

(11) Número de Publicação: **PT 1694599 E**

(51) Classificação Internacional:
C01B 3/26 (2007.10) **D01F 9/127** (2007.10)
D01F 9/133 (2007.10)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2003.11.21	(73) Titular(es): STATOILHYDRO ASA 4035 STAVANGER	NO
(30) Prioridade(s):		
(43) Data de publicação do pedido: 2006.08.30	(72) Inventor(es):	
(45) Data e BPI da concessão: 2008.08.13 228/2008	EMIL EDWIN TORRE ARNESEN KNUT-IVAR AASER ERLING RYTTER JOHAN ARNOLD JOHANSEN	NO NO NO NO NO
	(74) Mandatário: PEDRO DA SILVA ALVES MOREIRA RUA DO PATROCÍNIO, N.º 94 1399-019 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **MÉTODO PARA CONVERSÃO DE HIDROCARBONETOS**

(57) Resumo:

DESCRIÇÃO

"MÉTODO PARA CONVERSÃO DE HIDROCARBONETOS"

Esta invenção refere-se a um processo para a conversão de hidrocarbonetos num produto amigo do ambiente, particularmente carbono, mais particularmente carbono compreendendo nanofibras de carbono (CNF), também conhecido como carbono filamentososo ou fibrilas de carbono.

As emissões de CO₂ para a atmosfera causadas pela combustão de hidrocarbonetos, tal como gás natural, têm-se tornado em anos recentes, num tópico ambiental muito discutido. Assim grandes recursos têm sido aplicados no desenvolvimento de métodos e dispositivos para conversão de energia de hidrocarbonetos, tal como gás natural, através dos quais as emissões de CO₂ para a atmosfera possam ser evitadas ou, pelo menos, significativamente reduzidas.

Na extração de hidrocarbonetos de reservatórios subterrâneos, dá-se frequentemente o caso de hidrocarbonetos líquidos serem o produto desejado e hidrocarbonetos gasosos, em particular hidrocarbonetos C₁-C₃ e particularmente metano, serem extraídos em quantidades indesejavelmente grandes. Uma solução tem sido devolver os gases ao reservatório subterrâneo, contudo, isto é dispendioso. Outra solução tem sido simplesmente queimar os gases indesejados: contudo isto produz dióxido de carbono, que é indesejável do ponto de vista ambiental.

A conversão de energia de hidrocarbonetos normalmente inclui combustão que produz água e CO₂. A emissão de CO₂ pode

ser reduzida por separação da emissão numa fracção rica em CO₂, que é depositada e. g. através de injeccção num campo petrolífero e uma fracção pobre em CO₂, que é descarregada para a atmosfera. O equipamento necessário é incómodo e caro e, normalmente, só é adequado para unidades fabris grandes.

Há muito que se sabe que a interacção de gás de hidrocarbonetos e superfícies metálicas pode dar origem a desidrogenação e ao crescimento de "pêlos" de carbono na superfície de metal. Mais recentemente, verificou-se que esses pêlos de carbono, que são fibras de carbono com um diâmetro de cerca de 3 a 100 nm e um comprimento de cerca de 0,1 a 1000 µm, têm propriedades interessantes e potencialmente úteis, e. g. a aptidão para actuar como reservatórios para armazenagem de hidrogénio (ver, por exemplo, Chambers *et al.* em *J. Phys. Chem. B* **102**: 4253-4256 (1998) e Fan *et al.*, em *Carbon* **37**: 1649-1652 (1999)).

Essa conversão de hidrocarbonetos em hidrogénio e carbono, contudo, é endotérmica e não foi proposta como uma forma de eliminação de hidrocarbonetos ou uma forma de produção de energia.

Constatou-se agora que utilizando essa reacção de desidrogenação, o gás de hidrocarbonetos pode ser convertido num produto comercialmente valioso e prontamente transportável, nomeadamente carbono, sem qualquer produção significativa de emissões de CO₂.

Assim, considerada num aspecto, a invenção proporciona um método para a conversão em carbono de hidrocarbonetos gasosos extraídos de um reservatório de hidrocarboneto natural, método esse que compreende fazer contactar o referido hidrocarboneto

gasoso a uma temperatura elevada num reactor com um catalisador capaz de converter o referido hidrocarboneto em carbono e hidrogénio; separar o hidrogénio produzido do hidrocarboneto não convertido; queimar o referido hidrogénio para produzir energia; e utilizar a energia produzida para aquecer o referido reactor ou um fluxo de hidrocarboneto gasoso para ele, ou para aquecer ou alimentar um aparelho que consome calor ou potência.

Considerada num outro aspecto, esta invenção proporciona um aparelho para a conversão de gás de hidrocarbonetos em carbono, compreendendo o referido aparelho um reactor com uma porta de entrada de gás e uma porta de saída de gás;

um separador para retirar o hidrogénio de um gás contendo hidrocarboneto e hidrogénio;

uma conduta de gás da referida porta de saída de gás para o referido separador;

uma câmara de combustão configurada para queimar hidrogénio do referido separador para produzir energia; e

um transferidor de energia configurado para transferir energia da referida câmara de combustão para o referido reactor (e. g. por aquecimento do reactor directamente ou por aquecimento de um caudal de gás para a referida porta de entrada) ou para outro aparelho que consome calor ou energia.

O outro aparelho que consome calor ou energia pode ser qualquer aparelho que requer essa entrada, e. g. um gerador de electricidade ou um aparelho de aquecimento de ar ou de água, por exemplo, um sistema de aquecimento central.

Embora seja separado hidrogénio do gás de hidrocarbonetos não convertido, de tal modo que o produto da sua combustão está essencialmente isento de dióxido de carbono, a separação pode ser somente parcial, resultando em emissão de CO₂ diminuída em vez de totalmente eliminada.

O hidrogénio separado, tipicamente, não contém mais de 30% molar de hidrocarboneto, especialmente não mais de 10% molar, particularmente não mais de 5% molar, mais particularmente não mais de 1% molar.

Este hidrogénio separado, pelo menos em parte é, de um modo preferido, queimado para fornecer calor ao reactor. Isto pode ser directo, indirecto ou ambos, e. g. com o vapor da combustão a ser utilizado numa permuta de calor e/ou para accionar um gerador de energia eléctrica cuja saída pode ser utilizada para aquecer o reactor ou a sua alimentação de gás. O hidrogénio, tipicamente, vai ser queimado num motor de combustão interna, contudo a conversão em água utilizando um conversor catalítico é considerada como abrangida pelo termo queima.

O hidrocarboneto gasoso utilizado no método da invenção é, de um modo preferido, tirado directamente de um poço de hidrocarboneto, opcionalmente após transferência por uma tubagem mas, de um modo preferido, na cabeça do poço. Alternativamente contudo pode ser acondicionado, e. g. em latas, antes da utilização.

O catalisador utilizado no método da invenção vai, tipicamente, ser um metal, tal como descrito por De Jong *et al.*, em *Catal. Rev. Sci. Eng.* **42**: 481-510 (2000) ou Rodriguez *et al.*, em *J. Mater. Res.* **8**: 3233-3250 (1993), cujos conteúdos aqui são dados como incorporados por citação. Assim o catalisador de

metal utilizado de acordo com a invenção, de um modo preferido, é seleccionado dos metais do grupo 5 a 10, e. g. níquel, ferro, cobalto, vanádio, molibdénio, crómio e ruténio e as suas ligas, e. g. ligas de Fe/Ni, Cu/Ni etc. Os lantanídeos também podem ser utilizados. Em geral, o requisito parece ser que o metal seja capaz de formar carbonetos que são instáveis às temperaturas utilizadas no processo de produção de carbono. Metais preciosos, tais como Pt, Au e Ag também podem ser depositados nesses metais ou ligas. De uma forma especialmente preferida, o metal de transição do catalisador é níquel, ferro ou cobalto ou uma mistura de dois ou três deles, e. g. Ni/Fe. De forma particularmente preferida o teor do metal de transição do metal catalisador é, pelo menos, 50% em peso de níquel, e. g. 70% de Ni/30% de Fe ou 100% de Ni.

O catalisador também pode incluir um promotor, e. g. um promotor estrutural, tal como alumínio.

De um modo mais preferido, o catalisador utilizado é um catalisador de metal poroso compreendendo um metal de transição ou uma sua liga, e. g. tal como descrito no documento PCT/GB03/002221, de que uma cópia que é apresentada com este pedido e o seu conteúdo são aqui dados como incorporados por citação.

Por porosos, entende-se metais com uma grande área de superfície, tipicamente metais de Raney que são produzidos por lixiviação de um metal de uma liga metálica. O especialista na matéria compreenderá prontamente que o termo poroso não é aplicável neste contexto a grelhas ou malhas formadas a partir de metais sólidos, i. e. não porosos. Para catalisadores de metais porosos em partículas, a área da superfície (e. g. determinada por adsorção de gás) irá tipicamente ser, pelo

menos, 20 m²/g, de um modo mais preferido, pelo menos 40 m²/g, especialmente, pelo menos, 50 m²/g e. g. até 200 m²/g, por exemplo 50-100 m²/g. O tamanho de partículas modal, antes de se iniciar a formação de carbono, vai, tipicamente, estar na gama de 1 a 300 µm,, de um modo preferido, 5 a 100 µm, especialmente 10 a 80 µm, mais especialmente 20 a 40 µm. Além disso, poroso refere-se ao catalisador de metal e não a qualquer suporte de catalisador, i. e. um catalisador de metal sólido depositado num suporte poroso, e. g. sílica ou alumina, não é um catalisador de metal poroso.

De forma especialmente preferida o catalisador de metal é produzido por remoção total ou parcial de um elemento metálico de uma liga, e. g. remoção de alumínio de uma liga de alumínio-metal de transição. Essas ligas de alumínio-metal de transição ou intermetais das quais foi removido o alumínio estão disponíveis comercialmente (e. g. com o nome comercial Amperkat[®] de H.C. Starck GmbH & Co AG, Goslar, Alemanha) ou podem ser preparadas a partir das ligas de alumínio, por lixiviação com ácido, e. g. ácido nítrico. Exemplos de catalisadores Amperkat[®] disponíveis de H.C. Starck incluem Amperkat SK-NiFe 6816, SK-Ni 3704, SK-Ni 5544, e SK-Ni 5546 que contêm respectivamente 4-7% em peso de Al: 62-67% em peso de Ni: 26-30% em peso de Fe, 4-7% em peso de Al: 93-96% em peso de Ni: <1% em peso de Fe, 5-9% em peso de Al: 90-95% em peso de Ni: <0,6% em peso de Fe, e 5-9% em peso de Al: 90-95% em peso de Ni: <0,6% em peso de Fe. Estes catalisadores Amperkat têm um tamanho de grão de cerca de 80 µm (i. e. 80-90% abaixo de 80 µm), uma concentração de sólidos de cerca de 20-50% e uma densidade aparente (por suspensão do catalisador em água) de cerca de 1300 a 1800 kg/m³. É preferida a utilização de SK-Ni 5546.

O catalisador está, de um modo preferido, em partículas, tendo convenientemente um tamanho das partículas tal como descrito acima, ou desde 10 nm a 100 μm , de um modo preferido, 50 nm a 1000 nm, especialmente 80 a 200 nm.

Propõe-se também melhorar a economia da produção de carbono, por utilização de um catalisador de ferro poroso, *i. e.* esponja de ferro (ferro reduzido directamente). A esponja de ferro tem a principal vantagem não ser dispendiosa, oferecendo assim uma alternativa barata aos catalisadores de metais de transição anteriormente utilizados. Além disso, está isenta de elementos que estão normalmente presentes em sucata de ferro, tais como cobre, zinco, estanho, crómio e molibdénio, etc. Tem baixo teor de enxofre e de fósforo.

Por esponja de ferro significa-se um produto metálico formado quando minério de ferro é reduzido por carbono a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do ferro (*i. e.* abaixo de 1538 °C). É de natureza porosa e vulgarmente utilizado na produção de aço.

Embora utilizado, de um modo preferido, num método para conversão de hidrocarbonetos de acordo com a invenção, a utilização de esponja de ferro é nova e, portanto, proporciona mais um aspecto da invenção.

O gás utilizado no processo da invenção pode ser qualquer gás contendo hidrocarbonetos, *e. g.* hidrocarbonetos C_{1-3} (tais como, por exemplo, metano, etano, propano, eteno, etino, etc.), naftenos ou aromáticos de um reservatório subterrâneo de hidrocarbonetos naturais (*e. g.* poço de petróleo). De um modo preferido, o gás é ou compreende metano. De forma especialmente preferida o gás utilizado é um gás contendo hidrocarbonetos,

separado do petróleo retirado de um poço de petróleo, opcionalmente após tratamento para remover hidrocarbonetos com quatro ou mais átomos de carbono por molécula, água, azoto e dióxido de carbono e, de um modo preferido, tratado para remover venenos de catalisadores, e. g. compostos de enxofre e possivelmente halogéneos. Podem ser utilizados meios convencionais para a remoção de venenos. O teor de metano desse gás "natural" vai geralmente estar na gama de 80 a 95% molar.

Numa forma de realização especialmente preferida o gás compreende metano e monóxido de carbono uma vez que isto baixa o abastecimento de energia necessário, dado que a reacção de produção de carbono é menos endotérmica com monóxido de carbono do que só com metano. Em particular é especialmente preferido que o gás de alimentação compreenda metano e monóxido de carbono numa proporção molar de 1:99 a 99:1, mais particularmente 10:90 a 90:10. Assim, é preferido que o gás compreenda metano e monóxido de carbono numa proporção molar de 1:99 a 99:1, de um modo preferido, com o gás a ser introduzido no reactor em, pelo menos, duas correntes, sendo, pelo menos, uma corrente substancialmente isenta de monóxido de carbono e estando a uma temperatura mais alta do que outra corrente contendo monóxido de carbono, e. g. utilizando uma primeira corrente, contendo monóxido de carbono, a uma temperatura de 300 °C ou menos e uma segunda corrente, contendo metano, a uma temperatura de 600 °C ou mais ou utilizando uma única corrente de gás a uma temperatura de 300 °C ou menos, e. g., 200-290 °C.

Também é especialmente preferido que o gás de alimentação ao reactor deva, durante, pelo menos, parte do período de reacção, conter uma pequena proporção de hidrogénio, e. g. 1 a 20% molar, de um modo mais preferido, 2 a 10% molar. Isto tem o efeito de reduzir a actividade do carbono do metal do

catalisador (i. e. a taxa de captação de carbono pelo metal) e serve para prolongar a produção de carbono, aumentar o rendimento total e reduzir a percentagem em peso do produto de carbono que está na forma de carbono amorfo. Pode ser adicionado hidrogénio ao gás de alimentação ao reactor ou o gás que sai do reactor pode ser, em parte, reciclado para o reactor, para fornecer o teor de hidrogénio desejado. Dependendo, contudo, do formato do reactor, o hidrogénio gerado pela produção de carbono pode ser suficiente para fornecer um teor de hidrogénio apropriado no leito de carbono/catalisador.

A utilização de hidrogénio como um componente do gás de alimentação é, tal como referido acima, preferida. Contudo a necessidade de entrada de hidrogénio pode ser reduzida ou evitada se o reactor for construído para proporcionar recirculação interna dos gases que deixam o leito catalítico.

No método da invenção, a produção de carbono é, de um modo preferido, realizada de modo a produzir carbono numa quantidade de, pelo menos, 1 g de carbono por grama de catalisador de metal, de um modo mais preferido, pelo menos, 10 g/g, de um modo ainda mais preferido, pelo menos, 50 g/g, especialmente, pelo menos, 100 g/g, mais especialmente, pelo menos, 150 g/g, e. g. 100 a 400 g/g, tipicamente 150 a 250 g/g.

O processo da invenção irá, tipicamente, ser realizado por passagem do gás contendo hidrocarboneto pelo catalisador.

O hidrogénio produzido é, pelo menos, em parte separado do fluxo de gás do reactor para que possa ser queimado para proporcionar uma fonte de calor para a reacção. Além disso, é preferido que o fluxo de gás para o catalisador deva conter hidrogénio, e. g. 1 a 20% molar, por exemplo 5 a 15% molar, de

um modo preferido, 8 a 11% e para este objectivo é preferido que uma parte do fluxo de gás do reactor seja retirado e misturado com o fluxo de gás contendo hidrocarbonetos para o catalisador. O hidrogénio produzido também pode ser separado do fluxo de gás dentro do reactor. Uma opção é separar o hidrogénio do leito catalítico por utilização de membranas (por exemplo membranas cerâmicas) seguida por uma separação subsequente e descarga do produto de carbono.

O processo da invenção é realizado a temperatura elevada, tipicamente 350 a 1200 °C, de um modo preferido, 400 a 700 °C, de um modo mais preferido, 500 a 680 °C, especialmente 525 a 630 °C, e. g. cerca de 600 °C. De forma particularmente preferida a temperatura está abaixo de 900 °C, mais especialmente abaixo de 850 °C, particularmente abaixo de 800 °C, especialmente abaixo de 750 °C, e. g., abaixo de 700 °C e acima de 550 °C, especialmente acima de 600 °C, particularmente acima de 630 °C. Verificou-se que temperaturas de operação entre 630 e 680 °C dão origem a taxas de produção e rendimento de carbono especialmente boas.

O fluxo de gás para o catalisador está, de um modo preferido, a pressão elevada, e. g. 2 a 15 bar, especialmente 3 a 6 bar. A utilização de pressões acima de 15 bar não é preferida quando o metano é a fonte de gás para o carbono, devido à adsorção indevida de metano.

Muito surpreendentemente, a actividade do catalisador e o rendimento podem ser mantidos se a temperatura da reacção for aumentada, também por aumento da pressão do gás e vice-versa. Contudo, a utilização de tempo de reacção prolongado (ou tempo de residência no reactor para um processo de produção contínuo) tende a aumentar a percentagem de carbono amorfo no produto de

carbono. Por tempo de reacção ou de residência significa-se o período de tempo que o catalisador/carbono passa no reactor em condições de reacção. O tempo de reacção (ou tempo de residência como apropriado) é, de um modo preferido, até 30 horas, de um modo mais preferido, até 10 horas, especialmente até 3 horas.

O catalisador pode ser apresentado como uma região de reacção com fluxo de gás do fundo para o topo. Contudo, alternativamente, o gás é passado através de um leito catalítico numa direcção geralmente horizontal. Para este objectivo o reactor pode ser um tubo substancialmente horizontal, opcionalmente com uma secção transversal que aumenta na direcção do fluxo de gás. Uma vez que o leito catalítico vai expandir à medida que decorre a produção de carbono, dado que o revestimento de carbono nas partículas do catalisador faz com que as partículas adiram às paredes do reactor, e uma vez que a compressão do leito catalítico reduz a taxa de crescimento do carbono, a parede inferior do reactor pode ser dotada de uma inclinação descendente em, pelo menos, uma porção a seguir ao local inicial do leito catalítico. Esse desenho de reactor horizontal tem a vantagem de o produto de carbono se compactar naturalmente durante a produção, sem qualquer efeito adverso significativo no rendimento de carbono. Tipicamente, o carbono pode compactar-se, desta forma, até uma densidade de cerca de 0,4 a 0,9 g/cm³, mais tipicamente 0,5 a 0,7 g/cm³. Sem compactação a densidade é habitualmente 0,4 a 0,5 g/cm³. Alternativamente o leito de catalisador/carbono pode ser agitado mecanicamente, por exemplo, para melhorar a distribuição do gás e do calor e/ou para facilitar o fluxo do produto de carbono na direcção de uma saída.

O método da invenção pode ser realizado continuamente ou em descontínuo. No primeiro caso, o reactor em que é realizado o

método pode estar dotado de meios para introdução de catalisador fresco na extremidade a montante do leito catalítico e para remoção do carbono da extremidade a jusante do leito catalítico, e. g. tanques de sedimentação isoláveis. Na produção de produtos de carbono, particularmente para aplicações em massa, pode ser utilizado um desenho de reactor semelhante aos desenhos de reactores utilizados na indústria de poliolefinas. Estes reactores são projectados para obterem um transporte de massa favorável e aumentar a reactividade das moléculas de gás de reacção nas superfícies de metal cataliticamente activas.

O reactor utilizado no método da invenção vai, com vantagem, ter um volume de 10 a 100 m³, de um modo preferido, 50 a 70 m³ permitindo um teor de produto total de milhares de quilogramas. O volume do reactor vai tipicamente ser, pelo menos, 10 L por kg/hora de produção de carbono. Para operação contínua, podem assim ser tipicamente alcançadas taxas de alimentação de metano de 500 a 2000 kg/hora, e. g. 1000 a 1500 kg/hora, e taxas de remoção de carbono de 200 a 2000 kg/hora, e. g. 750 a 1250 kg/hora. A energia de alimentação necessária para operar esse reactor vai estar, tipicamente, nas centenas de kW, e. g. 100 a 1000 kW, mais tipicamente 500 a 750 kW. Expresso de forma alternativa, a exigência de energia vai estar tipicamente na gama de 1 a 5 kW/kgC.hora⁻¹, e. g. 2-3,5 kW/kgC.hora⁻¹. Em pequena escala, o fornecimento de energia ao reactor pode ser realizado por aquecimento externo do reactor ou por inclusão no reactor de meio de aquecimento ou elementos de permuta de calor ligados a uma fonte de calor. À medida que aumenta o tamanho do reactor contudo vai tornar-se necessário aquecer o gás de alimentação que é fornecido ao reactor, e. g. a temperaturas de 300 a 1200 °C, , de um modo mais preferido, 300 a 1000 °C, especialmente 500 a 900 °C, mais especialmente 800 a 850 °C. Para minimizar a desactivação do

catalisador, gás de alimentação aquecido é, de um modo preferido, alimentado a um leito de catalisador/carbono agitado numa pluralidade de pontos ou sobre toda a sub-superfície de um leito fluidizado com gás. Quando o gás de alimentação inclui monóxido de carbono e metano, o monóxido de carbono é, de um modo preferido, introduzida a uma temperatura mais baixa (e. g. < 300 °C), por exemplo, através de uma linha de alimentação separada, e. g. para evitar o empoeiramento das linhas de alimentação de metal ferroso.

Uma vez que, como referido acima, a compressão do leito catalítico torna mais lenta a formação de carbono, o reactor em que é realizado o método da invenção é, de um modo preferido, dotado de meios para agitação do leito catalítico. Quando o leito catalítico é um leito fluidizado horizontal, essa agitação pode ser realizada pelo fluxo de gás através do leito. Contudo, quando o fluxo de gás é substancialmente horizontal, o reactor é, de um modo preferido, dotado com misturadores móveis ou estáticos a jusante do início do leito catalítico. Quando o método se destina a ser realizado em descontínuo, o processo de produção de carbono pode ser tornado mais lento ou cessado próximo do final de cada lote por compressão do leito de catalisador/carbono, quer activamente quer passivamente deixando que o leito de catalisador/carbono se comprima contra a extremidade da zona de reacção no reactor.

Em geral, o carbono produzido pelo método da invenção irá ser submetido a compactação após a produção e/ou a agitação mecânica (e. g. moagem) após a produção. O produto de carbono está na forma de partículas fibrosas (e. g. "bolas de pelo") - a moagem pode libertar as fibras se for desejado um produto fibroso enquanto que a compactação pode ser utilizada para aumentar a densidade e a resistência mecânica do produto.

O gás removido do reactor é, de um modo preferido, passado através de um separador em que hidrogénio é removido por formação de hidreto metálico. Pastilhas de um hidreto metálico numa coluna absorvem o hidrogénio produzido a uma temperatura baixa e o hidrogénio absorvido pode então ser recuperado por aumento da temperatura da coluna. Alternativamente, o hidrogénio pode ser removido por passagem do gás através de uma membrana permeável a hidrogénio, e. g. uma membrana de paládio, que não é permeável aos componentes contendo carbono do gás. A Adsorção por Oscilação de pressão (PSA) é também um Princípio de separação alternativo que pode ser utilizado. Outro método de separação que pode ser utilizado envolve a utilização de membranas de polímero. Essas membranas de polímero estão disponíveis comercialmente para separação de hidrogénio e outros componentes de gases. O gás resultante com um contacto de hidrogénio reduzido pode então ser reciclado para o reactor.

O hidrogénio pode ser adsorvido utilizando outros metais se desejado, e. g. Mg, Mg/Ni, Ca/Ni, La/Ni, Fe/Ti, Ti/Cr, etc.

Num aspecto particularmente preferido, o catalisador é submetido a uma iniciação ou pré-tratamento. Isto serve para aumentar a taxa de produção de carbono e o rendimento de carbono e pode ser alcançado com qualquer catalisador de produção de carbono, i. e. não apenas com catalisadores de metais porosos, por um período limitado de exposição a um gás de alimentação com nenhum ou pouco teor de hidrogénio a uma temperatura mais baixa do que a temperatura de reacção no principal estágio de produção de carbono. Esse pré-tratamento está, de um modo preferido, em condições de processo em que a actividade de carbono do catalisador é maior do que no estágio principal de produção de carbono. Este processo compreende, assim, num primeiro estágio,

fazer contactar um catalisador para produção de carbono com um primeiro gás contendo hidrocarboneto a uma primeira temperatura durante um primeiro período de tempo e subseqüentemente fazer contactar o referido catalisador com um segundo gás contendo hidrocarboneto a uma segunda temperatura durante um segundo período de tempo, caracterizado por o referido primeiro gás ter uma percentagem molar de hidrogénio (H₂) inferior à do referido segundo gás, a referida primeira temperatura ser inferior à referida segunda temperatura, e o referido primeiro período ser mais curto do que o referido segundo período. Se for desejado um contacto grafítico superior do produto de carbono, a primeira temperatura pode ser reduzida e/ou a segunda temperatura pode ser aumentada.

Neste aspecto da invenção, o catalisador é, de um modo preferido, um metal de transição ou lantanídeo ou uma sua liga, especialmente um metal de transição e mais especialmente um metal poroso, em particular um metal contendo níquel, especialmente um metal de Raney. A temperatura, pressão e composição do gás, no segundo período são, de um modo preferido, tal como descrito acima para a produção de carbono. A temperatura no primeiro período está, de um modo preferido, na gama de 400 a 600 °C, especialmente 450 a 550 °C, mais especialmente 460 a 500 °C. A percentagem molar de hidrogénio no primeiro período é, de um modo preferido, 0 a 2% molar, especialmente 0 a 1% molar, mais especialmente 0 a 0,25% molar, particularmente 0 a 0,05% molar. A pressão no primeiro período é, de um modo preferido, 5 a 10 bar, especialmente 6 a 9 bar. A duração do primeiro período é, de um modo preferido, 1 a 60 minutos, mais especialmente 2 a 40 minutos, particularmente 5 a 15 minutos.

Este pré-tratamento ou iniciação do catalisador faz com que

o catalisador se torne num aglomerado de catalisador/carbono compreendendo partículas de um metal contendo carbono que tem carbono nas suas superfícies.

Antes deste pré-tratamento, o catalisador pode, se desejado, ser tratado com hidrogénio a temperatura elevada, e. g. para reduzir qualquer óxido à superfície.

O carbono produzido no processo da invenção pode ser processado depois da remoção do reactor, e. g. para remover material catalisador, para separar fibras de carbono de material amorfo, para misturar aditivos, ou por compactação. A remoção do catalisador tipicamente pode envolver tratamento com ácido ou base; a separação de fibras de carbono pode, por exemplo, envolver dispersão num líquido e sedimentação (e. g. centrifugação), possivelmente em combinação com outros passos tais como separação magnética; o tratamento com aditivos pode por exemplo envolver a deposição de mais um material cataliticamente activo no carbono, com o que o carbono vai então actuar como um suporte do catalisador, ou absorção de hidrogénio no carbono; e pode ser utilizada a compactação para produzir artigos de carbono formados, e. g. pastilhas, hastes, etc.

O processamento do produto de carbono para reduzir o seu teor de catalisador pode ser feito por aquecimento, e. g. a uma temperatura acima de 1000 °C,, de um modo preferido, acima de 2000 °C, por exemplo 2200 a 3000 °C. O teor de cinzas total também é significativamente reduzido por este tratamento.

A remoção de catalisador do produto de carbono também pode ser efectuada por exposição a um fluxo de monóxido de carbono, de um modo preferido, a uma temperatura e pressão elevadas, e. g., pelo menos, 50 °C e pelo menos 20 bar, de um modo

preferido, 50 a 200 °C e 30 a 60 bar. A corrente de CO pode ser reciclada após deposição de quaisquer carbonilos metálicos arrastados a uma temperatura aumentada, e. g. 230 a 400 °C.

Como um resultado dessa temperatura e/ou tratamento com monóxido de carbono pode ser produzido um carbono com teor de metal especialmente baixo, e. g. um teor de metal inferior a 0,2% em peso, especialmente inferior a 0,1% em peso, particularmente inferior a 0,05% em peso, mais particularmente inferior a 0,01% em peso, e. g. tão baixo como 0,001% em peso.

As publicações aqui referidas são aqui dadas como incorporadas por citação.

O método e aparelho da invenção vai agora ser adicionalmente descrito com referência ao Exemplo e ao desenho anexo em que:

A Figura 1 é um desenho esquemático de uma forma de realização do aparelho da invenção.

A Figura 1 mostra esquematicamente a construção de um aparelho de acordo com a invenção. Gás contendo hidrocarboneto, de um modo preferido, gás contendo metano, entra no reactor 2 através de uma linha 14 de entrada de gás e de uma porta 18 de entrada de gás. O gás de escape do reactor sai através da porta 19 de saída de gás e da linha 3 de saída de gás. O gás de escape é alimentado ao separador 4 que, na forma ilustrada, compreende duas câmaras separadas por uma membrana 5 de paládio. O hidrogénio é separado do gás de escape e é alimentado através da linha 7 de abastecimento à câmara 9 de combustão onde é queimado, e. g. utilizando ar, oxigénio ou ar enriquecido com oxigénio ou uma mistura de gás inerte/oxigénio. A linha 7 de

abastecimento de hidrogénio pode ser equipada com um permutador 16 de calor para transferir energia para o abastecimento de gás com hidrocarboneto ou o abastecimento de ar.

Na forma de realização ilustrada, o suprimento de ar para a câmara de combustão é trazido através de linha 6 de abastecimento de ar para o separador através de um permutador 12 de calor.

O gás de exaustão da câmara de combustão é ventilado através da linha 10 de exaustão que, na forma de realização ilustrada, está equipada com permutadores 11 e 12 de calor para aquecer as linhas de abastecimento de hidrocarboneto e de ar.

A energia eléctrica produzida pela câmara de combustão é utilizada para aquecer o reactor e/ou o abastecimento de hidrocarboneto ou para fazer funcionar o gerador de electricidade 20.

O gás pobre em hidrogénio do separador 4 é removido através da linha 8 de saída com nenhum, algum ou todo a ser ventilado através da linha 13 ou alimentado através da linha 13 a um queimador, não ilustrado. A porção remanescente é misturada com o gás de hidrocarboneto fonte (e. g. metano ou gás natural) num misturador 15 antes de ser alimentado, através do permutador 11 de calor à linha 14 de abastecimento. O gás fonte é, de um modo preferido, fornecido através da linha de entrada 1 a uma pressão de cerca de 200 bar. O misturador 15 pode tomar a forma de uma bomba 15 ejetora que é accionada pelo gás de hidrocarboneto fonte ao ser despressurizado de uma pressão de cerca de 200 bar para 1-5 bar.

O reactor 2 pode ser um reactor de leito fluidizado

construído com uma queda de pressão mínima. Também é possível que o reactor seja construído de modo a permitir a substituição contínua de catalisador desactivado e remoção de carbono enquanto se adiciona catalisador novo. O reactor deve ser compacto, uma vez que a perda de calor é proporcional à área de superfície.

A câmara 9 de combustão pode por exemplo ser qualquer tipo de motor de combustão interna que funciona com uma mistura de ar/hidrogénio, e. g. um motor a pistão, um motor Wankel ou uma turbina.

O gás de escape da câmara de combustão vai tipicamente ter uma temperatura de 500-1400 °C, e. g. à volta de 900 °C.

Quando se utiliza uma membrana de paládio, o ar é pré-aquecido através do permutador de calor com gás de escape da câmara de combustão, e. g. no permutador 12 de calor, antes de ser enviado para o separador 4, a uma temperatura tipicamente de, pelo menos, 400 °C de forma a evitar um gradiente de temperatura abrupto através da membrana. A mistura de ar e hidrogénio deve então ser arrefecida com ar frio ou possivelmente com gás natural que entra na linha 1, num permutador 16 de calor ou refrigerador intermediário, antes de a mistura ser conduzida para a câmara 9 de combustão.

Embora um motor de combustão interna seja um conversor de energia relativamente ineficiente, a produção de energia total do presente aparelho é grande, porque o calor do gás de escape é utilizado para aquecer a alimentação de gás e, conseqüentemente, para accionar a reacção endotérmica no reactor 2.

A solução ilustrada acima para transferência de calor do

gás de escape quente do motor de combustão interna para o reactor pode ser implementada de outras formas diferente da que está descrita acima. Como exemplo, algum do calor do gás de escape pode ser utilizado para aquecimento directo do leito catalítico no reactor 2, e. g. pelo gás de escape ou sendo algum dele passado através de canais através do leito do catalisador e algum do calor pode ser utilizado para aquecimento do gás que entra antes deste entrar no reactor 2. O aquecimento directo do leito catalítico no reactor 2 é desejável de forma a alcançar uma conversão elevada por meio de uma temperatura elevada por todo o leito catalítico, incluindo na extremidade de saída.

Exemplo

A seguinte simulação exemplifica um dispositivo ou conversor de energia de acordo com a presente invenção, tal como descrito acima e ilustrado na Figura 1:

Tabela 1. Balanço de massa para o reactor

Consumo de metano	0,31 kmol/h
Produção de H ₂ através da membrana 5	0,6 kmol/h
Reciclagem, linha 8	0,7 kmol/h
Corrente de purga, linha 13	0,02 kmol/h
Ar de entrada, linha 6 (0,3 kmol/h de O ₂ + 1,2 kmol/h de N ₂)	1,5 kmol/h
Exaustão, linha 10 (0,6 kmol/h de H ₂ O + 1,2 kmol/h de N ₂)	1,8 kmol/h

Tabela 2. Balanço de energia para o conversor de energia

	Produção de energia
Motor	25,8 kW
Exaustão, 910-500 °C, permutador 11 de calor	7,3 kW
Energia endotérmica para o reactor 2 a 30% de conversão de metano	-7,3 kW
Exaustão, 500-120 °C, permutador 12 de calor	6,1 kW
Ar, 20-500 °C, permutador 12 de calor	-6,1 kW
Ar + H ₂ , 500-20 °C, refrigerador intermediário 16	8,4 kW
CH ₄ , 20-500 °C, permutador 11 de calor	-1,9 kW
Arrefecimento ar-ar no refrigerador intermediário 16	-6,5 kW
Fibras de carbono	7,2 kW
Produção de energia total	33,0 kW

As fibras de carbono produzidas neste modelo perfazem 3,6 kg de carbono por hora. No modelo, estas fibras de carbono são consideradas como um produto, entrando, assim, no modelo com um rendimento de energia de 7,2 kW.

Além disso, o modelo é baseado numa situação ideal, entre outras coisas sem perda de calor. Também é possível proceder à combustão do gás de purga da linha 13 na câmara 9 de combustão, ou pode ser submetido a combustão para aquecimento directo do reactor ou do fornecimento de gás a ele, que deve, pelo menos, em parte, compensar a perda de calor experimentada na prática.

O aparelho descrito acima pode ser construído como uma unidade compacta e relativamente pequena que pode ser utilizada para conversão de energia isenta de CO₂ em áreas esparsamente habitadas, e. g. na forma de pequenas unidades geradoras,

possivelmente móveis, de energia eléctrica. Essas unidades podem ser utilizadas em navios, instalações em plataformas móveis e fixas, veículos terrestres e também outras localizações isoladas. Em vez de libertar CO₂, o carbono pode ser removido de uma forma relativamente fácil de manusear, como fibras de carbono.

Para que o dispositivo tenha um nível de ruído e eficiência energética aceitáveis, os permutadores de calor 11, 12 devem, de um modo preferido, ser combinados com amortecedores para minimizar a queda de pressão no lado de exaustão da câmara de combustão.

As fibras de carbono podem ter muitas aplicações diferentes. Tal como referido acima, podem ser utilizadas para transporte de hidrogénio, uma vez que quantidades relativamente grandes de hidrogénio podem ser adsorvidas nestas fibras de carbono. Como exemplo, foi descrito que podem ser armazenados mais de 23 litros por grama de carbono. Depois de o hidrogénio ter sido novamente removido, o carbono pode ser regenerado e reutilizado para armazenagem de hidrogénio.

Além disso, os pêlos de carbono na forma de microfibras têm utilização potencial em materiais compósitos, plásticos, etc., para seu reforço. Além disso, podem ser utilizados como suportes de catalisadores, bem como para adsorção de vários gases.

Para além da unidade descrita acima, podem ser contempladas várias alterações e modificações.

Lisboa, 7 de Novembro de 2008

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a conversão em carbono de hidrocarbonetos gasosos extraídos de um reservatório de hidrocarbonetos naturais, método esse que compreende fazer contactar o referido hidrocarboneto gasoso, a uma temperatura elevada, num reactor, com um catalisador capaz de converter o referido hidrocarboneto em carbono e hidrogénio; separar o hidrogénio produzido do hidrocarboneto não convertido; queimar o referido hidrogénio para produzir energia; e utilizar a energia produzida para aquecer o referido reactor ou o fluxo de hidrocarboneto gasoso para ele, ou para aquecer ou fazer funcionar um aparelho que consome calor ou energia.
2. Método como reivindicado na reivindicação 1, em que a energia produzida é utilizada para aquecer o referido reactor ou o fluxo de hidrocarboneto gasoso para ele.
3. Método como reivindicado na reivindicação 1, em que a energia produzida é utilizada para alimentar um gerador eléctrico.
4. Método como reivindicado em qualquer das reivindicações 1 a 3, em que o referido catalisador está em partículas.
5. Método como reivindicado em qualquer das reivindicações 1 a 4, em que o referido catalisador é um metal de Raney.
6. Método como reivindicado em qualquer das reivindicações 1 a 4, em que o referido catalisador compreende um elemento seleccionado de Ni, Co e Fe.

7. Método como reivindicado em qualquer das reivindicações 1 a 6, em que o referido catalisador está em partículas com um tamanho das partículas modal de 1 a 300 μm .
8. Método como reivindicado em qualquer das reivindicações 1 a 6, em que é queimado hidrogénio num motor de combustão interna.
9. Método como reivindicado em qualquer das reivindicações 1 a 8, em que o hidrogénio é separado do hidrocarboneto não convertido utilizando uma membrana permeável a hidrogénio.
10. Aparelho para conversão de gás de hidrocarboneto em carbono, compreendendo o referido aparelho um reactor (2) com uma porta (18) de entrada de gás e uma porta (19) de saída de gás;

um separador (4) para remoção de hidrogénio de um gás contendo hidrocarboneto e hidrogénio;

uma conduta (3) de gás da referida porta de saída de gás para o referido separador;

uma câmara (9) de combustão disposto para queimar hidrogénio do referido separador para produzir energia; e

um transferidor (11) de energia disposto para transferir energia do referido combustor para o referido reactor ou outro aparelho (20) consumidor de calor ou de energia.

11. Aparelho como reivindicado na reivindicação 9 compreendendo ainda um gerador (20) eléctrico alimentado pela energia proveniente da referida câmara de combustão.

Lisboa, 7 de Novembro de 2008

RESUMO

"MÉTODO PARA CONVERSÃO DE HIDROCARBONETOS"

A invenção proporciona um método para a conversão em carbono de hidrocarbonetos gasosos extraídos de um reservatório de hidrocarbonetos natural, método esse que compreende fazer contactar o referido hidrocarboneto gasoso a uma temperatura elevada, num reactor, com um catalisador capaz de converter o referido hidrocarboneto em carbono e hidrogénio; queimar o hidrogénio produzido pela conversão do hidrocarboneto, opcionalmente após separação do hidrogénio produzida do hidrocarboneto não convertido, queimar o referido hidrogénio para produzir energia; e utilizar a energia produzida para aquecer o referido reactor ou o fluxo de hidrocarboneto gasoso para ele, ou para aquecer ou fazer funcionar um aparelho que consome calor ou energia.