

## 2 O setor *Gas-to-Liquids (GTL)*

### 2.1. Histórico

A tecnologia de conversão do gás natural em líquido tem uma longa história que se inicia na década de 1920, quando os cientistas alemães Franz Fischer e Hans Tropsch introduziram o processo de conversão do gás de síntese, produzido a partir do carvão, em combustíveis líquidos.

A partir deste desenvolvimento a tecnologia foi utilizada em escala comercial na Alemanha, especialmente durante a segunda grande guerra para a produção de diesel e óleo sintético.

O interesse no processo que ficou conhecido como Fischer-Tropsch (FT) espalhou-se rapidamente durante os anos de 1930 e 1940 para os principais países industriais, entre eles, Reino Unido, França, Estados Unidos, Japão e China, tendo como principal motivação o fortalecimento do fornecimento de energia, especialmente no período de guerra e instabilidade política que o mundo vivia.

O primeiro complexo industrial de combustíveis sintéticos entrou em operação no final do ano de 1955, na cidade de Sasolburg (80 km ao sul de Johannesburg, capital da África do Sul), convertendo carvão com baixa taxa de poluentes em combustíveis sintéticos como gasolina e diesel a uma taxa diária de 8.000 barris por dia. Este complexo pertence à empresa Sasol, estatizada em 1950 pelo governo sul-africano após um programa industrial para a redução da dependência da importação de matéria-prima (óleo cru, aço e outros) decorrente do embargo econômico sofrido.

Como resultado da crise internacional do petróleo em 1973 e da revolução iraniana de 1979, houve o ressurgimento do desenvolvimento das tecnologias de conversão baseadas em gás natural, liderado pelas principais empresas de energia, tais como *British Petrol*, *Exxon* e *Shell*. A partir da década de 1980, essas mesmas empresas iniciaram seus próprios projetos piloto de conversão do gás natural em óleos sintéticos. A era do GTL estava iniciada.

Atualmente existem diversas plantas GTL em operação e outras em fase final de construção, comissionamento e implantação. Especialistas do setor afirmam que existem mais de doze plantas GTL em produção ou em fase inicial de operação no mundo, nas quais a capacidade estimada está se aproximando de 1,5 milhões de barris por dia.

A tabela 1 destaca as principais plantas no mundo:

Planta	Capacidade (bbl/dia)	Tipo de Input	Localidade	Início Operação
<b>Sasol Chevron</b>				
PetroSA	36.000	Gás Natural	Mossel Bay, África do Sul	1991
Oryx GTL	34.000	Gás Natural	Ras Laffan, Catar	2006
EGTL	34.000	Gás Natural	Escravos, Nigéria	2009
Sasol Synfuel	100.000	Gás Natural	Bandar Assaluyeh, Irã	em estudo
<b>Shell</b>				
Planta GTL	14.700	Gás Natural	Bintulu, Malásia	1993
Pearl GTL	70.000	Gás Natural	Ras Laffan, Catar	Fase 1: 2009
Pearl GTL	70.000	Gás Natural	Ras Laffan, Catar	Fase 2: 2011
Shell, NPC	75.000	Gás Natural	Bandar Assaluyeh, Irã	em estudo
<b>Exxon Mobil</b>				
Planta GTL	154.000	Gás Natural	Ras Laffan, Catar	2011

Tabela 1 - Principais plantas GTL no mundo

A maioria das plantas GTL está direcionando suas operações para a produção do chamado “diesel GTL”, embora a nafta e GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) também sejam resultados do processo produtivo. Fazendo os ajustes no processo FT, a combinação de produtos pode ser alterada. De qualquer maneira é sempre válido lembrar que o padrão do processo produtivo de uma planta GTL é diferente do processo de uma refinaria tradicional, embora os produtos GTL se direcionem para os mercados das atuais refinarias de óleo.

Existem atualmente mais de vinte projetos ao redor do mundo em estágios bem avançados de discussão e desenvolvimento. Algumas dessas plantas estão sendo planejadas para uma capacidade de cerca de 160.000 barris por dia de produtos líquidos.

## 2.2. A capital mundial do GTL

A era do desenvolvimento de plantas GTL na região do Catar começou no final dos anos noventa, quando a *Qatar Petroleum (QP)* e *Sasol of South Africa* assinaram uma carta de intenções para construir e operar uma planta de GTL na região de *Ras Laffan*. O acordo visava à concepção de um projeto que se auto-sustentasse durante todo o seu período operacional e trouxesse retorno financeiro a qualquer projeto de larga escala neste setor.

Em localização estratégica favorável, o Catar tem fácil acesso aos mercados Europeus e asiáticos, e com isso a região desponta como ótimo local para o desenvolvimento de plantas GTL.

Com uma das maiores reservas de gás natural do planeta, estimada em 25,77 trilhões de metros cúbicos, ficando atrás somente da Rússia e Irã, com 47 trilhões de metros cúbicos e 26,69 trilhões, respectivamente, a região de *Ras Laffan* no Catar concentra as principais plantas GTL no mundo.

O governo do Catar realizou diversos acordos comerciais com empresas internacionais, buscando novos caminhos para maximizar e diversificar sua enorme reserva de gás. Nos últimos anos, o país assinou uma série de contratos de produção compartilhada, viabilizando a entrada de investimentos substanciais no país, fazendo com que a economia expandisse significativamente.

A tabela 2 ilustra os principais acordos comerciais realizados, destacando as respectivas capacidades e início de operação.

Planta	Capacidade (bbl/dia)	Tipo de Input	Joint Venture	Início Operação
Oryx	34.000	Gás Natural	QP, Sasol	2006
Oryx - Expansão	65.000	Gás Natural	QP, SasolChevron	2009
Pearl - Fase 1	70.000	Gás Natural	QP, Shell	2009
SasolChevron	130.000	Gás Natural	QP, SasolChevron	2010
Marathon	120.000	Gás Natural	QP, Marathon	2010
ConocoPhillips	160.000	Gás Natural	QP, ConocoPhillips	2010
Pearl - Fase 2	70.000	Gás Natural	QP, Shell	2011
ExxonMobil	154.000	Gás Natural	QP, ExxonMobil	2011

Tabela 2 - Principais acordos para desenvolvimento de plantas GTL

Com esses acordos, houve mudanças nas leis comerciais e aumentos dos incentivos, por parte do governo, para atrair ainda mais investimentos nos diversos setores da economia.

Atualmente o Catar apresenta uma alta qualidade de vida devido a sua alta produção de óleo e gás, onde 90% da produção é exportada. A renda per capita do país em 1990 estava estimada em US\$ 12.500 ao ano enquanto o

produto interno bruto estava estimado em US\$ 6,6 bilhões. Dez anos depois, esses números cresceram, chegando à marca de US\$ 18.630 e US\$ 14,1 bilhões, respectivamente. Com esses números, o Catar já desponta entre os 25 maiores do mundo em renda per capita.

Como a maioria dos investidores em plantas GTL estão focando suas operações em grandes reservas de gás, Rússia, Irã, Nigéria e Austrália são claramente candidatos para a próxima onda de plantas GTL. De acordo com a revista *BP's Statistical Review of World Energy*, as reservas desses países já foram provadas e juntas somam mais de 80,73 trilhões de metros cúbicos. A Venezuela, com uma reserva provada de 2,7 trilhões de metros cúbicos, também faz parte desses novos candidatos, assim como a Arábia Saudita com 7,05 trilhões de metros cúbicos e Iraque com 3,3 trilhões de metros cúbicos.

### 2.3. Diesel GTL: O combustível limpo

O intenso crescimento do número de veículos automotor ao redor do mundo tem contribuído para o aumento significativo dos índices de poluição urbana através da emissão de gases poluentes. Além disso, já é praticamente consenso científico que a emissão de gases de efeito estufa está causando alarmantes mudanças no clima do planeta. Para combater isso e garantir uma melhor qualidade do ar, os governos em todo o mundo vêm tomando medidas para controlar o nível de emissão desses gases.

O avanço da tecnologia contribui e muito para a redução dos níveis de poluição através de dispositivos que minimizam as emissões. Combustíveis mais limpos são uma tendência mundial na busca de uma melhor qualidade do ar.

Os principais blocos econômicos vêm firmando acordos para a redução do índice de enxofre no diesel. Na união européia, o máximo de enxofre permitido desde janeiro de 2005 é de 50 ppm (partes por milhão) e a meta é que em 2009 este índice chegue à zero (ou menos que 10 ppm).

A tabela 3 demonstra os atuais índices de concentração de enxofre permitido nos principais países do mundo.

<b>País/Região</b>	<b>Concentração Atual (ppm)</b>	<b>Meta (ppm) / Ano</b>
União Européia	50	10 / 2009
EUA	500	15 / 2006
Paquistão	5.000	-
Bangladesh	5.000	-
Indonésia	5.000	-
Vietnã	5.000	-
Malásia	3.000	500 / 2005
Sri Lanka	3.000	500 / 2007
Índia	500	50 / 2010
China	500	50 / 2008
Filipinas	500	-
Japão	500	50 / 2005
Singapura	500	50 / 2006
Coreia do Sul	430	30 / 2006
Tailândia	350	50 / 2010
Taiwan	350	50 / 2007
Hong Kong	50	-

Tabela 3 - Lista dos índices de enxofre permitido nos combustíveis

A demanda mundial de diesel em 2001 era de 12.500 milhões barris por dia de combustível. Esta demanda tem crescido, aproximadamente, 3% ao ano, fazendo com que o diesel apresente o mais rápido crescimento no mercado de produtos de refinaria. A demanda do diesel esta correlacionada com o crescimento da economia mundial. Não é à toa que o diesel é o combustível preferido dos setores de mineração, agricultura e frotas rodoviárias.

As propriedades do diesel GTL fazem dele um componente ideal para a aumentar a qualidade na mistura com o diesel atual. Esse fator pode ser de extrema importância na Europa, onde a adaptação das configurações das refinarias para esse aumento da qualidade dos produtos são extremamente difíceis e caras. De maneira geral, o diesel GTL irá permitir que as refinarias desenvolvam um diesel de melhor qualidade (mais limpo e menos poluente).

As propriedades do diesel GTL são listadas a seguir:

<b>Componente</b>	<b>Diesel Atual</b>	<b>Diesel GTL</b>
Enxofre, max (ppm)	50	-
Densidade, max (Kg/cm)	845	790
Cetano, min	51	75
Aromáticos, max (vol %)	11	-
T95, max(°C)	360	345

Tabela 4 - Propriedades do diesel GTL

Embora o diesel GTL não possa ser comercializado como combustível sem ser misturado, o produto encontra ou excede as especificações de enxofre e cetano, como vimos na tabela 4.

A necessidade de um combustível mais limpo é uma realidade premente e o alcance das metas estipuladas poderão trazer uma melhor qualidade do ar e de vida para todos nós.

## 2.4. O processo GTL + Gaseificador

A tecnologia do GTL + gaseificador é baseada na conversão de Gás Natural em combustíveis líquidos em três estágios:

1. Geração de Gás de Síntese;
2. Produção de hidrocarbonetos de cadeia alta através do processo de Fischer–Tropsch;
3. Hidrocraqueamento da cadeia para a produção de compostos como nafta, diesel, parafina e lubrificantes.

Em termos genéricos, o processo consiste em converter gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos.

### 2.4.1. Geração do Gás de síntese

Este processo consiste na conversão de sólidos, líquidos e gás (usualmente Gás Natural) em hidrogênio e monóxido de carbono. A razão molar de hidrogênio e monóxido de carbono ideal para a utilização na síntese de Fischer-Tropsch (FT) é de 2 (dois).

Todas as tecnologias estabelecidas para obtenção do gás de síntese (*syngas*) são realizadas a altas temperaturas e pressões. Os gases de exaustão devem ser resfriados antes de entrarem na síntese de FT, necessitando de processos de resfriamento e equipamentos resistentes a altas temperaturas.

A escolha da tecnologia vai ser diretamente dependente da eficiência térmica da planta e dos custos de investimento. A otimização energética entre a produção de gás de síntese e a conversão do mesmo é um grande desafio para as empresas que vêm estudando a tecnologia nos últimos anos.

Atualmente, existem cinco tecnologias disponíveis para a geração do gás de síntese: a reforma a vapor (SMR), a oxidação parcial (POX), a oxidação parcial catalítica, a reforma autotérmica e a reforma com membrana catalítica. Todas as tecnologias, excetuando a reforma com membrana, são conhecidas e bem estabelecidas. A reforma por membrana é um processo mais novo e vem sendo estudado nos últimos anos por algumas empresas tais como a *Praxair Inc* e a *Amoco Corp* (Corke, 1998).

Cada processo possui uma contrapartida técnica ou de investimento associado. O processo de oxidação parcial, por exemplo, utiliza oxigênio puro ao

invés do ar. Com a remoção do nitrogênio pode-se construir equipamentos menores. A planta de separação de ar, entretanto, onera o investimento já que representa cerca de 30% do investimento da etapa de produção do gás de síntese.

O processo de obtenção do gás de síntese é um processo comum na indústria petroquímica, embora a tecnologia GTL exija que a produção de gás de síntese se faça em escalas muito superiores e com custos muito inferiores aos das aplicações usuais. A fase de produção de gás de síntese corresponde a mais de 50% dos custos de investimento de uma planta de GTL.

O gás de síntese também é matéria-prima utilizada para produção de metanol e amônia. Por isso, existem alguns projetos que visam à construção de plantas de GTL aproveitando plantas de metanol já existentes ou a construção de plantas novas para produzir tanto metanol quanto combustíveis sintético (Wilhelm, 2001).

#### **2.4.2. Processo de Fischer–Tropsch**

Este é o estágio mais importante do processo onde o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos por meio de uma reação catalítica. O cobalto é utilizado como catalisador juntando uma cadeia de hidrocarbonetos mais simples, contidas no gás, para criar uma cadeia longa de hidrocarbonetos líquidos (*syncrude*).

Como foi dito, o processo FT produz uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e oleofínicos de cadeia longa. A conversão acontece em três fases, num reator catalítico, entre 200 e 300°C, e pressões moderadas, na faixa de 10 a 40 bar. O objetivo principal é minimizar a produção de metano e etano e maximizar a produção de graxa e nafta e a reação produz como subproduto água e calor em baixa temperatura (230°C).

Com o avanço da tecnologia GTL na década de 1990, foi possível o desenvolvimento de novos processos FT, que ocorreu pela substituição dos catalisadores tradicionais de ferro por catalisadores de cobalto. Os novos processos utilizando catalisadores de cobalto possuem uma maior eficiência na conversão, com menor produção de gases (metano e etano). Entretanto, este tipo de catalisador exige um gás de síntese de melhor qualidade (baixo teor de enxofre e elevada proporção CO/H). Devido à reação de conversão ser

extremamente exotérmica, várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver novas configurações dos equipamentos e melhorias na purificação e tratamento de gases, 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 nesta área (Wilhelm, 2001).

### **2.4.3. Hidroprocessamento**

Vários processos podem ser usados para tratar o material gerado na reação de FT. O hidrotratamento é normalmente utilizado para o tratamento da cera produzida na tecnologia de FT a baixa temperatura, composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de oleofinas e oxigenados. A hidrogenação das oleofinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocrackeamento (HCC) da cera, pode ser realizado em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel.

São vários os fornecedores desta tecnologia que é largamente utilizada nas operações tradicionais de refino. A Chevron tem se destacado pelo seu interesse nos processos de conversão de gás natural em hidrocarbonetos e como uma fornecedora de tecnologia. Atualmente a Chevron e a Sasol desenvolvem vários projetos comerciais em conjunto.

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

A figura 1 ilustra de uma forma geral o processo produtivo de uma planta XTL, onde podem ser utilizados diversos tipos de matéria-prima (Biomassa, Gás Natural e Carvão) para a produção do gás de síntese. O processo de Fischer-Tropsch é alimentado pelo gás de síntese e este convertido em hidrocarbonetos líquidos. Após a reação de FT, vários processos podem ser utilizados, como o hidrocraqueamento, para a produção de diesel, e o hidrotratamento para a produção de parafinas e lubrificantes.

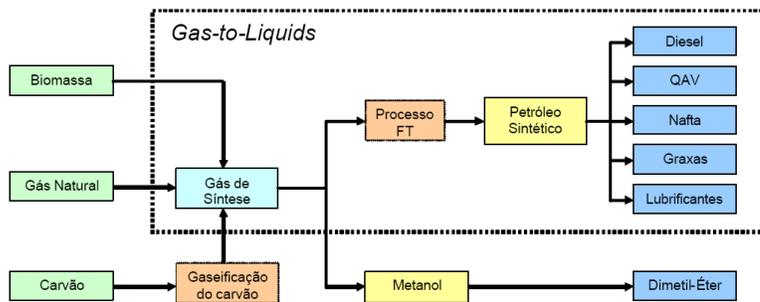


Figura 1 - Processo Gas-to-Liquids