inesperada em tais carvões.

Preferivelmente o processo ainda compreende a etapa de submeter a corrente exaurida de CO como obtida na etapa (d) a um sistema de recuperação de CO_2 , assim obtendo uma corrente rica em CO_2 e uma corrente pobre em CO_2 e em que a corrente pobre em CO_2 é utilizada na etapa (e). A corrente rica em CO_2 é de preferência parcialmente usada como o gás de transporte contendo CO_2 na etapa (a).

O sistema de recuperação de CO_2 é preferivelmente um sistema de remoção de dióxido de carbono/sulfeto de hidrogênio combinado, preferivelmente em que o sistema de remoção utilize um processo solvente

físico. A recuperação de CO₂ pode ser executada na corrente gasosa obtida na etapa (b), nas sub-correntes como obtidas a partir da corrente gasosa da etapa (b) ou na segunda corrente exaurida de CO combinada. Preferivelmente a recuperação de CO₂ é realizada após executar a etapa (d). Mais
5 preferivelmente a recuperação de CO₂ da sub-corrente, em que a corrente não está sendo submetida à etapa (d), é realizada separadamente da recuperação de CO₂ a partir da primeira corrente exaurida de CO antes de ditas correntes serem combinadas.

O sistema de remoção da recuperação de CO₂ pode envolver
10 uma ou mais unidades de remoção. De preferência, pelo menos uma tal unidade está localizada a jusante da etapa (e), em que o CO₂ é removido do gás extraído como separado do produto de hidrocarboneto como obtido na etapa (e).

É preferível remover pelo menos 80% em vol, de preferência
15 pelo menos 90% em vol, mais preferivelmente pelo menos 95% em vol e no máximo 99,5% em vol, do dióxido de carbono presente na corrente exaurida de CO. Isso evita o acúmulo de inertes no processo Fischer-Tropsch da etapa (e). O CO₂ é preferivelmente utilizado na etapa (a). Excesso de CO₂ é preferivelmente armazenado em reservatórios subterrâneos ou mais
20 preferivelmente utilizado para recuperação intensificada de óleo ou gás ou recuperação intensificada de metano em leito de carvão.

Em uma escala industrial existem essencialmente duas categorias de solventes absorventes, dependendo do mecanismo para absorver os componentes ácidos: solventes químicos e solventes físicos. Cada solvente
25 possui suas próprias vantagens e desvantagens quanto aos aspectos como carga, cinéticos, capacidade de regeneração, seletividade, estabilidade, capacidade de corrosão, requisitos de calor/esfriamento etc.

Os solventes químicos que provaram ser úteis industrialmente são alcanolaminas derivadas de aminas primárias, secundárias e/ou terciárias.

As aminas mais freqüentemente usadas são derivadas de etanolamina, especialmente monoetanol amina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), diisopropanolamina (DIPA) e metildietanolamina (MDEA).

5 Os solventes físicos que provaram ser adequados industrialmente são ciclo-tetrametilenossulfona e seus derivados, amidas de ácido alifático, N-metilpirrolidona, pirrolidonas N-alquiladas e as piperidonas correspondentes, metanol, etanol e misturas de dialquiléteres de polietileno glicol.

10 Um processo comercial bem conhecido utiliza uma mistura aquosa de um solvente químico, especialmente DIPA e/ou MDEA, e um solvente físico, especialmente ciclotetrametileno-sulfona. Tais sistemas mostram boa capacidade de absorção e boa seletividade contra custos moderados de investimento e custos operacionais. Eles desempenham muito bem em altas pressões, especialmente entre 20 e 90 bar abs.

O processo de absorção física é preferível e é bem conhecido ao homem versado na técnica. Referência pode ser feita a, por exemplo, Perry, Chemical Engineerings' Handbook, Chapter 14, Gas Absorption. O absorvente líquido no processo de absorção física é adequadamente metanol, 20 etanol, acetona, éter dimetílico, éter metil i-propílico, polietileno glicol ou xileno, de preferência metanol. Este processo se baseia em dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio sendo altamente solúveis sob pressão no metanol e, em seguida, sendo prontamente liberável da solução quando a pressão for reduzida como ainda debatido abaixo. Este sistema de alta pressão 25 é preferível devido a sua eficácia, embora outros sistemas de remoção tais como usando aminas sejam conhecidos. O processo de absorção física é devidamente realizado em baixas temperaturas, de preferência entre -60°C e 0°C, preferencialmente entre -30 e -10°C.

O processo de absorção física é realizado mediante o contato

da corrente de produtos leves em um fluxo ascendente contra-corrente com o absorvente líquido. O processo de absorção é preferivelmente realizado em um modo contínuo, no qual o absorvente líquido é regenerado. Este processo de regeneração é bem conhecido ao homem versado na técnica. O absorvente
5 líquido carregado é adequadamente regenerado pela liberação de pressão (por exemplo, uma operação cintilante) e/ou aumento de temperatura (por exemplo, um processo de destilação). A regeneração é adequadamente realizada em duas ou mais etapas, de preferência de 3 a 10 etapas, especialmente uma combinação de uma ou mais etapas cintilantes e uma
10 etapa de destilação.

A regeneração de solvente a partir do processo também é conhecida na técnica. Preferivelmente, a presente invenção envolve uma torre de regeneração de solvente integrada. Outras condições de processo são, por exemplo, descritas nas DE-A-2610982 e DE-A-4336790.

15 Preferivelmente tanto a corrente gasosa quanto a corrente exaurida de CO é submetida a um ou mais outros sistemas de remoção antes de usar dita corrente na etapa (e). Estes sistemas de remoção podem ser unidades de conservação ou lavagem, como auxílio ou suporte para o sistema de remoção de CO₂/H₂S, ou para ajudar na redução e/ou remoção de outros
20 contaminantes tais como HCN, NH₃, COS e H₂S, metais, carbonilas, hidretos ou outros contaminantes vestigiais.

A etapa (e) compreende a síntese Fischer-Tropsch bem conhecida. A síntese Fischer-Tropsch é bem conhecida para aqueles versados na técnica e envolve a síntese de hidrocarbonetos de uma mistura gasosa de
25 hidrogênio e monóxido de carbono, mediante o contato desta mistura em condições de reação com um catalisador Fischer-Tropsch.

Os produtos da síntese Fischer-Tropsch podem variar de metano para ceras parafínicas pesadas. Preferivelmente, a produção de metano é minimizada e uma parte substancial dos hidrocarbonetos produzidos

têm um comprimento de cadeia de carbono de pelo menos 5 átomos de carbono. De preferência, a quantidade de hidrocarbonetos C_{5+} é pelo menos 60% em peso do produto total, mais preferivelmente, pelo menos 70% em peso, ainda mais preferivelmente, pelo menos 80% em peso, o mais preferível
5 pelo menos 85% em peso. Os produtos de reação que são de fase líquida sob condições reação podem ser produtos de fase gasosa fisicamente separados tais como hidrocarbonetos leves e a água pode ser removida utilizando meios adequados conhecidos da pessoa versada na técnica.

Os catalisadores Fischer-Tropsch são conhecidos na técnica, e
10 tipicamente incluem um componente de metal do Grupo VIII, preferivelmente cobalto, ferro e/ou rutênio, mais preferivelmente ferro e cobalto. A síntese Fischer-Tropsch pode ser realizada em uma reator multi-tubular, um regime de fase de pasta fluida ou um regime de leito em ebulição, em que as partículas catalisadoras são mantidas em suspensão por uma velocidade de
15 gás e/ou líquido superficial ascendente.

Em uma forma de realização preferida da invenção a etapa (e) é executada por uma reação de síntese Fischer-Tropsch catalisada por ferro. Mais preferivelmente a reação é executada em um reator de fase de pasta fluida ou em um regime de leito em ebulição. A síntese Fischer-Tropsch com
20 base em ferro é vantajosa porque um etapa (d) pode ser omitida ou poderá ser aplicada apenas para uma pequena corrente lateral para se preparar o hidrogênio. Exemplos de catalisadores com base em ferro e processos são o processo Sasol comercial como operado na África do Sul e aqueles descritos em, por exemplo, US-A-20050203194, US-A-20050196332, US-B-6976362,
25 US-B-6933324 e EP-A-1509323. Em um caso o catalisador com base em cobalto é usado para produzir um produto de cera Fischer-Tropsch muito pesado que foi observado ser desejável para utilizar em um reator multi-tubular.

Tipicamente, os catalisadores compreendem um carreador de

catalisador. O carreador de catalisador é preferivelmente poroso, tal como um óxido refratário inorgânico poroso, mais preferivelmente alumina, sílica, titânia, zircônia ou suas misturas.

A quantidade ideal de metal cataliticamente ativo presente no carreador depende, inter alia, do metal cataliticamente ativo específico. Tipicamente, a quantidade de cobalto presente no catalisador pode variar de 1 a 100 partes em peso por 100 partes em peso de material carreador, preferivelmente de 10 a 50 partes em peso por 100 partes em peso do material carreador.

O metal cataliticamente ativo pode estar presente no catalisador juntamente com um ou mais promotores ou co-catalisadores de metal. Os promotores podem estar presentes como metais ou como o óxido metálico, dependendo do promotor particular envolvido. Os promotores adequados incluem óxidos de metais dos Grupos IIA, IIIB, IVB, VB, VIB e/ou VIIB da Tabela Periódica, óxidos dos lantanídeos e/ou dos actinídeos. Preferivelmente, o catalisador compreende pelo menos um de um elemento no grupo IVB, VB e/ou VIIB da Tabela Periódica, em particular titânio, zircônio, manganês e/ou vanádio. Como uma alternativa ou além do promotor de óxido metálico, o catalisador pode compreender um promotor de metal selecionado dos Grupos VIIB e/ou VIII da Tabela Periódica. Os promotores de metal preferidos incluem rênio, platina e paládio.

Referência aos “grupos” e à “Tabela Periódica” como aqui usados referem-se à “forma anterior IUPAC” da Tabela Periódica tal como aquela descrita na 68ª edição do Handbook of Chemistry and Physics (CPC Press).

Um catalisador mais adequado compreende cobalto como o metal cataliticamente ativo e zircônio como um promotor. Um outro catalisador mais adequado compreende cobalto como o metal cataliticamente ativo e manganês e/ou vanádio como um promotor.

O promotor, se presente no catalisador, está tipicamente presente em uma quantidade de 0,1 a 60 de partes em peso por 100 partes em peso de material carreador. Será, no entanto, observado que a quantidade ideal do promotor pode variar para os respectivos elementos que atuam como
5 promotor. Se o catalisador compreende cobalto como o metal cataliticamente ativo e manganês e/ou vanádio como promotor, a relação atômica de cobalto : (manganês + vanádio) é vantajosamente pelo menos 12:1.

A síntese Fischer-Tropsch é preferivelmente realizado a uma temperatura na faixa de 125 a 350°C, mais preferivelmente de 175 a 275°C, o
10 mais preferível de 200 a 260°C. A pressão de preferência varia de 5 a 150 bar abs., mais preferivelmente de 5 a 80 bar abs.

A etapa (e) pode ser um processo de único estágio ou múltiplos estágios, cada estágio tendo um ou mais reatores. Em um processo de múltiplos estágios, a sub-corrente de conversão enriquecida com
15 hidrogênio pode ser combinada com syngas antes de um ou mais dos estágios, direta ou indiretamente. Diferentes tipos de catalisador podem ser utilizados em diferentes estágios. Por exemplo, o primeiro estágio pode ser executado com um catalisador com base em cobalto e o segundo estágio com um catalisador com base em ferro. Desta maneira o uso é feito no segundo estágio
20 do gás de síntese não-convertido do primeiro estágio tendo uma relação de H_2/CO mais baixa.

A Figura 1 é um diagrama de fluxo que ilustra principalmente a parte de gaseificação do processo de acordo com a invenção.

A Figura 2 é um diagrama de fluxo de uma primeira
25 disposição para o método da presente invenção, e

A Figura 3 é um diagrama de fluxo de uma segunda disposição do método da presente invenção.

A Figura 1 mostra esquematicamente um esquema de bloco do processo de acordo com a presente invenção. Por simplicidade, as válvulas e

outros aspectos auxiliares não são mostrados. O sistema compreende: um sistema de fornecimento de combustível carbonáceo (F), um sistema de gaseificação (G) em que um processo gaseificação ocorre para produzir uma corrente gasosa de um gás de síntese contendo produto intermédio; e um sistema a jusante (D). Uma via de processo se estende através do sistema de fornecimento de combustível F e o sistema à jusante D através do sistema de gaseificação G.

Na forma de realização descrita o sistema de fornecimento de combustível F compreende um depósito ecluso 2 e um depósito alimentador do mecanismo alimentador 6. O sistema de gaseificação G compreende um reator gaseificação 10. O sistema de fornecimento de combustível é organizado para passar o combustível carbonáceo ao longo da via do processo para dentro do reator de gaseificação 10. O sistema a jusante D compreende uma unidade de remoção de sólidos secos opcional 12, um purificador úmido opcional 16, um reator da conversão por deslocamento opcional 18, um sistema de recuperação de CO₂ 22, e um reator de síntese Fischer-Tropsch 24. Os detalhes preferidos destes aspectos serão fornecidos em seguida.

O depósito ecluso 2 é fornecido para canalizar o combustível carbonáceo sólido seco, de preferência na forma de particulados finos de carvão, a partir de uma primeira pressão sob a qual o combustível é armazenado, para uma segunda pressão onde a pressão é mais elevada do que na primeira pressão. Geralmente a primeira pressão é a pressão natural de cerca de 1 atmosfera, enquanto a segunda pressão excederá a pressão sob a qual o processo gaseificação ocorre.

Em um processo de gaseificação, a pressão pode ser mais elevada do que 10 atmosferas. Em um processo de gaseificação na forma de um processo de combustão parcial, a pressão pode estar entre 10 e 90 atmosferas, de preferência entre 10 e mais elevado do que 70 atmosferas, mais preferivelmente 30 e 60 atmosferas.

O termo particulados finos destina-se a incluir pelo menos os particulados pulverizados tendo uma distribuição de tamanho de partícula de modo que pelo menos cerca de 90% em peso do material seja menor do que 90 μm e o teor de umidade está tipicamente entre 2 e 12% em peso, e
5 preferivelmente menor do que cerca de 8%, mais preferivelmente menor do que 5%, em peso.

O depósito ecluso 2 descarrega dentro do depósito do mecanismo alimentador 6 através de uma abertura de descarga 4, para garantir uma taxa de alimentação contínua de combustível para o reator de
10 gaseificação 10. A abertura de descarga 4 é preferivelmente fornecida em um cone de descarga, que no presente caso é fornecido com um sistema de aeração 7 para arejar o conteúdo de sólido seco do depósito ecluso 2.

O depósito do mecanismo alimentador 6 é disposto para descarregar o combustível através da linha transportadora 8 para um ou mais
15 queimadores fornecidos no reator de gaseificação 10. Tipicamente, o reator de gaseificação 10 terá queimadores em posições diametralmente opostas, mas isso não é uma exigência da presente invenção. A linha 9 se conecta a um ou mais queimadores para um fornecimento de uma corrente contendo oxigênio (por exemplo, O_2 ou ar substancialmente puro). O queimador é
20 preferivelmente um queimador co-anular com uma passagem para um gás contendo oxigênio e uma passagem para o combustível e o gás de transporte. O gás contendo oxigênio preferivelmente compreende pelo menos 90% em volume de oxigênio. Nitrogênio, dióxido de carbono e argônio sendo admissíveis como impurezas. O oxigênio substancialmente puro é preferível,
25 tal como preparado por uma unidade de separação de ar (ASU). Vapor pode estar presente no gás contendo oxigênio quando passa pela passagem do queimador. A relação entre oxigênio e vapor é preferivelmente de 0 a 0,3 partes em volume de vapor por parte em volume de oxigênio. Uma mistura do combustível e oxigênio da corrente contendo oxigênio é depois reagida em

uma zona de reação no reator de gaseificação 10.

A reação entre o combustível carbonáceo e o fluido contendo oxigênio ocorre no reator gaseificação 10, produzindo uma corrente gasosa de gás de síntese contendo pelo menos CO, CO₂ e H₂. A geração de gás de síntese ocorre mediante a combustão parcial do combustível carbonáceo em uma temperatura relativamente elevada em alguma parte entre 1000°C a 2000°C e com uma pressão em uma faixa de cerca de 1 a 70 bar. Escórias e outros sólidos fundidos podem ser descarregados do reator de gaseificação através da linha 5, após o que ele pode ser ainda processado para eliminação.

O depósito do mecanismo alimentador 6 preferivelmente possui múltiplas saídas de descarga do depósito do mecanismo alimentador, cada saída estando em comunicação com pelo menos um queimador associado com o reator. Tipicamente, a pressão dentro do depósito do mecanismo alimentador 6 excede a pressão dentro do reator 9, a fim de facilitar a injeção de carvão em pó no reator.

A corrente gasosa de gás de síntese deixa o reator de gaseificação 10 através da linha 11 no topo, onde é esfriada. O esfriamento pode ser executado pelo contato direto do gás quente com água em uma assim chamada extinção com água. Alternativamente um refrigerador de syngas (não mostrado) pode ser fornecido a jusante do reator de gaseificação 10 para ter um pouco ou mais do calor recuperado para a geração de, por exemplo, vapor em alta pressão. Eventualmente, o gás de síntese entra no sistema a jusante D em uma seção da trajetória a jusante da via do processo, em que a unidade de remoção de sólidos secos 12 é opcionalmente disposta.

A unidade de remoção de sólidos secos 12 pode ser de qualquer tipo, incluindo o tipo ciclone. Na forma de realização da Fig. 1, que é fornecida na forma de uma unidade de filtro de vela cerâmica preferida como por exemplo descrito na EP-A-551951. A linha 13 está em comunicação de fluido com a unidade de filtro de vela cerâmica para fornecer

um pulso de pressão do gás de refluxo em intervalos de tempo de modo a soprar o material sólido seco que tem se acumulado sobre as velas cerâmicas para longe das velas cerâmicas. O material sólido seco é descarregado da unidade de remoção de sólidos secos através da linha 14 de onde é ainda
5 processado antes da eliminação.

Adequadamente, o gás de refluxo para o pulso de pressão do gás de refluxo é pré-aquecido em uma temperatura entre 200°C e 260°C, de preferência ao redor de 225°C, ou qualquer temperatura perto da temperatura prevalecente no interior da unidade de remoção de sólidos secos 12. O gás de
10 refluxo é preferivelmente tamponado para atenuar os efeitos da pressão fornecida quando o sistema de refluxo for ativado.

A corrente gasosa filtrada 15, agora substancialmente livre de sólidos secos, progride ao longo da seção do caminho a jusante da via do processo através do sistema a jusante, e é alimentada, opcionalmente através
15 do purificador úmido 16 e reator de conversão por deslocamento opcional 18, para o sistema de recuperação de CO₂ 22. O sistema de recuperação de CO₂ 22 funciona mediante a divisão da corrente gasosa em uma corrente rica em CO₂ e um corrente pobre em CO₂ (mas rico em CO e H₂). O sistema de recuperação de CO₂ possui uma saída 21 para descarregar a corrente rica em
20 CO₂ e uma saída 23 para descarregar a corrente pobre em CO₂ na via do processo. A saída 23 está em comunicação com o reator de síntese Fischer-Tropsch 24, onde a corrente rica de CO e H₂ (mas pobre em CO₂) descarregada pode ser submetida à reação Fischer-Tropsch.

Uma realimentação da linha 27 é fornecida para levar um gás
25 de realimentação do sistema a jusante D para as entradas de realimentação que fornecem acesso a um ou mais de outros pontos na via do processo que se situam a montante da saída 21, adequadamente através de uma ou mais linhas de ramificação 7, 29, 30, 31, 32 cada uma estando em comunicação com a linha 27.

As linhas de refluxo podem ser fornecidas na saída do gaseificador e na entrada do refrigerador de syngas opcional. Tais linhas de refluxo, embora presentemente não mostradas na Fig. 1, devem servir para o fornecimento de gás de refluxo para limpeza dos depósitos locais. A linha 27
5 está em comunicação com saída 21, para conseguir que o gás de realimentação contenha o CO_2 da corrente rica em CO_2 . O excesso de gás rico em CO_2 pode ser removido do ciclo através da linha 26.

Um compressor 28 pode opcionalmente ser fornecido na linha 27 para geralmente ajustar a pressão do gás de realimentação. Também é
10 possível ajustar localmente a pressão em uma ou mais das linhas ramificadas, se necessário, ou pela redução de pressão ou pela compressão (outra). Uma outra opção é fornecer duas ou mais linhas de realimentação paralelas a serem mantidas em pressões mutuamente diferentes usando compressão em cada uma das linhas de realimentação paralelas. A opção mais atraente vai
15 depender do consumo relativo.

Deste modo uma fonte separada de gás comprimido para levar gás adicional dentro da via do processo é evitada. Tipicamente na técnica anterior, o nitrogênio é utilizado, por exemplo, como o gás carreador para
20 levar o combustível ao e dentro do reator de gaseificação 10, ou como o gás de refluxo na unidade de remoção de sólidos secos 12 ou como gás de expurgo ou gás de aeração em outros lugares. Isto desnecessariamente traz componentes inertes para dentro da via do processo, o que afeta adversamente a eficiência do reator de síntese Fischer-Tropsch.

Uma ou mais entradas de gás de realimentação são
25 preferivelmente fornecidas no sistema de fornecimento de combustível tais que em operação uma mistura compreendendo o combustível carbonáceo e o gás de realimentação é formada. Deste modo um fluxo de entrada do combustível carbonáceo com um gás carreador contendo o gás de realimentação pode ser formado na linha transportadora 8 para alimentar o

reator de gaseificação 10. Exemplos podem ser observados na forma de realização da Fig. 1, onde as linhas ramificadas 7 e 29 descarregam dentro do depósito ecluso 2 para pressurizar o depósito ecluso 2 e/ou arejar seu conteúdo, a linha de ramificação 32 descarrega dentro do depósito do mecanismo alimentador 6 para opcionalmente arejar o seu conteúdo, e a linha de ramificação 30 alimenta o gás de realimentação para dentro da linha transportadora 8.

O gás de realimentação é preferivelmente levado para dentro da via do processo através de um ou mais tampões de metal sintetizados, que pode, por exemplo, ser montado na seção cônica do depósito ecluso 2. No caso da linha transportadora 8, o gás de realimentação pode ser diretamente injetado.

Além ou ao invés de uma ou mais entradas de gás de realimentação podem ser fornecidas na unidade de remoção de sólidos secos 12 onde podem ser utilizadas como gás de refluxo.

Novamente além ou ao invés de uma ou mais entradas de gás de realimentação podem ser fornecidas na forma de entradas de corrente de expurgo para injetar uma parte do expurgo do gás de realimentação na via do processo para soprar os acumulados de sólidos secos, tais como cinzas, de volta para dentro da corrente gasosa.

O sistema de recuperação de CO_2 22 pode alternativamente ser situado a montante, a jusante ou a montante e a jusante do reator de síntese Fischer-Tropsch 24.

É observado que as entradas de realimentação podem ser conectadas a um fornecimento de gás externo, por exemplo, para a alimentação de CO_2 ou N_2 ou outro gás adequado durante uma fase de início do processo. Quando uma quantidade suficiente de syngas está sendo produzida, a entrada de realimentação pode então ser ligada na saída disposta para descarregar o gás de realimentação contendo CO_2 da corrente rica em

CO₂ internamente produzida. Preferivelmente o nitrogênio é utilizado como gás externo para o início do processo. Nas situações de início nenhum dióxido de carbono será prontamente disponível. Quando a quantidade de dióxido de carbono como recuperada da corrente gasosa preparada na etapa (b) for
5 suficiente a quantidade de nitrogênio pode ser reduzida a zero. O nitrogênio é adequadamente preparado em uma assim chamada unidade de separação de ar cuja unidade também prepara a corrente contendo oxigênio da etapa (a).

Recorrendo à Figura 2, é mostrado um processo para a síntese de hidrocarbonetos a partir do carvão. Este começa com a gaseificação em um
10 reator de gaseificação 203 do carvão 201 com oxigênio 202 para formar uma corrente de syngas 204, seguido pela remoção de sólidos tais como escória e fuligem e afins em uma etapa 205. A etapa 205 é uma representação esquemática da saída de escórias 5, da unidade de remoção de sólidos secos 12 e do purificador 16 da Figura 1, em que outra linha 204 corresponde à
15 linha 11 da Figura 1. A corrente de syngas 206 é depois dividida em duas correntes 207 e 208. A corrente 208 é uma corrente de ‘desvio’, que passa através de um sistema de remoção de CO₂/H₂S 213 seguido por um ou mais leitos de proteção e/ou unidades de limpeza 215 para fornecer um sub-corrente limpa 217. As unidades 215 servem como apoio ou suporte ao
20 sistema de remoção CO₂/H₂S 213, ou para ajudar na redução e/ou remoção de outros contaminantes tais como HCN, NH₃, COS e H₂S.

A outra corrente 207 de syngas passa em uma unidade de deslocamento ácida 209 para sofrer uma reação de conversão por deslocamento com água catalítica em que a relação de H₂/CO é
25 significativamente aumentada, opcionalmente em uma maneira conhecida na técnica. A corrente de gás da unidade de deslocamento ácida depois pela mesma ou similar remoção de CO₂/H₂S na unidade 212, seguido pelos mesmos ou similares leitos de proteção 214 como a corrente de syngas 208. Uma primeira corrente exaurida de CO 216 é obtida. O dióxido de carbono

quando separado pode ser alimentado na linha de descarga de dióxido de carbono 211. Pelo menos parte 230 do CO₂ é usada como gás de transporte e o excesso de CO₂ 229 pode ser utilizado para outros fins, por exemplo, como mostrado acima com referência à Figura 1.

5 A primeira corrente de syngas exaurida de CO 216 pode ser recombinação através da corrente 219 com a sub-corrente de syngas limpa não convertida 217 no caso do processo Fischer-Tropsch ser um processo com base em catalisador de cobalto. No caso de um processo Fischer-Tropsch com base em ferro a primeira corrente exaurida de CO 216 não precisa necessariamente ser combinada. Em vez da corrente 216 pode ser usado como
10 alimentação 220 para uma unidade de purificação de hidrogênio 222 da qual as correntes de hidrogênio purificadas 223 e 224 são descarregadas. Uma segunda corrente exaurida de CO 218 é utilizada como alimento para o sistema de reator Fischer-Tropsch 221, que pode envolver um ou mais
15 reatores ou unidades em um ou mais estágios. No sistema 221 um produto de hidrocarboneto 225 é obtido que pode ser ainda processado na unidade de atualização 226 para obter entre outros produtos um destilado intermediário, como querosene e óleo de gás. A unidade 226 pode envolver cintilação, destilação, hidrogenação e hidroconversão, como hidrocraqueamento,
20 hidroisomerização e retirada de cera catalítica. O gás extraído Fischer-Tropsch 228 será obtido do qual o dióxido de carbono pode ser isolado.

O hidrogênio 223 e 224 como preparado na unidade 222 pode ser utilizado na síntese Fischer-Tropsch e preferivelmente nas várias etapas de hidroprocessamento da unidade 226.

25 A Figura 3 mostra um processo semelhante à Figura 2. No entanto, no processo mostrado na Figura 3, a unidade de remoção de CO₂/H₂S 307 fornece a limpeza de CO₂/H₂S da corrente de syngas 306 antes da divisão em correntes 311 e 310. Após a unidade de remoção de CO₂/H₂S 307 os leitos de proteção 309, a corrente de syngas é então dividida em 311 e 310, tal que a

corrente 310 passa diretamente em direção ao sistema Fischer-Tropsch 319. Enquanto isso, a outra corrente de syngas dividida 311 sofre uma conversão de deslocamento suave 312, seguido pela subsequente limpeza de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 314, que não necessita de tratamento para o H_2S . A corrente de deslocamento suave convertida 315 (primeira corrente exaurida de CO) pode depois ser total ou substancialmente combinada com a corrente de desvio não convertida 318 que entra no sistema Fischer-Tropsch 319 com uma relação de H_2/CO intensificada como desejado para reações Fischer-Tropsch com base em cobalto. No caso de um processo Fischer-Tropsch com base em ferro 319 a linha 316 pode ser omitida como explicado acima.

Como a Figura 2, uma parte ou toda a primeira corrente exaurida de CO 317 pode ser fornecida a uma unidade de purificação de hidrogênio 320 para produzir hidrogênio 321 e 322. As referências remanescentes da Figura 3 possuem o significado das respectivas referências da figura 2 como se segue: 304 é como 204; 305 é como 205; 325 é como 225; 323 é como 226; 326 é como 227; 324 é como 228; 308 é como 211; 327 é como 229; 328 é como 230.

A invenção será ilustrada pelo exemplo que segue.

Exemplo 1

A seguinte Tabela I ilustra, em um alinhamento como mostrado e descrito com referência à Fig. 1, o efeito da utilização de CO_2 do sistema de recuperação de CO_2 22 para alimentação de carvão e propósitos de refluxo, em lugar de nitrogênio, na composição de gás de síntese. A capacidade do gás de síntese (CO e H_2) foi de $72600 \text{ NM}^3/\text{h}$, mas qualquer outra capacidade também servirá. A coluna central fornece a composição do gás de síntese que sai do purificador úmido 16 quando o gás de realimentação rico em CO_2 do sistema de recuperação de CO_2 22 for utilizado para a alimentação de carvão dentro do reator de gaseificação 10, e refluxo da unidade de remoção de sólidos secos 12. A coluna da direita fornece uma

referência onde o N₂ foi utilizado em lugar do gás de realimentação.

Tabela I: composição (em % em peso)

	gás de realimentação de CO ₂ (inv.)	baseado em N ₂ (referência)
CO + H ₂	89,3	87,8
CO	69,6	64,1
H ₂	19,7	23,7
N ₂	0,44	4,84
CO ₂	9,29	6,42
H ₂ S	0,44	0,67
H ₂ O	18,8	18,8

Como pode ser visto, o teor de nitrogênio no gás de síntese é diminuído em mais de um fator de dez utilizando a invenção em relação à referência. O teor de CO₂ aumentou um pouco em relação à referência, mas isto é considerado como sendo de menor importância em relação à vantagem de reduzir o teor de nitrogênio porque o CO₂ não sobrecarregar a reação de síntese Fischer-Tropsch tanto quanto o nitrogênio. Além disso, o CO₂ será sempre parte da composição do gás de síntese, especialmente após executar uma reação de deslocamento com água.

Exemplo 2

A seguinte Tabela II ilustra, em um alinhamento como mostrado e descrito com referência à Fig. 1, o efeito da utilização em uma relação de peso de CO₂ para o combustível de carvão sólido menor do que 0,5 (fase densa) de acordo com a invenção (T1-T3), quando comparado com a relação de peso de cerca de 1,0 (fase diluída), como usado no Exemplo I da US-A-3976442. Como pode ser visto a partir da Tabela II, o consumo de oxigênio por kg de oxigênio de acordo com a presente invenção é significativamente mais baixo do que o consumo de oxigênio no caso do Exemplo I da US-A-3976442. Preferivelmente a relação de peso de CO₂ para o carvão está entre 0,12 e 0,20.

Tabela II: influência da relação de peso de CO_2 para o combustível carbonáceo

	T1	T2	T3	exemplo I da US 3 976 442
relação de peso de CO_2 para carvão	0,14	0,19	0,29	1,0
$\text{CO} + \text{H}_2$ % em mol	95,8	89,9	87,6	83,76
CO % em mol	77,3	72,0	72,2	67,46
H_2 % em mol	18,5	17,9	15,4	16,30
N_2 % em mol	0,5	0,4	0,4	0,58
CO_2 % em mol	1,8	4,8	6,4	13,03
H_2S % em mol	0,1	0,1	0,1	1,65
H_2O % em mol	1,7	4,6	5,3	não indicado
$\text{O}_2/\text{carvão}$ [Kg/Kg]	0,734	0,748	0,758	0,901

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um produto de hidrocarboneto a partir de um combustível carbonáceo sólido, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

5 (a) fornecer um combustível carbonáceo sólido e uma corrente contendo oxigênio a um queimador de um reator de gaseificação, em que um gás de transporte contendo CO_2 é utilizado para o transporte do combustível carbonáceo sólido para o queimador em que a relação de peso de CO_2 para o combustível carbonáceo na etapa (a) é menor do que 0,5 em base seca;

10 (b) parcialmente oxidar o combustível carbonáceo no reator de gaseificação, desse modo obtendo uma corrente gasosa pelo menos compreendendo CO , CO_2 e H_2 ;

 (c) remover a corrente gasosa obtida na etapa (b) do reator de gaseificação;

15 (d) opcionalmente converter por deslocamento pelo menos parte da corrente gasosa como obtida na etapa (c), desse modo obtendo uma corrente exaurida de CO ,

 (e) submeter a corrente gasosa da etapa (c) e/ou a corrente exaurida de CO opcional da etapa (d) à uma reação Fischer-Tropsch para
20 obter um produto de hidrocarboneto.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo CO_2 fornecida na etapa (a) é fornecida em uma velocidade menor do que 20 m/s, preferivelmente de 5 a 15 m/s, mais preferivelmente de 7 a 12 m/s.

25 3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a relação de peso na etapa (a) está na faixa de 0,12 a 0,49, preferivelmente abaixo de 0,40, mais preferivelmente abaixo de 0,30, o mais preferível abaixo de 0,20 em uma base seca.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado

pelo fato de que a relação de peso na etapa (a) está na faixa de 0,12 a 0,2.

5 5. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a corrente gasosa obtida na etapa (c) compreende de 1 a 10% em mol de CO_2 , preferivelmente de 4,5 a 7,5% em mol de CO_2 em uma base seca.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o combustível carbonáceo sólido é carvão.

10 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o processo ainda compreende a etapa de submeter a corrente exaurida de CO como obtida na etapa (d) a um sistema de recuperação de CO_2 , desse modo obtendo uma corrente rica em CO_2 e uma corrente pobre em CO_2 e em que a corrente pobre em CO_2 é utilizado na etapa (e).

15 8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o sistema de recuperação de CO_2 é um sistema de remoção de dióxido de carbono/sulfeto de hidrogênio combinado, preferivelmente em que o sistema de remoção de um processo de solvente físico é utilizado, mais preferivelmente em que o metanol é o solvente físico.

20 9. Processo de acordo com qualquer um das reivindicações de 7 a 8, caracterizado pelo fato de que a corrente rica em CO_2 é pelo menos parcialmente utilizada como o gás de transporte contendo CO_2 na etapa (a).

25 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a relação de H_2/CO na corrente gasosa obtida na etapa (b) é menor do que 1.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a relação de H_2/CO da corrente exaurida de CO está entre 1,4 e 1,95, preferivelmente maior do que 1,5, mais preferivelmente na faixa de 1,6 a 1,9, e ainda mais preferivelmente na faixa de

1,6 a 1,8.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a corrente gasosa obtida na etapa (b) é dividida em pelo menos duas sub-correntes, uma das quais passa pela etapa (d) para obter uma
5 primeira corrente exaurida de CO e em que a primeira corrente exaurida de CO é combinada com a segunda sub-corrente para formar uma segunda corrente exaurida de CO.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a relação da sub-corrente que passa pela etapa (d) e a sub-
10 corrente que não passa pela etapa (d) está na faixa de 70:30 a 30:70 em volume.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de que uma parte da primeira corrente exaurida de CO é utilizada para a produção de hidrogênio, preferivelmente em
15 que a proporção da primeira corrente exaurida de CO como utilizada para a produção de hidrogênio é menor do que 10% em volume, de preferência aproximadamente de 1 a 7% em volume como calculado sobre a primeira corrente exaurida de CO.

15. Processo de acordo com qualquer um das reivindicações de
20 1 a 14, caracterizado pelo fato de que a etapa (e) é executada por uma reação de síntese Fischer-Tropsch catalisada por ferro em um reator de fase de pasta fluida.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, caracterizado pelo fato de que a etapa (e) é executada por um
25 processo Fischer-Tropsch de múltiplos estágios especialmente um processo de dois estágios.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16 e reivindicações de 12 a 16, caracterizado pelo fato de que parte da primeira corrente exaurida de CO é utilizada como alimentação adicional para os

outros estágios no processo Fischer-Tropsch.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 17, caracterizado pelo fato de que o produto de hidrocarboneto obtido na etapa (e) é submetido a uma etapa de hidroprocessamento para obter um combustível destilado intermediário.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18 e reivindicações de 14 a 18, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio produzido da parte da primeira corrente exaurida de CO é utilizado na etapa de hidroprocessamento.

Fig.1.

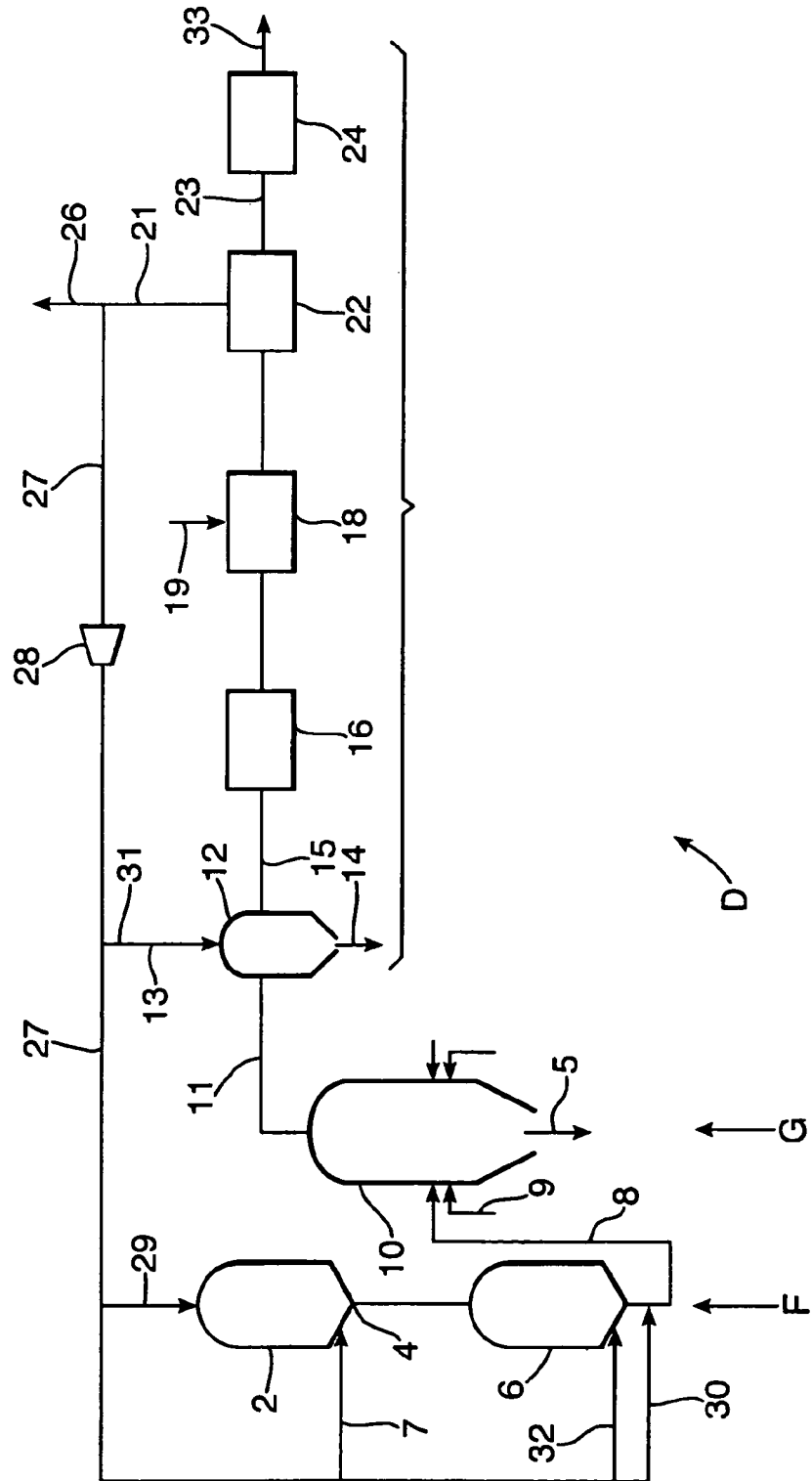


Fig.2.

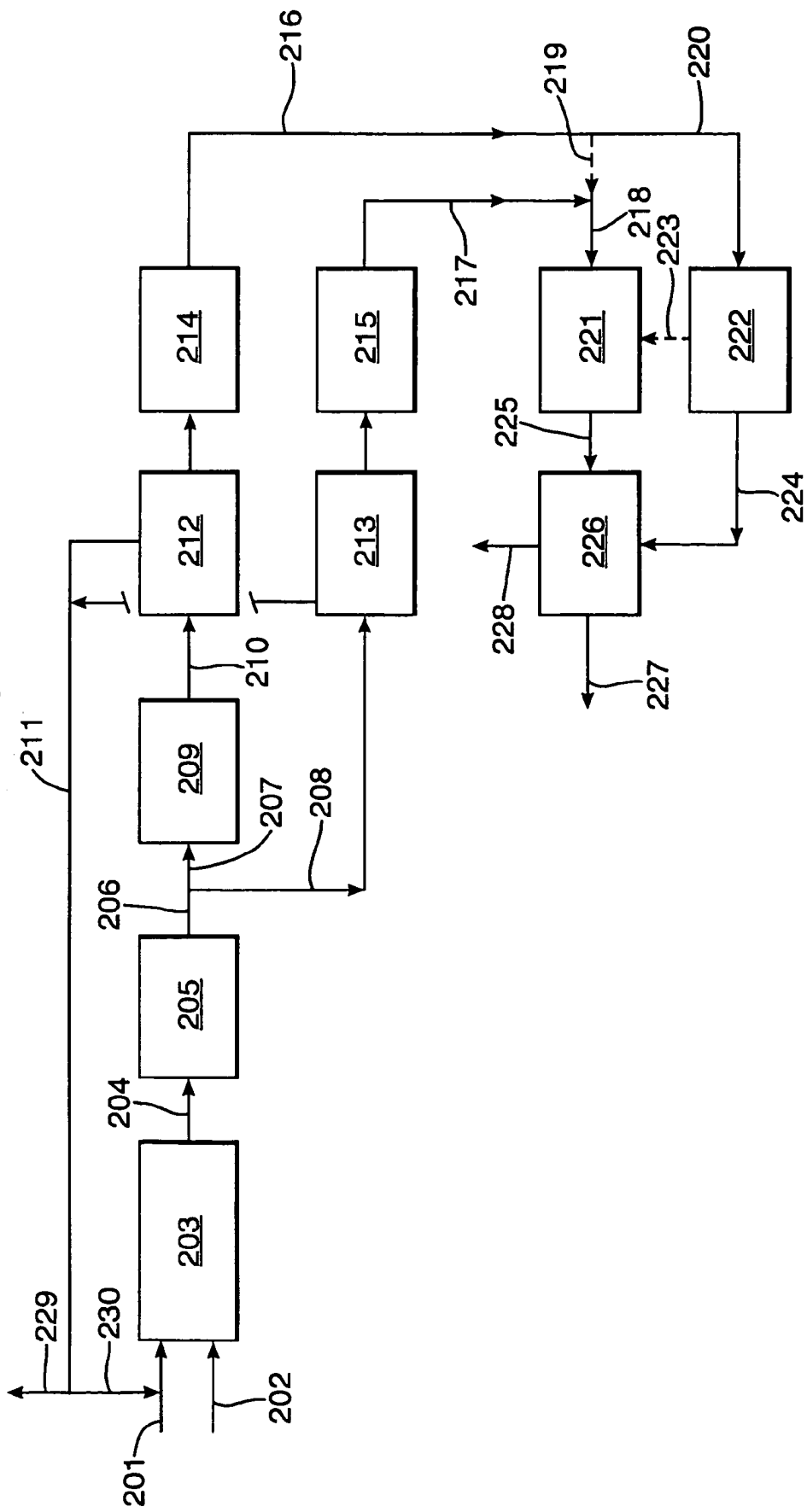
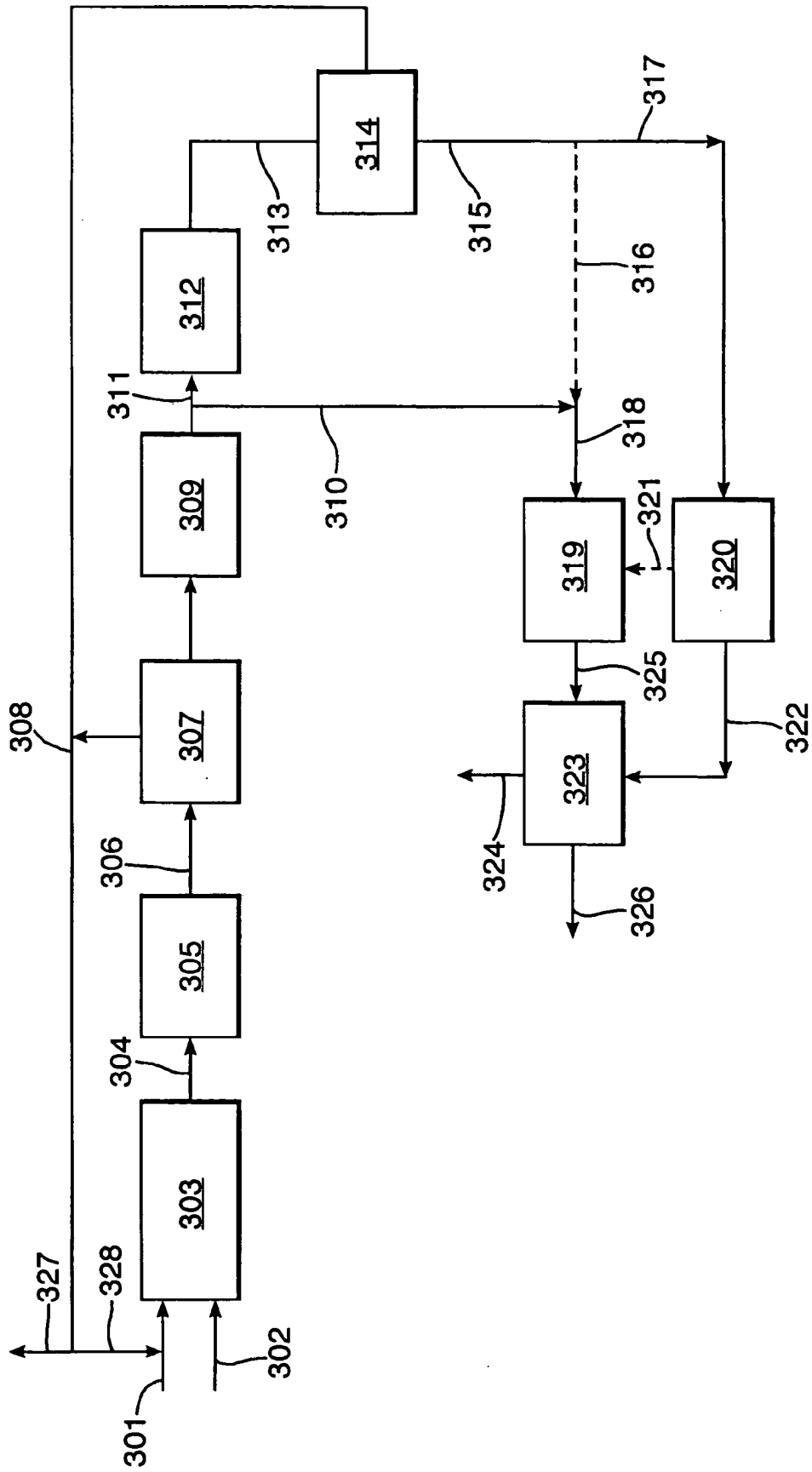


Fig.3.



RESUMO

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE HIDROCARBONETO A PARTIR DE UM COMBUSTÍVEL CARBONÁCEO SÓLIDO”

5 Processo para a preparação de um produto de hidrocarboneto a partir de um combustível carbonáceo sólido (8), o processo pelo menos compreendendo as etapas de: (a) fornecer um combustível carbonáceo sólido (8) e uma corrente contendo oxigênio (9) a um queimador de um reator de gaseificação (10), em que um gás de transporte contendo CO_2 (30, 32) é
10 utilizado para o transporte do combustível carbonáceo sólido (8) para o queimador em que a relação de peso de CO_2 para o combustível carbonáceo na etapa (a) é menor do que 0,5 em base seca; (b) parcialmente oxidar o combustível carbonáceo no reator de gaseificação, desse modo obtendo uma corrente gasosa pelo menos compreendendo CO , CO_2 e H_2 (11), (c) remover a
15 corrente gasosa obtida na etapa (b) do reator de gaseificação; (d) opcionalmente converter por deslocamento (16) pelo menos parte da corrente gasosa obtida na etapa (c), desse modo obtendo uma corrente esgotada de CO , (e) submeter a corrente gasosa da etapa (c) e/ou a corrente esgotada de CO opcional da etapa (d) à uma reação Fischer-Tropsch para obter um produto de
20 hidrocarboneto (24).