

3 A Planta Gas-to-Liquids (GTL)

3.1.Introdução

A década de 1990 assistiu a volta do processo *Fischer-Tropsch* ao centro das atenções da indústria de petróleo e gás natural no mundo. Esta tecnologia de conversão do gás natural em líquido foi desenvolvida nos anos de 1920, e colocada em operação em larga escala pela Alemanha durante a Segunda Guerra mundial, havia caído em desuso por causa dos baixos preços do petróleo e do desenvolvimento de um amplo mercado para o gás natural, que inviabilizaram esta tecnologia por muito tempo.

Porém, uma transformação radical movida pelo desenvolvimento e pela aplicação desta tecnologia reabilitou o cenário para o retorno da utilização comercial da conversão química do gás natural em combustíveis líquidos convencionais. O aumento das reservas de gás irrecuperáveis e o desenvolvimento de nichos de mercado para combustíveis sintéticos, em função da legislação ambiental, impulsionaram a volta dos interesses por parte das grandes empresas de petróleo por esta tecnologia.

Com esta moderna transformação no ambiente de aplicação, observa-se o desenvolvimento de vários projetos de plantas GTL no mundo inteiro, e uma verdadeira corrida tecnológica em busca do desenvolvimento de processos mais eficientes e baratos que viabilizem a implantação de um projeto GTL.

A conversão para combustível líquido é conhecida há mais de 70 anos. A tecnologia foi desenvolvida na década de 20, pelos alemães Franz Fischer e Hans Tropsch que introduziram o processo de conversão de gás de Síntese, produzido a partir do carvão, em combustível líquido. A partir deste desenvolvimento a tecnologia foi utilizada em escala comercial na Alemanha, especialmente durante a Segunda Guerra Mundial.

Atualmente, uma planta GTL é composta basicamente por três unidades. A primeira utiliza como insumo gás natural ou carvão mineral e oxigênio puro (ou ar atmosférico, dependendo da tecnologia) e produz gás de síntese; nesta unidade, o

gás reage com o oxigênio em altas temperaturas (variando de 800° C a 1500° C), podendo produzir um gás de síntese com diferentes proporções de H₂/CO.

Na segunda unidade, que é o processo Fischer-Tropsch em si, o gás de síntese entra como insumo para produzir hidrocarbonetos com cadeias de carbono de diferentes tamanhos; geralmente a reação ocorre em temperaturas moderadas (variando de 200° C a 300° C) e pressão também moderada (variando de 10 a 40 bar). Para viabilizar este processo, normalmente utiliza-se um catalisador de cobalto ou ferro, e os produtos dessa etapa são os líquidos Fischer-Tropsch, além de gás, água e vapor que também são liberados no processo.

Por fim, a terceira unidade é responsável pelo *upgrade* dos líquidos que são transformados em derivados de alta qualidade, tais como: Diesel, Gasolina, Parafinas e Lubrificantes.

Até 2011, a Petrobras planeja ingressar no restrito grupo de empresas que dominam a tecnologia GTL. Livres de enxofre e particulados, ou seja, mais limpos, a perspectiva é que os combustíveis sintéticos resultantes do processo terão grande aceitação nos mercados externos e internos num curto prazo, dada a crescente restrição ambiental em torno da emissão de poluentes em centros urbanos.

Em nível mundial, 15 empresas detêm a tecnologia GTL. Hoje, apenas a anglo-holandesa Shell, a sul-africana Petro SA e a Sasol Chevron operam plantas em escala comercial.

3.2. Uma Breve História do GTL

Em 1920, no Kaiser Wilhelm Institut Kohlenforschung, Alemanha, teve início o desenvolvimento da técnica original do trabalho pioneiro de Franz Fischer e Hans Tropsch, através do uso de catalisadores de ferro precipitado para a produção de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese proveniente do carvão.

A reação de Sabatier-sanderens, precursora da síntese de Fischer-Tropsch, produz metano a partir do gás de água (mistura de CO e H₂), obtido originalmente pelo tratamento do carbono com vapor d'água a temperaturas elevadas, (CAMPOS; 1977).

No ano de 1923, Fischer e Tropsch chegaram a produzir uma mistura de oxigênio e compostos orgânicos ainda descaracterizados como hidrocarbonetos. Já

em 1926, eles desenvolveram um novo processo e obtiveram hidrocarbonetos quase isentos de oxigênio. Com cadeias de carbono desde o etano até as parafinas sólidas. Em 1928, utilizando catalisadores de ferro-cobalto a uma temperatura de 190°C à pressão atmosférica, aqueles cientistas conseguiram obter uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, como etano, propano e butano, e líquidos, como octano, nonano e isononano.

Em 1934, surgiu a primeira planta piloto de maior escala (7.240 barris/ano) construída na localidade de Oberhausen-Hoten pela empresa Ruhrchemie AG, que explorava carvão mineral. Essa planta foi o principal marco para o desenvolvimento e o sucesso tecnológico da síntese FT, que levou a construção de mais quatro plantas no ano seguinte, já com a utilização de catalisadores de cobalto, de maior durabilidade. O funcionamento das mesmas, cuja capacidade anual de produção era aproximadamente 800.000 barris/ano de gasolina, diesel, lubrificantes e derivados, abastecia mais de 70% do mercado automotivo alemão de combustível.

Já em 1944, com a expansão das plantas existentes e a construção de plantas adicionais foi atingido o pico de produção de 4,1 milhões de barris por ano, de combustíveis e derivados, com o uso do processo FT. O final da segunda Guerra Mundial e a derrota imposta aos alemães, associado ao fato de que grande parte das reservas de petróleo estavam sendo descobertas nos Estados Unidos, levou quase ao abandono desta tecnologia, que tornou pouco atrativa devido elevados custos e pela disponibilidade de petróleo no mundo.

Os norte-americanos, por sua vez, aproveitando o final da guerra, carregaram para seu país uma levada de grandes cientistas alemães, especialistas em vários ramos, inclusive no da síntese FT, os quais desenvolveram estudos até a construção, entre os anos de 1947 e 1949, de duas plantas-piloto com insumo de carvão vegetal, no sul dos Estados Unidos, visando aprofundar os estudos na síntese FT. Já no final dos anos 40, os EUA passaram a ser dependentes da importação de petróleo, uma vez que as reservas descobertas na década anterior eram exploradas na sua capacidade máxima, e a demanda do produto não era acompanhada por novas descobertas.

O programa americano de pesquisar combustíveis sintéticos foi aos poucos destruído, devido interesses políticos e econômicos, uma vez que o custo de produção do diesel e da gasolina do FT, não tinham condições de competir com os

custos dos combustíveis das refinarias tradicionais. O referido programa foi atacado por todas as suas vertentes, quer técnicas, comerciais ou estratégicas, e foi encerrado em meados da década de 50, levando a um atraso tecnológico de 20 anos, e apenas um complexo industrial de combustível sintético ficara em atividades na África do Sul. Sua capacidade instalada era de 8.000 barris por dia (bpd).

Porém, durante a década de 70, após o recrudescimento dos conflitos políticos e religiosos no oriente médio, ocorridos em 1973 e 1979, o mundo industrializado ocidental, que estava a mercê de um petróleo farto e barato, viu-se tolido das suas facilidades energéticas. Esses fatos foram preponderantes para que, a partir dos anos 80, houvesse a retomada aos estudos dos processos de conversão química de compostos de carbono e hidrogênio em líquidos combustíveis e lubrificantes. Com eles vieram, também, a chegada de investimentos que levaram à criação de novos ramos de atividades em grandes petroleiras, ou a criação de empresas, exclusivamente direcionadas para a revitalização daqueles antigos processos de produção de hidrocarbonetos líquidos sintéticos.

O processo GTL trouxe de volta o interesse de várias *holdings*, sendo que quatro dentre elas, Shell, Sasol, ExxonMobil e ConocoPhillips, têm realizado investimentos efetivos voltados para plantas de produção.

Cada processo para produção do gás de síntese, e da síntese de Fischer-Tropsch, é registrado pelo detentor do desenvolvimento da tecnologia. O número de patentes registradas tem crescido de forma vertiginosa desde 1973, a partir do conflito do Oriente Médio que gerou a primeira crise mundial do petróleo. Até então, não havia registro de patentes para o desenvolvimento daquelas tecnologias.

Entre 1975 e 2006, foram registrados nos EUA 1793 patentes para a produção do gás de síntese, e 3982 patentes para a síntese de Fischer-Tropsch, com grande intensificação a partir da década de 90. Nos últimos dez anos registrou-se o acréscimo de 57,6% de patentes, tanto para o gás de síntese quanto para a síntese FT conforme apresentado na Tabela 1.

Período	Gás de síntese	Processo Fischer-Tropsch
1976-1980	51	334
1981-1985	190	394
1986-1990	265	443
1991-1995	250	514
1996-2002	433	1008
2003-2006	604	1289
Total	1793	3982

Tabela 1 - Patentes mundiais para gás de síntese e para síntese FT. Fonte: (CALLARI, p26).

As empresas líderes neste seguimento desenvolveram e patentearam suas tecnologias para permitir comercialização e utilização na indústria petroquímica e de combustíveis e lubrificantes.

3.3.O Gás Natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que em condições normais de pressão e temperatura, permanece no estado gasoso. Na natureza, ele é encontrado em acumulações de rochas porosas no subsolo (terrestre ou marinho), em geral acompanhado de petróleo.

O gás natural pode ser classificado em duas categorias: associado e não associado. O gás associado é aquele que, no reservatório, encontra-se em companhia do petróleo, estando dissolvido no óleo ou sob forma de uma capa de gás, isto é, uma parte superior da acumulação rochosa, onde a concentração de gás é superior à concentração de outros fluídos como água e óleo.

O gás não associado é aquele que, no reservatório, está livre do óleo ou este se encontra em concentrações muito baixas. Na acumulação rochosa porosa, a concentração de gás é predominante, permitindo a produção basicamente de gás.

O gás natural é um hidrocarboneto que se apresenta no estado físico gasoso na temperatura e pressão ambiente, sendo constituído, em volume, principalmente por metano (CH_4) – entre 70 e 98%, e etano (C_2H_6) - entre 1 e 10%, podendo apresentar menores percentuais de propano (C_3H_8), butano e isobutano (C_4H_{10}),

nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), ácido sulfídrico (H_2S), hélio (He), enxofre (S), água, além de componentes de cadeia maiores que 4 carbonos e traços de metais pesados (THOMAS; 2002).

Estas composições são consequência do material orgânico original de sua gênese, das rochas encaixantes e reservatórios nas quais foi formado e permaneceu armazenado no tempo geológico, e do ambiente de sedimentação e de formação a que esteve submetido durante os processos de catagênese (LEVORSEN; 2001).

3.3.1.

3.3.2. Aumento das Reservas Irrecuperáveis

O esforço na busca de reservas alternativas para o petróleo árabe, após os choques do petróleo na década de 1970, teve um grande impacto no aumento das reservas provadas de gás, que saltaram de 40 tmc, em 1970, para 140 tmc, em 1996. A relação reservas/produção aumentou de 59 anos, no final de 1985, para 65 anos, no final de 1996. Ou seja, a indústria do gás natural passa por um período de abundância de reservas de gás. Entretanto, essas reservas abundantes não se localizam nas regiões onde se concentram os mercados (Estados Unidos, Europa Ocidental e Japão e Sudeste Asiático), como se pode ver na tabela 2.

Região	Reservas	Produção	Consumo
Ex-União Soviética	40%	28%	22,4%
Oriente Médio	34%	8%	7,3%
EUA e Canadá	4,6%	32%	32,3%
América Latina	5,6%	5%	5,3%
Europa Ocidental	3,8%	12%	19%
Resto do mundo	12%	15%	13,7%

Tabela 2 – Distribuição das reservas e consumo de gás no mundo. Fonte: BP Statistics (1999).

A concentração das reservas de gás em regiões com baixo potencial de demanda, como a África Ocidental e parte da América Latina (Bolívia, Venezuela, Peru e Amazônia Brasileira), dificulta a exploração comercial dessas

reservas. Boa parte das reservas situadas a mais de 5.000 km dos grandes centros de consumo não são exploradas, pois os riscos associados a tais investimentos somados as distâncias dos grandes centros de consumo inviabilizam a exploração. Existe, portanto, um volume cada vez maior de reservas de gás a baixo custo que poderia ser explorada economicamente via tecnologia GTL.

3.4.Principais produtores de GTL

Note que atualmente a capacidade instalada de GTL é modesta, da ordem de 219.000 bpd, sendo 69.000 bpd, produzidos a partir de gás natural. A capacidade total dos projetos em implantação é de cerca de 174.000 bpd e em estudo, 800.000 bpd. Os principais operadores são Shell, ExxonMobil, Syntroleum e Sasol. Essas quatro empresas sintetizam bem a diversidade estratégica na competição pelas posições no futuro das tecnologias GTL.

Companhia	Local	Produto	Capacid. (bbl)	Carga	Processos
Sasol	Sasol burg e Secunda, África do Sul	Combustíveis e Produtos Especiais	150.000	Carvão	Sasol (Arge, SPD e Synthol)
PetroSA (Mossgas)	Mossel Bay, África do Sul	Combustíveis e Produtos Especiais	22.500	Gás Natural	Sasol (Synthol)
Shell	Bintulu, Malásia	Combustíveis e Produtos Especiaais	12.500	Gás Natural	Shell (SMDS)
Sasol e Qatar Petroleum	Ras Laffan, Catar	Combustíveis	34.000	Gás Natural	Sasol (SPDP)

Tabela 3 – Projetos industriais em operação. Fonte: (Petrobras, 2006).

A Tabela 4 apresenta os projetos de GTL das empresas Chevron-NNPC e Shell-Qatar Petroleum (a joint Venture Pearl) em andamento, ambas tendo o gás natural como insumo e, caso entre em operação, aumentaria a capacidade nominal produtiva de GTL, base gás natural, para 258.000 bpd.

Companhia	Local	Capacidade (bbl)	Carga	Processos	Previsão de partida
Chevron e NNPC	Escravos, Nigéria	34.000	Gás Natural	Sasol (SPD)	2007
Shell e Qatar Petroleum (Peart)	Ras Laffan, Catar	140.000	Gás Natural	Shell (SMDS)	Fase I 2009 Fase II 2011

Tabela 4 – Projetos de GTL em Andamento. Fonte: (PETROBRAS, 2006)

A Tabela 5 lista os projetos de GLT, base gás natural, que atualmente encontra-se em fase de estudo. Mais uma vez, pode-se notar a forte hegemonia das empresas Sasol e Exxon, atualmente as principais do setor.

Companhia	Local	Capacidade (bbl)	Carga	Processos
Sasol e Qatar petroleum	Catar	66.000	Gás Natural (ATR)	Sasol
Sasol e Qatar petroleum	Catar	8.500	Gás Natural (ATR)	Sasol
Sasol-Chevron	Catar	130.000	Gás Natural (ATR)	Sasol
ExxonMobil e Qatar Petroleum	Catar	154.000	Gás Natural (ATR)	Exxon Mobil
ConocoPhillips e Qatar Petroleum	Catar	160.000	Gás Natural (CPO)	Conoco
Marathon e Qatar Petroleum	Catar	120.000	Gás Natural (ATR)	Syntroleum

Tabela 5 – Projetos de GTL em estudo. Fonte: (PETROBRAS, 2006).

Assim, nota-se claramente o domínio da tecnologia GTL por quatro das maiores companhias do setor de energia. A Shell declarou que mantém investimentos em P&D em tecnologia GTL desde o final dos anos de 1940, isso faz com que esta empresa seja uma das pioneiras na produção de combustíveis sintéticos em sua fase de renascimento.

A ExxonMobil anunciou recentemente o desenvolvimento da segunda geração do seu processo conhecido como Advanced Gas Conversion (AGC-21). Trata-se de processos utilizando reator *slurry* e catalisador de cobalto. A estratégia principal da companhia é investir na melhoria dos processos de produção de gás de síntese e no sistema de reação Fischer Tropsch.

É interessante observar que todas as principais plantas de GTL em estudo, apresentam o Catar como principal local de instalação desse tipo de projeto de investimento. Isso começou no final da década de noventa, quando a Qatar Petroleum (QP) e Sasol of South Africa assinaram uma carta de intenção para construir e operar uma planta GTL na região de Ras Laffan.

Esta região passou a ser a capital mundial do GTL, pois apresenta um dos preços mais baixos do insumo (gás natural) da região do Oriente Médio. Isso porque, além de contar com uma das maiores reservas de Gás natural do mundo 25,77 trilhões de metros cúbicos, perdendo apenas para Rússia 47 trilhões de metros cúbicos e Irã com 26,69 trilhões, conta também com uma localização estratégica, que viabiliza a comercialização de seus produtos com os principais mercados da Europa e da Ásia.

O governo do Catar tem feito enormes esforços fiscais para atrair cada vez mais investidores que possam alavancar o setor de óleo e gás natural no país. Uma demonstração empírica deste fato, são os índices de renda percapita e produto interno bruto, que saltaram de US\$ 12.500 e US\$ 6,6 bilhões respectivamente no ano de 1990, para US\$ 18.630 e US\$ 14,1 bilhões em apenas dez anos. Resultado de fortes políticas de atração financeira através de incentivos fiscais, de uma economia que destina 90% de sua produção para exportação.

3.5.O Diesel GTL e as pressões ambientais

O aumento das restrições ambientais aos combustíveis utilizados em grande escala constituiu um dos principais fatores de indução do desenvolvimento da tecnologia GTL. As crescentes restrições para a ventilação e queima do gás associado á produção de petróleo e a ampliação dos mecanismos internacionais para o controle no setor de transporte, estão construindo um ambiente favorável para a introdução de um combustível mais limpo.

As restrições à queimas em campos de gás associado, através de multas ou mesmo de uma carga tributária mais elevada, fizeram surgir uma grande oferta de gás a preços muito baixos. Este é o caso por exemplo, do gás associado na Nigéria ou em Angola, cujo não aproveitamento representa um custo para o produtor de petróleo. Este está disposto a viabilizar o aproveitamento do gás, mesmo que o preço recebido pelo produtor não pague totalmente os investimentos realizados para tal. Surge então um nicho de mercado importante para projetos GTL, visando aproveitar reservas que tem um custo de oportunidade negativo.

As restrições ambientais impostas a qualidade dos combustíveis são um grande incentivo para o GTL. Em primeiro lugar, essas exigências representam um custo adicional para as refinarias tradicionais. Estas devem enfrentar condições cada vez mais difíceis, pois vão ter que produzir com uma matéria prima cada vez pior (óleos cada vez mais pesados), e terão que produzir óleos cada vez mais limpos, pois o mercado tende a ser mais exigente, do ponto de vista ambiental.

Essas tarefas ficam cada vez mais difíceis se considerarmos um contexto de crescente competitividade e margens cada vez mais apertadas. Entretanto, mais do que a competição no longo prazo, muito bem estabelecida pelos conceitos microeconômicos, o que representa um incentivo muito importante é a abertura de nichos de mercado no curto prazo. Dadas as atuais restrições ambientais, o diesel metropolitano de GTL, é um potencial combustível que poderá ser utilizado na substituição dos combustíveis atuais.

A necessidade de combustíveis mais limpos, já definida com muitos atos, cartas e acordos entre países, como o *Clean Air Act* dos Estados Unidos, o *European Clean Fuel Charter* da Europa ou o *Protocolo de Kyoto* do Japão, vieram para impulsionar os estudos na produção de GTL, visando melhorar a qualidade da atmosfera do planeta e a redução dos efeitos indesejáveis causados pelo descontrole nas emissões de gases e particulados.

A qualidade dos produtos GTL, desde o tipo de insumo utilizado até os processos de síntese e FT, é diferenciada em relação ao diesel de refinaria. O produto GTL apresenta, principalmente o diesel, este óleo tem característica altamente desejável, tanto em termos energéticos quanto ambientais, conforme mostra a análise a seguir, comprovada pelo US Depart. Of Energy:

Índices de Cetano elevado (acima de 70 – diesel convencional entre 48 e 50)

- Baixíssima emissão de enxofre (< 1ppm);
- Baixíssima emissão de aromáticos (1% em volume);
- Baixo ponto de névoa (-10°C);
- Baixas emissões (comparadas com o diesel médio americano, baseada em estudos do Southwest Research Institute.

8% menos moléculas NOX

30% menos partículas

38% menos HC

46% menos CO

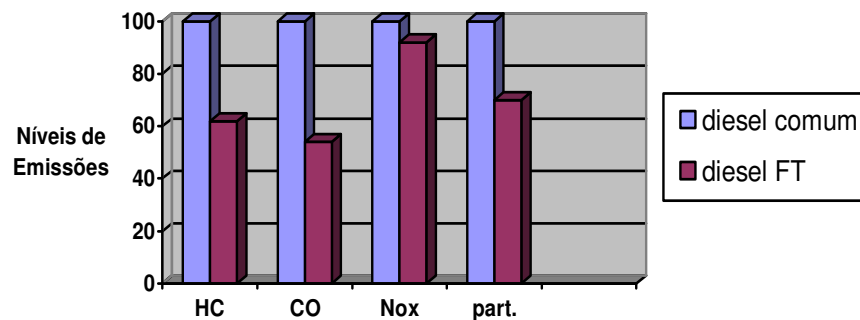


Figura 1 – Comparação do Nível de Emissões.

3.6.A tecnologia GTL + Gaseificador

A tecnologia GTL + Gaseificador é um processo baseado na produção de gás de síntese através da combustão de Gás Natural/Carvão Mineral que em uma segunda fase será transformado em Hidrocarbonetos de cadeia alta através do processo de Fischer-Tropsch e em uma etapa final haverá o Hidrocraqueamento da cadeia para a produção de compostos de bom valor agregado (Diesel, Lubrificantes, Nafta e Parafina).

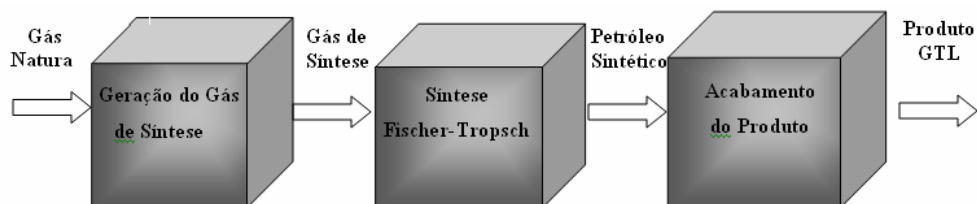


Figura 2 – Processo GTL + Gaseificador.

3.6.1.O Gás de síntese

O gás de síntese é a matéria-prima para o processo Fischer-Tropsch, sendo esta etapa considerada uma das mais importantes da conversão do gás natural em hidrocarbonetos líquidos. A planta de geração do gás de síntese corresponde a cerca de 50% dos custos de capital de uma usina GTL. Por isso, o grande esforço de inovação e melhoria dos processos, por parte das empresas que investem nesta tecnologia.

Atribui-se o nome de gás de síntese a uma mistura de hidrogênios (H_2) e monóxido de carbono (CO). A razão H_2/CO varia conforme o tipo de insumo, que pode ser qualquer material que contenha carbono e hidrogênio, e também com o método de produção da mistura.

Durante a segunda Guerra Mundial o carvão era o insumo mais abundante e a mistura gasosa obtida pela sua gaseificação era utilizada para gerar o gás de síntese, o qual era submetido ao processo FT visando a produção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina. A gaseificação do carvão é até hoje utilizada e a tecnologia de produção de combustível sintético a partir deste é denominado Coal-To-Liquids (CTL).

Os processos de conversão de gás natural em produtos líquidos podem ser divididos em dois tipos: processos de conversão direta e processos de conversão indireta.

Os processos de conversão direta utilizam catalisadores e rotas de síntese específicas para transformar quimicamente as moléculas de metano, o principal constituinte do gás natural, em substâncias mais complexas e de maior peso molecular. Os produtos líquidos que podem ser obtidos incluem os álcoois (principalmente o metanol), as olefinas e os aromáticos (benzeno, tolueno e naftaleno). Entretanto, a alta estabilidade da molécula de metano traz uma série de problemas técnicos para viabilizar as reações químicas envolvidas. Assim, os esforços de pesquisa e desenvolvimento dos processos de conversão direta estão focados na melhoria dos catalisadores, na ulucidação dos mecanismos de reação e no desenvolvimento de novos equipamentos (Martin, 2001). A conversão direta encontra-se ainda em um estágio inicial de pesquisa.

Ao contrário dos processos de conversão direta, a rota indireta é tecnicamente mais fácil. Os processos envolvidos estão mais bem estudados e já

existem diversas plantas piloto e comerciais em operação. Os processos de conversão indireta são caracterizados por uma etapa preliminar de transformação do gás natural em gás de síntese (mistura de monóxido de carbono – CO e hidrogênio – H₂). Após ser produzido, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos através do processo de Fischer-Tropsch (FT).

Existem pelo menos cinco formas diferentes de tecnologias disponíveis para a geração de gás de síntese. Entre elas, podemos citar: a reforma a vapor (SMR), Oxidação parcial (POX) e a reforma auto-térmica (ATR) este último é o processo mais utilizado quando se fala de tecnologia GTL.

3.6.2.Reforma Auto-térmica (ATR)

O processo ATR pode ser definido como a combinação de reforma a vapor e da oxidação parcial utilizando para tal o mesmo reator.

O reator é um cilindro reto pressurizado com redução de diâmetro da base para o topo, de modo a criar uma zona de combustão onde se localizam os queimadores. O catalisador encontra-se no ponto de maior diâmetro do cilindro. O gás natural e o O₂ seguem para o reator em duas correntes separadas. O gás entra no topo e flui para a base pelo anular, entre os tubos internos e externos do queimador de O₂.

O gás oxigênio (O₂) e uma quantidade de vapor fluem pelo tubo interno e saem, como produto pelo fundo do reator. A corrente de vapor é adicionada de modo a auxiliar no controle e na estequiometria da reação de obtenção do *syngas*. Na câmara de combustão, as duas correntes são misturadas e queimadas em uma chama sub-estequiométrica. Os gases aquecidos fluem pelo leito catalítico onde o *syngas* está em equilíbrio. A temperatura de saída da zona de combustão fica na faixa de 1200-1250 °C, sendo necessário um catalisador de alta estabilidade térmica, como o catalisador de níquel suportado sobre magnésio e alumínio. A temperatura de saída do leito catalítico é de 870-955 °C.

Na prática a razão H₂/CO é sempre inferior ao que mostra o balanceamento estequiométrico da reação química do processo. Como a reação trabalha com excesso de reagentes, e também há a geração compulsória dos produtos dióxido de

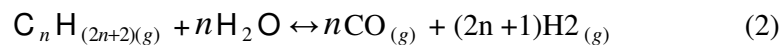
carbono e água na oxidação do metano, uma simplificação poderia ser expressa pela seguinte reação:



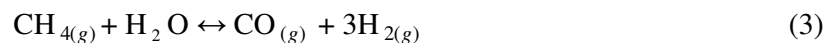
3.6.3.Reforma a Vapor do Metano (SMR)

O SMR é uma reação química cuja energia total (entalpia) dos seus produtos é maior que a de seus reagentes, ou seja, ela absorve energia (reação endotérmica), isso acontece em um reator tubular, na presença de catalisador a base de níquel (Ni) ou cobalto (CO), colocado em um forno com queimadores laterais ou de topo.

Opera com excesso de vapor, em relações estequiométricas de H_2O_v : CH_4 variando de 2:1 a 4:1, com temperatura na faixa de 750 a 900 °C, e pressão no intervalo de 20-50 atm. A tabela 3.6 apresenta a composição de saída para o gás de síntese do SMR com pressão de 24 atm, temperatura igual a 890°C e estequiometria de entrada, H_2O : CH_4 igual a 3:1. O processo ocorre conforme mostra a reação abaixo.



Aplicando nesta reação o gás metano como reagente, teremos:



Composto	H2	CO	CO2	CH4	H2Ov	H2:CO
% Volume	51	10,4	5	2	31,6	3

Tabela 6 - Composição do gás de síntese na saída do SMR. Fonte: (SONG E GUO, 2005).

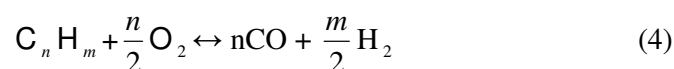
3.6.4.Oxidação Parcial (POX)

Processo não catalítico onde ocorre a reação do gás natural com oxigênio (O_2) em alta temperatura e pressão, objetivando a produção do gás de síntese. O reator onde o processo ocorre é uma peça refratária e pressurizada dotada de

queimadores. A entrada do gás ocorre através dos queimadores, localizados no topo do reator, e o produto sai pelo fundo do reator.

Por não possuir catalisador, a temperatura do processo pode ser mais elevada, normalmente operando na faixa de 1200-1500°C, para que ocorra a conversão quase que completa do metano.

A quantidade de oxigênio a ser injetada no processo deve ser a ideal para que ocorra a combustão insuficiente do metano, ou seja, uma parcela do metano deverá reagir para ser possível a formação do *syngas*. O processo ocorre de acordo com a reação abaixo.



Segundo Song (2005), a maior vantagem do POX é a sua versatilidade no quesito matéria prima, pois é capaz de processar, inclusive, hidrocarbonetos pesados.

Muitos investimentos têm sido feito, na busca de um aperfeiçoamento tecnológico que consiga viabilizar a implantação das plantas GTL. O principal problema técnico a ser solucionado é a geração de gás de síntese em uma relação H_2/CO igual a 2. Esta relação ideal permite otimizar o processo de conversão por Fischer-Tropsch. Apesar dos indicativos em contrário, testes utilizando insumos com baixas razões de vapor/carbono, realizados pelas empresas Haldor-Topsoe e sasol, tiveram sucesso. Estes desenvolvimentos aumentam significativamente a eficiência global do processo, melhorando a viabilidade econômica das plantas e as perspectivas de comercialização da tecnologia por estas empresas.

Não menos importante a Syntroleum tem concentrado seus esforços de pesquisa para o desenvolvimento de uma tecnologia que substitui o emprego de oxigênio puro por ar atmosférico, com a redução dos custos de capital das unidades de geração de gás de síntese. Na mesma direção, a Exxon Chemical está desenvolvendo um reator de leito fluidizado para a geração de gás de síntese com a utilização de ar atmosférico. O processo tem sido testado em uma unidade piloto de 220 bpd.

Nos últimos anos, uma nova tecnologia também tem despertado a atenção das empresas e pesquisadores: o processo de reforma por membrana catalítica.

Esse processo guarda as mesmas características básicas do processo de reforma auto-térmica. Entretanto, substituiu-se a planta de suprimento de oxigênio por uma membrana seletiva a este gás, reunindo a separação de ar e a oxidação parcial em uma única operação unitária.

As pesquisas tem sido dirigidas por dois consórcios de empresas. O primeiro formado por: Air Products, ARCO, Ceramatec, Eletron Research, Agonne National Laboratory, Babcock&Wilcox, Chevron, Norsk Hydro, Pacific Northwest National Laboratory, Pennsylvanic State University e University of Alasca, com um custeio de 35% por parte do U.S. Department of Energy. O segundo é formado pelas empresas BP-Amoco, Praxair, Statoil, Philips Petroleum e Sasol. A opção pela formação de consórcios, ao invés da realização de pesquisas isoladas, indica que as empresas do setor estão dispostas a dividirem o risco. O desenvolvimento dessa tecnologia é apontado como uma das rotas mais promissoras na viabilidade econômica das plantas GTL.

3.7. O processo de Fischer- Tropsch (FT)

Este é o estágio mais importante de todo o processo. Nele, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos por meio de uma reação catalítica. O processo FT produz uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e oleofínicos de cadeia longa, cujas fases ocorrem em um reator catalítico a temperaturas entre 200 e 300°C e pressão entre 10 e 40 bar.

O objetivo principal é minimizar a produção de metano e etano e maximizar a produção de graxa e nafta. A reação produz como subproduto água e calor em baixa temperatura (230°C). O processo de baixas temperaturas origina um sintético ultralimpo que é virtualmente isento de enxofre e aromáticos.

A tecnologia GTL teve forte avanço, durante a década de 90, através de novos estudos sobre os processos FT. Isto foi possível através da substituição dos catalisadores de ferro usados até então por catalisadores de cobalto, que permitem maior eficiência aos processos de conversão.

Atualmente, existem duas opções bem definidas: o processo FT a baixas temperaturas e o processo a altas temperaturas. O primeiro é empregado na produção de ceras que, após a etapa de hidrocessamento, são convertidas em

nafta ou óleo diesel. O segundo processo é utilizado na produção de gasolina e de alfa-oleofinas (Wakatsuki, 2001 e Voss, 2002).

Devido à reação de conversão ser extremamente exotérmica, várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver novas configurações dos equipamentos, permitindo um aproveitamento energético mais eficiente. Além de desativar os catalisadores, as altas temperaturas provocam a formação de fuligem, que se deposita na superfície dos reatores, com perdas de produtividade. A Sasol, empresa fornecedora da tecnologia FT, tem realizado significativos esforços de pesquisa e desenvolvimento nessa área (Hill, 1998).

3.8. Hidroprocessamento

O hidroprocessamento é responsável pela agregação mais nobre de todo o processo. É a terceira etapa de conversão que é utilizada para o tratamento de cera produzida no processo FT a baixas temperaturas. A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de oleofinas e oxigenados. A hidrogenação das oleofinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocraqueamento da cera, pode ser realizada em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel.

Entretanto, a busca tecnológica nesta área é bem menor que os relacionados aos catalisadores de FT e a produção de gás de síntese, por ser um processo comum à indústria do refino, onde os equipamentos já são bem conhecidos e a tecnologia bem difundida.

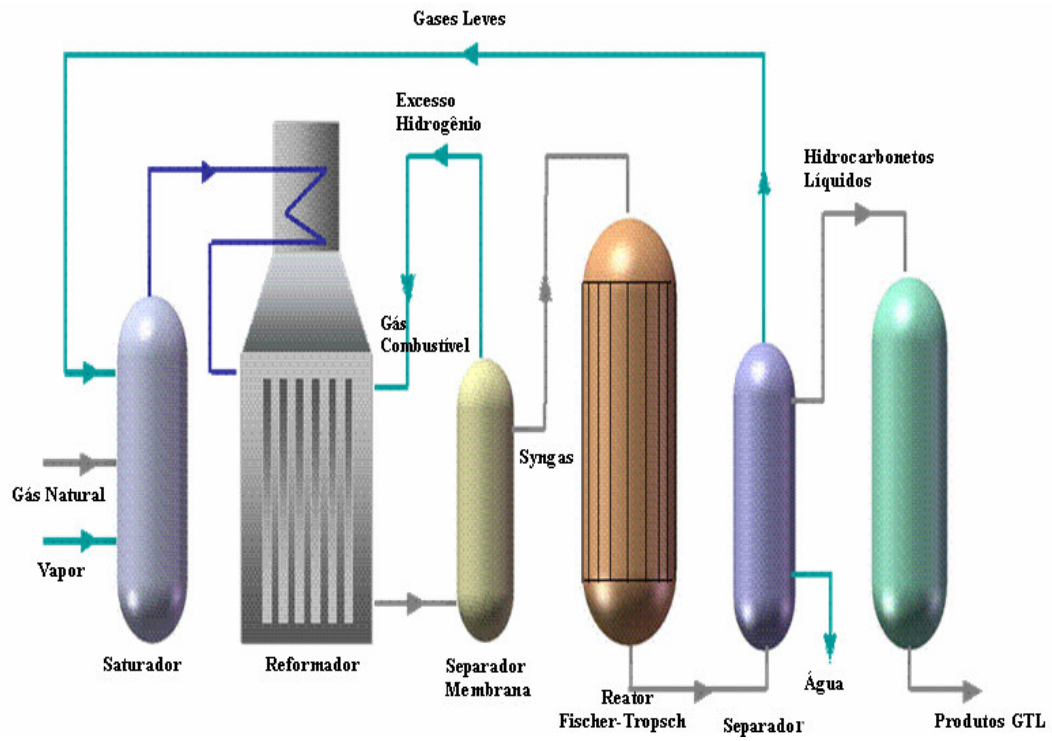


Figura 3 – Processo Fischer-Tropsch da British Petroleum.

