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

(21) **PI0619877-5 A2**

BRPI0619877A2

(22) Data de Depósito: 12/12/2006
(43) Data da Publicação: 25/10/2011
(RPI 2129)

(51) Int.Cl.:
C10J 3/78
C10J 3/00
G05D 11/13

(54) Título: MÉTODO DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE POR OXIDAÇÃO PARCIAL DE UMA CORRENTE CARBONÁCEA, E, SISTEMA ADEQUADO PARA REALIZAÇÃO DO MESMO

(30) Prioridade Unionista: 14/12/2005 EP 05112111.9

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

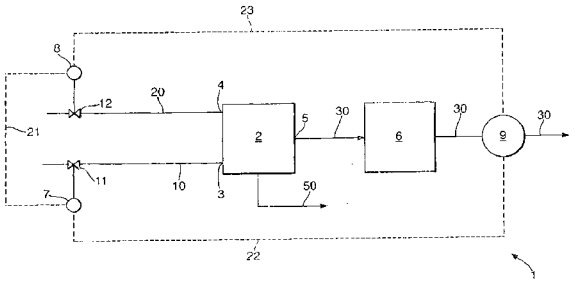
(72) Inventor(es): Jacobus Hendrikus Scheerman, Johannes Everdinus Gerrit Ploeg

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006069573 de 12/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/068684de 21/06/2007

(57) Resumo: MÉTODO DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE POR OXIDAÇÃO PARCIAL DE UMA CORRENTE CARBONÁCEA, E, SISTEMA ADEQUADO PARA REALIZAÇÃO DO MESMO. A presente invenção refere-se a um método de produção de gás de síntese por oxidação parcial de uma corrente carbonácea, em que a oxidação parcial é controlada usando uma proporção de oxigênio para carbono (razão O/C), o método incluindo pelo menos as etapas de: (a) alimentar uma corrente carbonácca e uma corrente contendo oxigênio num reator de gaseificação em uma razão O/C selecionada; (b) oxidar pelo menos parcialmente a corrente carbonácea no reator de gaseificação, obtendo assim uma corrente gasosa de produto contendo pelo menos gás de síntese, CO_2 e CH_4; (c) determinar o teor de CO_2, na corrente de produto obtida na etapa (b); (d) comparar o teor determinado na etapa (c) com um teor predeterminado, obtendo assim possivelmente um valor de diferença entre o teor determinado na etapa (c) e o teor predeterminado; (e) ajustar a razão O/C da etapa (a) com base no valor de diferença obtida na etapa (d).



"MÉTODO DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE POR OXIDAÇÃO PARCIAL DE UMA CORRENTE CARBONÁCEA, E, SISTEMA ADEQUADO PARA REALIZAÇÃO DO MESMO"

A presente invenção refere-se a um método de produção de gás de síntese por oxidação parcial de uma corrente carbonácea.

Métodos para produção de gás de síntese por oxidação parcial são bem conhecidos na prática.

Geralmente, uma corrente (hidro)carbonácea como carvão, carvão marrom (lignito), turfa, madeira, coque, fuligem, ou outro combustível gasoso, líquido, sólido, ou mistura dos mesmos, é queimado parcialmente em um reator de gaseificação (ou oxidado parcialmente de outra forma) usando um gás contendo oxigênio como oxigênio substancialmente puro ou ar (opcionalmente enriquecido com oxigênio) ou similar, obtendo assim uma corrente de produto contendo a. o. gás de síntese (i.e. CO e H_2) e CO_2.

A corrente de produto é usualmente adicionalmente processada, por exemplo, para resfriar a corrente de produto em uma seção de resfriamento brusco e para remover componentes indesejados. Além disso, a corrente de produto pode ser submetida a conversão por deslocamento, lavagem de gás a úmido e similares, dependendo do uso final da corrente de produto ou partes da mesma.

Um problema do método de produção conhecido de gás de síntese é que a qualidade da corrente de produto obtida pode variar, devido, por exemplo, a distúrbios ou variações na corrente carbonácea e na corrente contendo oxigênio que estão sendo alimentadas ao reator de gaseificação, o montante de cinzas na corrente carbonácea, etc. Se por exemplo carvão é usado como a corrente carbonácea, variações no teor de H_2O do carvão podem resultar em condições de processo alteradas no reator de gaseificação, tendo como resultado que a composição da corrente de produto também variará. Vários métodos de controle do processo de oxidação parcial são

conhecidos. Por exemplo, GB-A-837074 descreve um processo em que o dióxido de carbono do gás produto de um processo de oxidação parcial é medido para controlar o fluxo de vapor.

US-A-2941877 descreve um processo para controle da razão de alimentação de oxigênio para carbono num reator de oxidação parcial. A razão de alimentação de oxigênio para carbono é controlada medindo a concentração de metano no gás produto usando técnica de medição de infravermelho. Uma desvantagem do uso de metano como a entrada de controle é que o sinal não é um sinal nítido, tornando o controle menos acurado.

O problema acima é ainda mais pertinente se o usuário final de (partes de) uma corrente de produto deseja uma qualidade constante com somente variações muito limitadas na mesma.

É um objetivo da presente invenção pelo menos minimizar o problema acima.

É ainda um objetivo prover um método alternativo para produção de gás de síntese.

Um ou mais dos objetivos acima ou outros podem ser obtidos de acordo com a presente invenção provendo um método de produção gás de síntese por oxidação parcial de uma corrente carbonácea, em que a oxidação parcial é controlada usando uma razão oxigênio para carbono (razão O/C), o método incluindo pelo menos as etapas de:

(a) alimentar uma corrente carbonácea e uma corrente contendo oxigênio em um reator de gaseificação numa razão O/C selecionada;

(b) oxidar pelo menos parcialmente a corrente carbonácea no reator de gaseificação, obtendo assim uma corrente gasosa de produto contendo pelo menos gás de síntese, CO_2 e CH_4;

(c) determinar o teor de CO_2 na corrente de produto obtida na etapa (b);

(d) comparar o teor determinado na etapa (c) com um teor predeterminado, obtendo assim possivelmente um valor de diferença entre o teor determinado na etapa (c) e o teor predeterminado;

(e) ajustar a razão O/C da etapa (a) com base no valor de diferença obtida no etapa (d).

Foi surpreendentemente verificado que controlando a razão O/C com base no teor de CO_2 na corrente de produto, as condições de processo no reator de gaseificação (como a temperatura de gaseificação) e, portanto, a qualidade da corrente de produto, podem ser controladas de uma maneira muito simples.

Os requerentes verificaram também que o teor de CO_2 fornece um sinal nítido comparado ao sinal de CH_4 medido por infravermelho, tornando-o mais adequado para controle deste processo. Os requerentes verificaram ainda que o controle da razão C/O é muito mais eficiente do que o controle da vazão de vapor para obter uma corrente de produto tendo uma qualidade constante com somente variações muito limitadas na mesma

De acordo com a presente invenção, a corrente carbonácea pode ser qualquer corrente líquida, gasosa ou sólida (incluindo lamas) adequada para ser parcialmente oxidada, obtendo-se, assim, uma corrente produto contendo gás de síntese. O termo 'carbonáceo' deve ser entendido como incluindo também 'hidrocarbonáceo'. Foi verificado que o método de acordo com a presente invenção é especialmente adequado se for usada, como corrente carbonácea, preferivelmente uma alimentação sólida, particulada, com alto teor de carbono. Uma alimentação preferida é uma alimentação carbonácea sólida. Exemplos dessas alimentações são carvão, biomassa, por exemplo madeira e lixo, preferivelmente carvão. Mais preferivelmente a alimentação carbonácea sólida é substancialmente, i.e. > 90 % em peso, composta de carvão de ocorrência natural ou coques sintéticos (petróleo).Carvões adequados incluem lignito, carvão betuminoso, carvão

sub- betuminoso, carvão antracita, e carvão marrom. A corrente sólida carbonácea pode ser alimentada ao processo como uma lama aquosa ou mais preferivelmente como uma mistura da alimentação com um gás portador adequado. Um gás portador adequado é nitrogênio.

Como corrente contendo oxigênio, qualquer corrente adequada pode ser usada. Usualmente oxigênio substancialmente puro (por exemplo, obtido usando uma Unidade de Separação de Ar) será usado. Entretanto podem ser usados também ar ou ar enriquecido com oxigênio.

O especialista na técnica entenderá prontamente como selecionar a razão O/C desejada para uma corrente carbonácea a ser alimentada na etapa (a). Para a presente invenção a razão O/C tem o significado a seguir, em que "O" é a vazão em peso do oxigênio molecular, O_2, presente na corrente contendo oxigênio e "C" é a vazão em peso da alimentação carbonácea excluindo qualquer portador gás ou água, no caso de uma lama. A razão selecionada O/C desejada pode ser determinada usando dados com teor conhecido de energia para uma corrente carbonácea específica como o valor de aquecimento da alimentação em J/kg. Usualmente, tendo determinado a razão O/C selecionada desejada, o teor de O_2 na corrente contendo oxigênio será determinado e as vazões adequadas para as correntes de alimentação carbonácea e contendo oxigênio serão estabelecidas para obtenção da desejada razão O/C.

Preferivelmente o teor de CO_2 é determinado por meio de infravermelho, embora outras técnicas de medição também possam ser usadas. O teor de CO_2 é preferivelmente medido na corrente gasosa, tão próximo à etapa de oxidação parcial quanto possível por razões óbvias de controle. Apesar disso, os requerentes verificaram que o processo pode ainda ser efetivamente controlado quando o teor de CO_2 é medido à jusante de um lavador de gás. Isto é vantajoso, pois o lavador de gás conterá menos ácidos, tornando a análise mais simples. Além disso, o especialista na técnica entenderá como

determinar o teor na etapa (c); portanto, isso não será mais discutido aqui.

A comparação do teor de uma corrente de produto com o teor predeterminado na etapa (d) pode ser feita manualmente. No entanto, normalmente, um programa de computador adequado, por exemplo, será utilizado. O teor predeterminado corresponde usualmente ao teor da composição esperada do produto (ou o teor esperado de um ou mais componentes da mesma) que seria obtido com base na razão O/C selecionada se não ocorressem variações ou distúrbios. Se houver diferença entre o teor real da corrente de produto e o teor predeterminado, então a razão O/C é ajustada em alguma extensão, por exemplo ajustando as vazões das correntes de alimentação. Como resultado do ajuste da razão O/C, as condições de processo serão alteradas (e as etapas (c) a (e) repetidas) até o teor real alcançar o valor desejado.

O especialista na técnica entenderá que, se desejado, a razão O/C só será ajustada se o valor de diferença for superior a um valor pré-selecionado. Além disso, o ajuste da razão O/C dependerá de em que extensão a composição da corrente de produto se desviará da composição predeterminada.

De acordo com a presente invenção foi verificado que o teor de CO_2 na corrente de produto é especialmente adequado para fins de comparação. Assim, preferivelmente, o valor de diferença possivelmente obtido na etapa (c) é obtido com base numa comparação entre o teor de CO_2 na corrente de produto e o teor predeterminado para CO_2.

É preferível de acordo com a presente invenção que, se ocorrer um valor de diferença (opcionalmente acima de um valor pré-ajustado), a razão O/C seja ajustada na etapa (e) pelo ajuste da vazão de uma corrente escolhida entre a corrente carbonácea e a corrente contendo oxigênio alimentadas na etapa (a) ou uma combinação das mesmas. Preferivelmente, a corrente carbonácea é ajustada na etapa (e).

Em outro aspecto, a presente invenção fornece um sistema adequado para realizar o método de acordo com uma ou mais das

reivindicações precedentes, o sistema contendo pelo menos:

- um reator de gaseificação tendo uma entrada para uma corrente contendo oxigênio, uma entrada para uma corrente carbonácea, e a jusante do reator de gaseificação uma saída para uma corrente de produto produzida no reator de gaseificação;

- um primeiro controlador de fluxo para controlar o fluxo da corrente contendo oxigênio para o reator de gaseificação;

- um segundo controlador de fluxo para controlar o fluxo da corrente carbonácea para o reator de gaseificação;

- um controlador de qualidade para determinar a composição da corrente de produto e compará-la com uma composição predeterminada, obtendo, assim, possivelmente, um valor de diferença;

em que o controlador de qualidade é funcionalmente acoplado ao primeiro e segundo controlador de fluxo e em que o controlador de qualidade pode ajustar as vazões nos primeiro e segundo controladores de fluxo, com base nesse valor de diferença.

A invenção será agora descrita por meio de exemplo em maiores detalhes com referência ao desenho não limitativo anexo, em que:

A Figura 1 mostra esquematicamente um sistema para realização do método de acordo com a presente invenção.

Para fins desta descrição, um único número de referência será atribuído a uma linha bem como uma corrente conduzida naquela linha. Os mesmos números de referência se referem a estruturais similares.

É feita referência à Figura 1. A Figura 1 mostra esquematicamente um sistema 1 para produção de gás de síntese. Em um reator de gaseificação 2, a corrente carbonácea 20, como carvão, e uma corrente contendo oxigênio 10, como ar, podem ser alimentadas nas entradas 4,3, respectivamente em uma razão O/C selecionada. No modo de realização mostrado na Figura 1, a razão O/C selecionada é obtida pelos primeiro e

segundo controladores de fluxo 7,8. O primeiro e segundo controladores de fluxo 7,8 são operativamente ligados (como indicado pela linha tracejada 21). Além disso, os dois controladores de fluxo 7,8 incluem uma válvula, esquematicamente indicada com os números de referência 11 e 12.

O carvão 20 é pelo menos parcialmente oxidado no reator de gaseificação 2, sendo obtida, assim uma corrente gasosa de produto 30 contendo pelo menos gás de síntese (i.e. CO + H_2), CO_2 e CH_4. Para isto, usualmente vários queimadores (não mostrados) estão presentes no reator de gaseificação 2. Como carvão é usado como corrente carbonácea 20, é formada também uma escória, que é removida pela linha 50 para processamento adicional.

Usualmente, a oxidação parcial no reator de gaseificação 2 é realizada em uma temperatura na faixa de 1200 a 1800°C e em uma pressão na faixa de 1 a 200 bar, usualmente 40 bar.

Como mostrado no modo de realização da Figura 1, a corrente de produto 30 contendo o gás de síntese é alimentada a uma seção de resfriamento brusco 6; lá a corrente 30 é usualmente resfriada a cerca de 350°C. A seção de resfriamento brusco 6 pode ter qualquer forma adequada, mas usualmente terá uma forma tubular.

O especialista na técnica entenderá prontamente que a corrente de produto 30 que deixa a seção de resfriamento brusco 6 pode ser adicionalmente processada. Pode ser alimentada, por exemplo, a uma unidade de remoção de sólidos secos (não mostrada), um lavador de gases à úmido (não mostrado), a um conversor por deslocamento (não mostrado), etc.

A corrente de produto 30 contendo o gás de síntese que deixa a seção de resfriamento brusco 6, e preferivelmente que deixa um lavador de gás à úmido adicional à jusante, é alimentada a um controlador de qualidade 9, no qual o teor de CO_2 da corrente de produto 30 é determinado e comparado com um teor de CO_2 predeterminado. Este teor de CO_2 predeterminado pode, por exemplo, corresponder ao teor esperado de CO_2 da

corrente de produto 30 que teria sido obtido com base na razão O/C selecionada se não ocorresse variações ou distúrbios.

Se a composição da corrente de produto 30 se desvia do teor predeterminado de CO_2, a razão O/C das correntes 10 e 20 é ajustada, afetando assim também as condições de processo no reator de gaseificação 2. O especialista na técnica entenderá que, se desejado, a razão O/C pode ser ajustada somente se o desvio (i.e. o valor da diferença) estiver acima de um valor pré-ajustado.

Para obter o ajuste desejado da razão O/C das correntes 10 e 20, o controlador de qualidade 9 opera os controladores de fluxo 7 e 8 (como indicado pelas linhas tracejadas 22 e 23) e em resultado disso as vazões das correntes 10 e/ou 20 são ajustadas de acordo. Em conseqüência disso, as condições de processo (em particular a temperatura de gaseificação) do reator de gaseificação 2 são alteradas, alterando, também o teor de CO_2 da corrente de produto 30. Estes ajustes da razão O/C podem ocorrer desde que o teor de CO_2 da corrente de produto 30 se desvie do teor predeterminado de CO_2.

Um exemplo não limitativo do método de acordo com a invenção é discutido abaixo.

Exemplo

Usando o alinhamento mostrado, de maneira geral, na Figura 1, gás de síntese foi produzido por oxidação parcial de uma corrente sólida, de carvão particulado, que foi inicialmente alimentada no reator de gaseificação. Como corrente contendo oxigênio, foi utilizado oxigênio substancialmente puro (obtido de ASU).

As correntes de carvão e oxigênio foram alimentadas para (tentativamente) obter uma razão O/C selecionada de cerca de 0,713. Após oxidar parcialmente a corrente de carvão do reator de gaseificação em uma temperatura de cerca de 1500°C e uma pressão de cerca de 40 bar, a corrente gasosa de produto foi obtida. A composição da corrente gasosa de produto foi

determinada e é fornecida na Tabela I abaixo (indicada como 'composição real').

No Exemplo, o teor de CO_2 na corrente de produto foi medido por técnica de medição de infravermelho e comparado com um teor predeterminado (calculado) de CO_2 na corrente de produto (também indicado na Tabela I) em resultado do que foi obtida um valor de diferença do teor de CO_2 entre a composição real e a composição pré-determinada (no caso 0,74 mol %). Como o valor de diferença de CO_2 foi considerada alta demais (excedendo um valor pré-selecionado de, por exemplo, 1% do teor predeterminado), a razão O/C das correntes de carvão e oxigênio alimentadas no reator de gaseificação foi ajustada corrigindo a vazão da corrente de carvão e mantendo a vazão da corrente de oxigênio constante. Isto foi repetido na medida em que o valor de diferença entre o teor real de CO_2 e o teor predeterminado de CO_2 na corrente de produto foi inferior ao valor pré-selecionado de 1%.

Não precisa dizer que um valor pré-selecionado diferente de 1% (como, por exemplo, 0,5%) pode ser escolhido, se desejado. Preferivelmente o valor pré-selecionado fica entre 0,5 e 5%.

Tabela I – Composição da corrente gasosa de produto

Componente	Composição real	Composição pré-determinada (calculada)	Valor de diferença
H_2O [mol %]	19,85	19,85	
H_2 [mol %]	19,22	19,55	
CO [mol %]	46,39	46,91	
H_2S [mol %]	0,38	0,38	
N_2 [mol %]	7,83	7,71	
Ar [mol %]	0,07	0,06	
NH_3 [mol %]	0,01	0,01	
COS [mol %]	0,05	0,05	
HCN [mol %]	0,01	0,02	
CO_2 [mol %]	6,19	5,45	0,74 (*)
CH_4 [mol %]	0,0024	0,0047	0,0023

(*) Este resultado é um valor de diferença de ~13%, excedendo o valor pré-selecionado de 1%.

O especialista na técnica entenderá prontamente que a presente invenção pode ser modificada de várias maneiras sem se afastar do escopo definido nas reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de produção de gás de síntese por oxidação parcial de uma corrente carbonácea, em que a oxidação parcial é controlada usando uma razão de oxigênio para carbono (razão O/C), caracterizado pelo fato de que consiste de pelo menos as etapas de:

(a) alimentar uma corrente carbonácea e uma corrente contendo oxigênio num reator de gaseificação em uma razão O/C selecionada;

(b) oxidar pelo menos parcialmente a corrente carbonácea no reator de gaseificação, obtendo assim uma corrente gasosa de produto contendo pelo menos gás de síntese, CO_2 e CH_4;

(c) determinar o teor de CO_2, na corrente de produto obtida na etapa (b);

(d) comparar o teor determinado na etapa (c) com um teor predeterminado, obtendo assim possivelmente um valor de diferença entre o teor determinado na etapa (c) e o teor predeterminado;

(e) ajustar a razão O/C da etapa (a) com base no valor de diferença obtido na etapa (d).

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o valor de diferença possivelmente obtido na etapa (d) é obtido com base na comparação entre o teor de CO_2 na corrente de produto e o teor de CO_2 predeterminado.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato que o valor de diferença é expresso como percentagem da diferença absoluta entre o teor de CO_2 na corrente de produto e o teor de CO_2 predeterminado com relação ao teor de CO_2 predeterminado e sendo a etapa (e) realizada quando o valor de diferença exceder um valor pré-selecionado, estando este valor pré-selecionado entre 0,5 e 5%.

4. Método de acordo com uma ou mais das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato que a corrente carbonácea alimentada na

etapa (a) inclui carvão particulado.

5. Método de acordo com uma ou mais das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato que a razão O/C é ajustada na etapa (e) por ajuste da vazão de uma das correntes entre corrente carbonácea e corrente contendo oxigênio, alimentadas na etapa (a), ou uma combinação das mesmas.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato que a razão O/C é ajustada por ajuste da vazão da corrente carbonácea, mantendo-se a corrente contendo oxigênio constante.

7. Sistema (1) adequado para realização do método como definido em uma ou mais das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que contém pelo menos:

- um reator de gaseificação (2) tendo uma entrada (3) para uma corrente contendo oxigênio (10), uma entrada (4) para uma corrente carbonácea (20), e a jusante do reator de gaseificação (2) uma saída (5) para uma corrente de produto (30) produzida no reator de gaseificação (2);

- um primeiro controlador de fluxo (7) para controlar o fluxo da corrente contendo oxigênio (10) para o reator de gaseificação (2);

- um segundo controlador de fluxo (8) para controlar o fluxo da corrente carbonácea (20) para o reator de gaseificação (2);

- um controlador de qualidade (9) para determinar o teor de CO_2 da corrente de produto (30) e compará-la com um teor pré-determinado de CO_2, obtendo possivelmente um valor de diferença;

em que o controlador de qualidade (9) é funcionalmente ligado aos primeiro e segundo controladores de fluxo (7,8) e em que o controlador de qualidade (9) pode ajustar pelo menos uma das vazões dos controladores (7,8), baseado nesse valor de diferença.

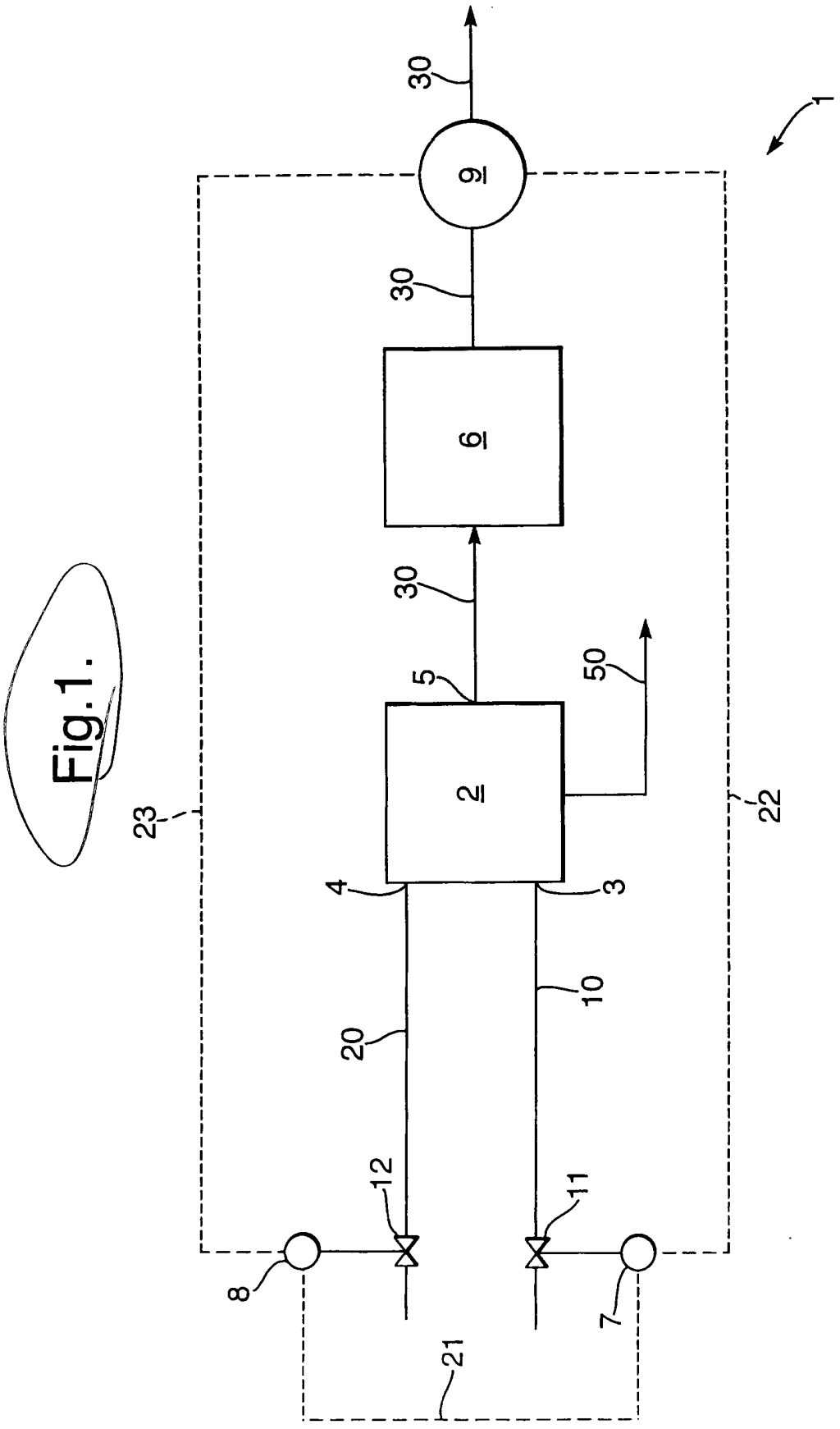


Fig.1.

PI0619877-5

RESUMO

"MÉTODO DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE POR OXIDAÇÃO PARCIAL DE UMA CORRENTE CARBONÁCEA, E, SISTEMA ADEQUADO PARA REALIZAÇÃO DO MESMO"

A presente invenção refere-se a um método de produção de gás de síntese por oxidação parcial de uma corrente carbonácea, em que a oxidação parcial é controlada usando uma proporção de oxigênio para carbono (razão O/C), o método incluindo pelo menos as etapas de: (a) alimentar uma corrente carbonácea e uma corrente contendo oxigênio num reator de gaseificação em uma razão O/C selecionada; (b) oxidar pelo menos parcialmente a corrente carbonácea no reator de gaseificação, obtendo assim uma corrente gasosa de produto contendo pelo menos gás de síntese, CO_2 e CH_4; (c) determinar o teor de CO_2, na corrente de produto obtida na etapa (b); (d) comparar o teor determinado na etapa (c) com um teor predeterminado, obtendo assim possivelmente um valor de diferença entre o teor determinado na etapa (c) e o teor predeterminado; (e) ajustar a razão O/C da etapa (a) com base no valor de diferença obtida na etapa (d).