

4

Tecnologia XTL

A denominação XTL será usada no trabalho para representar qualquer *input* quer seja GN (*gas-to-liquid*, GTL), carvão (*coal-to-liquid*, CTL), óleos extra-pesados (OTL), biomassa (*biomass-to-liquid*, BTL) ou resíduo de vácuo (RTL). A tecnologia proporciona a conversão de GS¹², substância que pode ser obtida a partir do GN, carvão, óleos extra-pesados¹³ ou biomassa, em combustíveis sintéticos como diesel, nafta, lubrificantes e parafinas, com altíssimo grau de pureza (sem elementos poluentes). Cientificamente, a denominação GTL é usada para qualquer insumo, pois o “G” representa o GS e não o GN, mas as maiorias das pessoas o associam ao GN, pois é o insumo mais usado nessa tecnologia. Por essa razão as siglas serão utilizadas da forma como estão explicadas no início do parágrafo.

A primeira idéia quando o processo foi criado era bastante simples, utilizar o carbono existente nas moléculas de carvão juntamente com o hidrogênio proveniente de outro componente, como, por exemplo, a água, para produzir hidrocarbonetos de séries mais longas, como a nafta.

Segundo especialistas, essa tecnologia existe desde a década de 20 do século passado, sendo baseada na conversão de “Fischer-Tropsch”, processo desenvolvido pelos cientistas alemães Franz Fischer e Hans Tropsch em 1923, no Kaiser Wolhelm Institute Fur Kohlenforschung, instituto de pesquisa alemão.

Partindo do perfil geográfico da Alemanha, que apresenta uma notável escassez de petróleo, buscava-se uma alternativa à produção de combustíveis que não utilizasse o óleo cru como principal insumo. Obteve-se o gás sintético basicamente do carvão que era um recurso abundante na Alemanha. Os alemães

¹² Uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (CO e H), produzida pela reação catalisada de um hidrocarboneto e água.

¹³ Óleos que possuem grau API inferior a 14, e viscosidades maiores que 100 cp e 1000 cp, nas condições de reservatório e superfície, respectivamente.

empregaram essa tecnologia em escala industrial, principalmente alimentando os motores da máquina bélica nazista durante a 2ª Guerra Mundial¹⁴.

A partir da década de 50, os líderes do apartheid na África do Sul adaptaram os métodos para converter carvão em um combustível para transporte para sobreviver ao isolamento econômico. A África do Sul não possuía reservas relevantes de óleo cru que fossem capazes de suprir as demandas internas do país, mas detinha em seu território uma abundante reserva de carvão mineral. Assim, como base das diretrizes de política energética do país, foi criada em 1950 a *South African Coal, Oil and Gas Corporation Limited* – Sasol, empresa que seria responsável pela produção de combustíveis líquidos sintéticos tendo como insumo o carvão mineral. A primeira planta industrial, localizada no norte do país, teve sua construção iniciada em 1951.

Os Estados Unidos desenvolveram essa tecnologia também na década de 50, eles só valorizaram o método após os choques do petróleo dos anos 70, mas no final retiraram grande parte dos recursos destinados à pesquisa de combustível sintético quando os preços do petróleo caíram.

Porém nenhum deles levou em consideração a competitividade econômica em relação às tecnologias tradicionais de produção de combustíveis, mas sim estratégia de segurança e garantia de abastecimento de combustíveis em situações de contingência.

Depois, essa tecnologia foi esquecida e arquivada durante anos. Entretanto, já na década de 90, uma transformação radical no ambiente de aplicação desta tecnologia abriu espaço para o retorno da utilização comercial da conversão química do GN para combustíveis líquidos convencionais, ou seja, o aumento das reservas de gás que não são aproveitáveis com a utilização de tecnologias tradicionais de transporte (gasodutos e GN liquefeito), incertezas críticas que cercam grandes zonas produtoras do Oriente Médio, a persistente alta do preço do petróleo nos últimos anos e a crescente demanda mundial por combustíveis menos

¹⁴ A utilização do processo FT foi tão grande na Alemanha que em 1944 a produção chegou a 16.000 barris por dia e, ao longo de todo o período da guerra, a produção de combustível fóssil foi equivalente a 4.500.000 barris.

poluentes, em função da legislação ambiental, impulsionaram a renovação do interesse das empresas de petróleo por esta tecnologia, investindo pesadamente na construção, ampliação e aperfeiçoamento de plantas de GTL pelo mundo.

Assim, o GN representa a introdução de um novo insumo para os processos de produção de combustíveis sintéticos, deixando em segundo plano o uso do carvão mineral. A utilização do processo FT traz a perspectiva de resposta aos novos fatores impostos, deflagrando a segunda trajetória tecnológica em combustíveis sintéticos, através da implementação de programas de P&D bem definidos.

A concretização da segunda trajetória tecnológica em combustíveis sintéticos tem início na África do Sul, com a criação de uma empresa estatal de produção de combustíveis líquidos em 1987, a Mossas. A empresa tinha como objetivo utilizar as reservas de GN disponíveis, reduzindo gasolina, óleo Diesel, querosene e álcoois. A unidade de produção se justificava não apenas pela existência de reservas de gás, mas também por previsões pessimistas quanto ao preço do petróleo e da possibilidade do aumento das sanções comerciais e políticas em função do regime do Apartheid. A unidade de conversão de GN em combustíveis foi construída na região de Mossel Bay, produzindo cerca de 34.000 barris/dia de derivados (Almeida, E., Dunham, F., Bomtempo, J. V. e Bicalho, R., 2003).

A Figura 8 mostra todo o esquema do processo apresentado acima, o que facilita a visualização das diversas etapas.

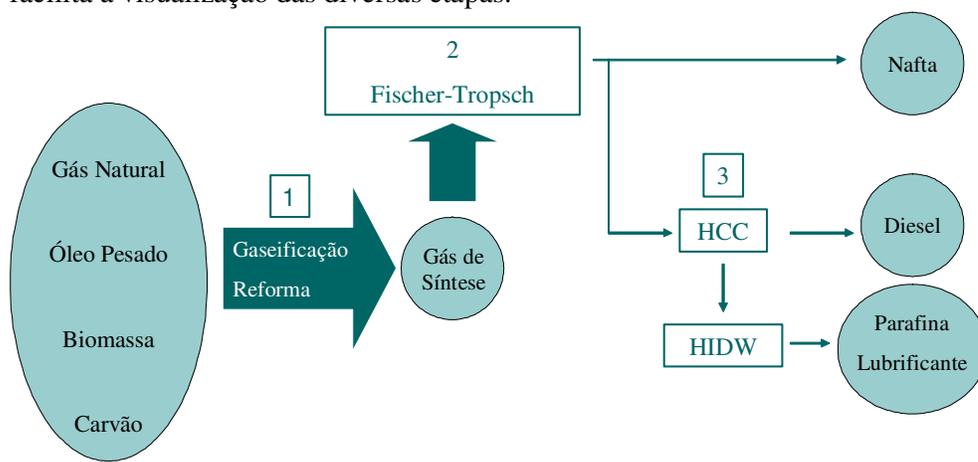


Figura 8 – Esquemática das etapas do processo do XTL

4.1.

O Processo do XTL

Os processos de conversão de GN 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 GN, 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 da pesquisa e desenvolvimento dos processos de conversão direta estão focados na melhoria dos catalisadores, dos mecanismos de reação e no desenvolvimento de novos equipamentos. A conversão direta encontra-se ainda em um estágio inicial de pesquisa (Almeida, E., Dunham, F., Bomtempo, J. V. e Bicalho, R., 2002).

Entretanto, os processos por via direta são aqueles que apresentam as melhores perspectivas em longo prazo. A implementação prática propiciaria total eliminação dos custos de capital associados à construção e operação das unidades de GS, que hoje representam de 40 a 60% dos investimentos nas plantas de XTL. Essa rota representa o potencial de inovações radicais da tecnologia. Ao contrário dos processos de conversão direta, a rota indireta é tecnicamente mais fácil.

O processo de conversão indireta, ou seja, a tecnologia XTL acontece em três estágios:

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

4.1.1.

Estágios da Tecnologia

4.1.1.1.

Geração do Gás de síntese

Este processo consiste na conversão dos insumos em hidrogênio e monóxido de carbono. A razão molar de hidrogênio e monóxido de carbono (H_2/CO) ideal para a utilização na síntese de FT é de dois. A empresa 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 GS. Na mesma direção, a Exxon Chemical está desenvolvendo um reator de leito fluidizado para a geração de GS com a utilização de ar atmosférico¹⁵ (Almeida, E., Dunham, F., Bomtempo, J. V. e Bicalho, R., 2002).

As tecnologias estabelecidas para obtenção do GS são realizadas a altas temperaturas e altas pressões¹⁶. Os gases de exaustão devem ser resfriados antes de entrarem na síntese de FT, necessitando 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 GS e a conversão do mesmo é um grande desafio para as empresas que vêm estudando a tecnologia nos últimos anos.

Atualmente, as principais tecnologias disponíveis para a geração do GS através do GN são:

1. Reforma a vapor (SMR – Steam Methane Refomer) – na presença de um catalisador de níquel, o metano reage com vapor para produzir o gás que contém monóxido de carbono, hidrogênio e quantidades menores de dióxido de carbono e água. O calor necessário para a

¹⁵ O processo tem sido testado em uma unidade piloto de 220 bpd.

¹⁶ Variando de 800 °C a 1500 °C.

reação é fornecido por uma série de queimadores que ficam do lado exterior do tubo onde ela ocorre.

2. Oxidação parcial não catalítica (POX – Partial Oxidation Refomer) – neste processo o oxigênio e o insumo são pré-aquecidos, misturados e introduzidos em um reator sem catalisador, onde se reproduz a reação. Difere do processo anterior, uma vez que o queimador se encontra dentro do tubo reator e não há nenhum catalisador.
3. Reforma auto-térmica (ATR – Auto-Thermal Reformer) – A mistura de GN, oxigênio e água passam por um queimador, ocorrendo a oxidação parcial não catalítica. Em seguida, o produto desta reação passa por um catalisador de níquel, realizando a reação da reforma.
4. Reforma Combinada – este processo consiste em um reator com duas seções. A reforma a vapor ocorre na zona superior na presença de um catalisador. O GS produzido e o metano que não foi convertido reagem com oxigênio na zona inferior do reator.
5. Reforma auto-térmica com ar – consiste na utilização de ar atmosférico, no lugar de oxigênio. Neste caso não existe a necessidade de investimento em uma planta de separação do ar, mas, por outro lado, os custos de compressão do ar são mais elevados do que os de compressão do oxigênio.

Os custos de capital e de operação desta fase do processo são elevados e acabam sendo responsáveis pela não elaboração de muitas plantas, por isso, muitas empresas do setor estão buscando alternativas para reduzir esses custos através de aumentos de temperatura e pressão.

A reforma por membrana é um processo mais novo que vem sendo estudado nos últimos anos. Esse processo guarda as mesmas características básicas do processo de ATR, entretanto, substitui 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. As pesquisas têm sido conduzidas por dois consórcios de

empresas. O desenvolvimento dessa tecnologia é apontado como uma das rotas mais promissoras na viabilidade econômica das plantas de combustíveis sintéticos (Almeida, E., Dunham, F., Bomtempo, J. V. e Bicalho, R., 2003).

O processo de obtenção do GS é um processo comum na indústria petroquímica, embora a tecnologia XTL exija que a produção de GS seja em escalas muito superiores e com custos muito inferiores aos das aplicações usuais. O GS é também a matéria prima utilizada para produção de metanol e amônia, por isso, existem alguns projetos que visam à construção do projeto XTL aproveitando plantas de metanol já existentes ou a construção de novas para produzir tanto metanol quanto combustíveis sintéticos.

4.1.1.2.

Processo de Fischer–Tropsch

Este é o estágio mais importante do processo onde o GS, que entra como insumo, é convertido em hidrocarbonetos líquidos por meio de uma reação catalítica para sintetizar o cru mediante a reação básica apresentada na Equação 41.



A conversão acontece em três fases, num reator catalítico, entre 200 e 300°C, e pressões moderadas, na faixa de 10 a 40 bar¹⁷. 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 (Ferreira, L. P. R., Bomtempo V. J., de Almeida, F. L. E.).

¹⁷ Bar é uma unidade de pressão equivalente a 1,013x10⁵ Pa. É frequente medir a pressão atmosférica em milésimos de bar (mbar).

- **Catalisadores**

Na conversão do GS em gás cru, o gás sintético flui dentro de um reator contendo um catalisador que converte para hidrocarbonetos sintéticos, comumente referidos como "petróleo cru sintético". Existem basicamente dois tipos de catalisadores, os de ferro e os de cobalto, ambos têm suas vantagens e desvantagens.

Inicialmente, os alemães tiveram sucesso utilizando tanto os catalisadores de ferro quanto os de cobalto, no entanto, avanços tecnológicos nos catalisadores de ferro e a escassez de cobalto no mercado fizeram com que nos períodos de guerra dos anos 40 fosse utilizado ferro. Na década de 90 ocorreu a substituição dos catalisadores tradicionais de ferro por catalisadores de cobalto (Pinheiro, 2002).

De forma ampla, a grande diferença entre os dois tipos é que o de cobalto é menos tolerante ao enxofre, ou seja, ele é menos indicado para utilização em plantas baseadas em insumos pesados como o carvão, por exemplo. Outra diferença é que os catalisadores de ferro são mais baratos que os de cobalto, podendo ser utilizados em plantas que tenham escala reduzidas.

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 GS de melhor qualidade (baixo teor de enxofre e elevada proporção CO/H). A opção pelo uso de catalisadores de cobalto tem ainda outra vantagem como maior vida útil¹⁸. 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 (Pinheiro, 2002).

¹⁸ Vida útil de 4 anos comparada a 4-8 semanas que dura um catalisador de ferro.

- **Reatores**

As principais diferenças entre os reatores estão baseadas na forma e na disposição dos tubos por onde é introduzido o GS. Existem basicamente quatro tipos de reatores: leito fixo, leito fluidizado, leitos fixos fluidizados e os leitos de lama. O primeiro tipo é formado por diversos tubos onde os catalisadores reagem com o GS e o último apresenta os catalisadores pulverizados em suspensão, obtendo-se os produtos na parte de cima do reator. Já os outros tipos são caracterizados por reações em meio fluidos.

Os processos de leito fluidizado de leito e de lama apresentam uma produção maior de combustíveis líquidos. Isso acontece porque como o leito fixo tem uma tecnologia de resfriamento mais complicada, eles devem ser operados a uma taxa de conversão mais baixa a fim de manter um controle adequado da temperatura (Pinheiro, 2002).

4.1.1.3.

Hidroprocessamento

A terceira fase é responsável pelo *upgrade* dos líquidos que são transformados em derivados de alta qualidade. Vários processos podem ser usados para tratar o material gerado na reação de FT. O hidrotreatamento é normalmente utilizado para o tratamento da cera produzida na tecnologia de FT a baixa temperatura.

A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocraqueamento (HCC) da cera, pode ser realizado em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo Diesel (Almeida, E., Dunham, F., Bomtempo, J. V. e Bicalho, R., 2002).

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

4.1.1.4.

Gaseificação

Gaseificação é um processo de oxidação parcial controlada de um combustível sólido, pela conversão da biomassa, ou de qualquer combustível sólido, em um gás energético. A energia química dos sólidos pode ser convertida em calor e em outras formas de energia. De forma direta - através da combustão na fase sólida, sempre foi a mais utilizada e de forma indireta - quando através da pirólise, são produzidos gases e/ou líquidos combustíveis.

- **Gaseificação da Biomassa**

Os gaseificadores de leito fixo e fluidizado são os indicados para sistemas de produção de energia a partir de biomassa. O processo de produção de um gás combustível a partir da biomassa é composto por três etapas (Jadir N. Silva; José Cardoso Sobrinho, Emílio T. Saiki, 2004):

1. Secagem - a secagem ou retirada da umidade pode ser feita quando a madeira é introduzida no gaseificador, aproveitando-se a temperatura existente, contudo a operação usando madeira seca é mais eficiente.

2. Pirólise ou carbonização - durante a etapa de pirólise formam-se gases, vapor d'água, vapor de alcatrão e carvão.

3. Gaseificação - é liberada a energia necessária ao processo, pela combustão parcial dos produtos da pirólise.

O processo de gaseificação da biomassa, como da madeira, consiste na sua transformação em um gás combustível, contendo proporções variáveis de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano, vapor d'água e alcatrões. Esta composição do gás combustível depende de diversos fatores, tais como, tipo de gaseificador, introdução ou não de vapor d'água, e principalmente do conteúdo de umidade da madeira a ser gaseificada.

A Figura 9 mostra um esquema da empresa Raudi Indústria e Comércio Ltda. de todo o processo para transformar a biomassa em GS.

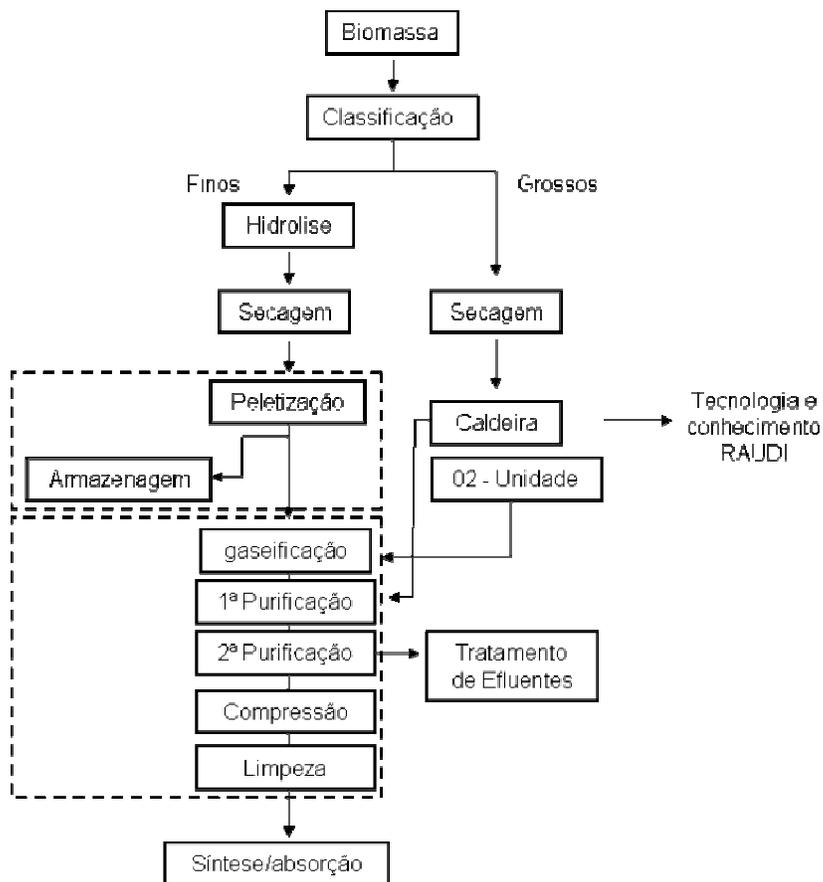


Figura 9 – Esquema de Gaseificação da RAUDI

Fonte: Sítio da Internet - www.int.gov.br/questao/pdf/Ricardo_Audi28112005.pdf

H₂	30,5%
CO	39,5%
CO₂	25,0%
N₂	0,5%
CH₄	2,0%
C_nH_m	2,5%
Alcatrão	< 50ppm
Cinzas	- -
Enxofre	< 20 ppm

Tabela 3 – Composição do GS da biomassa –Vol. Mol/mol (%)

Fonte: Sítio da Internet - www.int.gov.br/questao/pdf/Ricardo_Audi28112005.pdf.

Assim, com base nos dados da mesma empresa consegue-se a composição do GS obtido através da gaseificação da biomassa que está na Tabela 3. A composição do gás, obtida nos ensaios mais recentes de gaseificação de biomassa na unidade piloto, instalada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), tem ficado em torno de: H₂ (35%); CO (35%); CO₂ (23%); CH₄ (5%), muito próximo ao apresentado pela empresa Raudi.

- **Mercados e Estudos no Brasil**

O Brasil dispõe de cerca 300 milhões de hectares de terra para desenvolvimento da agricultura e produção de biomassa. O IPT vem desenvolvendo tecnologia de gaseificação de biomassa para produção de combustível líquido desde 1999. Atualmente, está desenvolvendo dois projetos, tendo como parceiros a iniciativa privada e órgão de fomento: um voltado para bagaço de cana pelotizado e outro para bagaço de cana in natura. Um é adequado para biomassas em pedaços (partículas de 2 a 10 cm) e outro para biomassas picadas, como o bagaço de cana. O potencial da tecnologia de produção de combustível líquido a partir da biomassa somente no setor sucro-alcooleiro é de quase dobrar a produção de álcool nas usinas sem aumentar um centímetro quadrado de área plantada, somente se utilizando bagaço de cana excedente e da palha de cana, hoje não aproveitada e queimada no campo (Audi, 2005)

Para a biomassa, ainda não existem equipamentos em escala industrial, mas o IPT está desenvolvendo essa tecnologia e hoje há uma unidade em escala piloto. Está prevista a construção de uma unidade de demonstração, a ser instalada em uma usina de açúcar e álcool. A fase de síntese já conta com unidades em escala industrial. Por exemplo, boa parte do metanol consumido no mercado é gerada através de GS, obtido do GN.

Outros tipos de biomassa podem ser aproveitados em escala industrial, tais como, capim elefante, eucalipto e resíduos agrícolas (casca de arroz, palha e sabugo de milho, serragem etc.), que apresentam uma grande concentração em determinadas áreas. Com relação ao açúcar da cana, ainda é mais vantajoso convertê-lo em álcool via fermentação.

A empresa paranaense Raudi Energia e Tecnologia em Combustíveis Limpos é parceira do IPT e responsável pela montagem do gaseificador. Futuramente, pretende utilizar a tecnologia para produzir metanol em São Carlos do Ivaí, no Noroeste do Estado, na região de Paranavaí.

O Brasil é um dos únicos do mundo que ainda têm terra para aumentar a produção agrícola. São aproximadamente 400 milhões de hectares disponíveis, sem considerar a Amazônia, para plantação de cana, por exemplo, o que torna o projeto de obtenção de combustíveis de biomassa a melhor alternativa para substituir os fósseis (derivados do petróleo e do carvão), que poluem e não são renováveis.

No Norte do país, somente existem experiências de utilização de biomassa via gaseificação para geração de energia elétrica, em geral, de pequena capacidade (em torno de 100 kW). O objetivo do processo em desenvolvimento é converter somente o bagaço e a palha da cana atualmente não aproveitados em combustível líquido.

A empresa Dedini S.A. Indústrias de Base está desenvolvendo um processo para a obtenção de álcool a partir do bagaço residual, ou seja, conversão de bagaço em açúcar via hidrólise ácida. A diferença entre o processo de gaseificação e hidrólise é que, no primeiro caso, toda a biomassa é convertida em combustível líquido. No caso da hidrólise, somente a celulose (cerca de 30% em massa) contida no bagaço é convertida em açúcar. De qualquer forma, ambas as tecnologias têm grande potencial e devem continuar a serem desenvolvidas.

4.2.

Benefícios da Tecnologia XTL

Os principais benefícios da tecnologia XTL:

1. **As reservas de GN passam a ser valorizadas no mercado** - O GTL tem o potencial de converter uma significativa percentagem das reservas de gás mundiais. No que tange à questão de oportunidade de valorização de reservas e de investimentos estratégicos, o advento do GTL tem mudado a natureza regional da

indústria de GN, possibilitando o desenvolvimento e a comercialização de reservas, antes tidas sem economicidade (consideradas isoladas em função dos altos custos de transporte). Analistas colocam entre 50 e 80% o percentual das reservas de GN do mundo que podem ser classificadas como isoladas, com a aplicação de métodos alternativos, elas poderão ser acessadas pelos mercados consumidores.

A opção por GTL, se dá quando as reservas e os mercados de GN são distantes uns dos outros e quando o volume das vendas e/ou a existência de barreiras geográficas tornam a opção pelo transporte dutoviário impraticável. O produto, quando transformado quimicamente, ocupa volume inferior do que em estado natural, o que o torna apto a transporte em navios adaptados à carga de derivados. Com isso, permite-se a comercialização de grande quantidade de energia em um único carregamento.

O custo de transporte é muito menor do que o do GN. O GN tem poder calorífico cerca de 1000 vezes inferior ao do petróleo, o que acarreta não apenas custos elevados para o transporte, mas exige modo específico como gasodutos ou navios metaneiros. A trajetória tecnológica de transporte do GN, por dutos ou via cadeia do GN liquefeito (GNL), caracterizada pela exploração de economias de escala, gera inflexibilidade na interação entre os diversos espaços articulados. Os gasodutos, plantas de liquefação e navios metaneiros representam ativos específicos na medida em que são dedicados a transações econômicas específicas.

Com o GTL, se apresenta uma trajetória com uma flexibilidade muito maior do que aquela presente nas configurações precedentes. A possibilidade de transportar um líquido estável abre as portas para a utilização de toda a infraestrutura já existente para o transporte de petróleo e derivados.

A pressão da legislação ambiental constitui um dos principais fatores de indução do desenvolvimento da tecnologia XTL, através de duas formas:

2. Eliminar custos ambientais das práticas desvantajosas. O GTL ajudará a eliminar a necessidade de queimar ou reinjetar GN, permitindo

inicialmente o desenvolvimento e a produção de campos de petróleo aprisionados pela incapacidade de dispor de gás associado e reduzir o negativo impacto ambiental da queima na boca-do-poço.

As restrições à queima em campos de gás associado, através da aplicação de multas ou mesmo de uma carga tributária mais elevada, fizeram surgir uma grande oferta de gás a preços muito baixos. Surge, então, um nicho de mercado importante para projetos GTL, visando a aproveitar reservas que têm um custo de oportunidade negativo.

3. As restrições ambientais impostas à qualidade dos combustíveis são um grande incentivo para o XTL. Essas exigências representam um aumento de custo para as refinarias tradicionais e devem enfrentar uma situação cada vez mais difícil: produzir, com uma matéria prima cada vez pior (óleos cada vez mais pesados), produtos cada vez mais limpos.

A qualidade do diesel de XTL é superior ao diesel convencional, mesmo já com teor ultra-baixo de enxofre. Ele tem teor próximo a zero de enxofre, alto número de cetano e, geralmente, característica de reduzidas emissões. Com os aditivos necessários, especialmente para lubrificação, o diesel de XTL pode ser misturado ao diesel de refinaria para a confecção de produtos finais.

	Combustível Convencional	Combustível Sintético
>>> Eficiência de Combustível >>	Diesel de Refino	XTL
	Outros Derivados de Petróleo	GNV

>> Benefícios Ambientais >>

Tabela 4 – Comparação de Combustíveis

Conforme ilustrado na Tabela 4, o diesel de XTL oferece, além de vantagens ambientais, eficiência energética no consumo veicular, colocando-se como opção preferencial na otimização dessas duas qualidades.

4. Desenvolvimento de **combustíveis líquidos ambientalmente superiores**. O XTL propiciará hidrocarbonetos sintéticos de alta qualidade que podem ser usados diretamente como combustíveis ou misturados com derivados de petróleo de baixa qualidade trazendo melhorias de acordo com as exigências ambientais e às especificações de desempenho.

5. **Impactos Nos Esforços De Inovação** - A abertura de oportunidades tecnológicas, a partir das mudanças no ambiente de aplicação da tecnologia XTL, teve uma resposta imediata não somente das empresas envolvidas no setor de petróleo, gás, óleos e biomassa como também de algumas empresas tradicionalmente ausentes desses mercados, mas que se viram em condições de encontrar uma posição adequada de apropriação de parte dos ganhos gerados pela difusão dessa inovação. O esforço de inovação dessas empresas ganhou um novo ímpeto a partir da década de 1990. A intensificação deste esforço tecnológico pode ser confirmada analisando-se seus resultados em termos de produção de patentes.

O número de patentes, diretamente ou indiretamente associadas com a tecnologia XTL, teve um crescimento sustentado a partir da década de 1980. Entretanto, a partir da segunda metade da década de 1990, verificou-se um grande salto no número de patentes, que praticamente dobrou em relação ao período anterior. Atualmente, quase todas as grandes empresas petrolíferas têm seu próprio programa de pesquisa e desenvolvimento ou fazem parte de consórcios de pesquisa sobre a tecnologia XTL.

6. **Aproveitamento da Biomassa que tem em abundância** - O Brasil é um dos poucos países no mundo que ainda têm terra para aumentar a produção agrícola. São aproximadamente 400 milhões de hectares disponíveis, sem considerar a Amazônia, o que torna o projeto de obtenção de combustíveis de

biomassa a melhor alternativa para substituir os fósseis (derivados do petróleo e do carvão), que poluem e não são renováveis.

7. Uso da Biomassa é menos Poluente - O combustível gerado a partir de biomassa é renovável, diferentemente do combustível gerado a partir do carvão mineral, portanto, de maior valor que o equivalente de origem fóssil. O termo renovável significa que a planta absorve o CO₂ da atmosfera, gerando biomassa. A partir do processo de gaseificação e síntese, pode-se gerar combustível líquido a partir da biomassa. Uma vez queimado este combustível vai liberar CO₂ na atmosfera, que será reabsorvido pela planta fechando o ciclo.

A queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) é a principal responsável pela emissão de dióxido de carbono (CO₂), um dos responsáveis pelo aquecimento global e as mudanças climáticas. A utilização de fontes renováveis é uma das maneiras de reduzir a emissão de gases de efeito estufa.

O Protocolo de Quioto determina que os países industrializados devem reduzir suas emissões totais de gases de efeito estufa em pelo menos 5,2% abaixo dos níveis de 1990 no período de compromisso de 2008 a 2012. Para viabilizar o atendimento destas metas foram criados mecanismos de flexibilização.

As crescentes preocupações com relação às emissões de CO₂ levam a acreditar que no futuro, as fontes primárias de energia serão muito mais importantes do que o próprio combustível. Neste sentido, o desenvolvimento de um combustível sintético obtido a partir do processo BTL utilizando GS a partir da gaseificação da biomassa, torna-se cada vez mais objeto de pesquisa ao redor do mundo.

4.3.

Os Principais Players do Mercado XTL

A observação das estratégias das empresas envolvidas nas tecnologias XTL permite identificar dois grupos de empresas: as empresas centradas nos mercados de energia e as empresas centradas nas tecnologias. No primeiro grupo estão as empresas de petróleo e gás. Com poucas exceções, dispõem de limitações

tecnológicas para levar a frente seus projetos e buscam então associar-se às empresas do segundo grupo.

No grupo das empresas centradas na tecnologia, destacam-se:

1. **Syntroleum**, EUA, uma empresa de base tecnológica criada em 1984 para atuar nesse mercado. Desde 1998 ela possui ações em bolsa - NASDAQ. Possui um processo de conversão de GN em hidrocarbonetos líquidos disponível comercialmente desde 1997. A principal característica deste processo é a utilização de ar no lugar de oxigênio na preparação do GS, o que elimina o significativo custo de capital da planta de separação de ar.

No processo patenteado pela Syntroleum, o GN é misturado com ar comprimido e vapor para produzir um gás sintético. Então, através de uma reação catalítica, o gás é convertido para a faixa dos óleos sintéticos ultra-limpos, os quais podem ser refinados para produzir combustíveis direcionados para o uso no transporte e produtos hidrocarbonetos.

2. **Haldor Topsoe S/A**, uma empresa dinamarquesa que por mais de 50 anos, fornece catalisadores requeridos para a produção da amônia, do hidrogênio, do GS, do metanol e do ácido sulfúrico. A limpeza de gás do conduto pela remoção do dióxido de enxofre, dos óxidos do nitrogênio, e de outros compostos ambientais prejudiciais tem sido uma área chave para Topsoe. O desenvolvimento de catalisadores novos e melhorados acontece em paralelo com o desenvolvimento do processo da tecnologia baseado nestes catalisadores. Esta combinação do *know-how* do catalisador e do processo deu a Topsoe uma posição original como a única companhia capaz de fornecer catalisadores, licenças, e elaborar os projetos às indústrias.

3. **Rentech Inc.** é um dos colaboradores principais do mundo de CTL de FT e de tecnologias dos XTL. A empresa está focada em desenvolver a tecnologia e os projetos para transformar recursos tais como o carvão, o coque do petróleo, GN e biomassa, em combustíveis alternativos valiosos e para limpar produtos químicos ao fornecer soluções limpas da energia para acomodar nossas nações.

Empresas no mercado de energia:

1. **Chevron Corporation** é uma das mais importantes companhias de energia do mundo e conduz seus negócios em aproximadamente 180 países no mundo todo, produzindo e transportando óleo cru e GN, e refinando, comercializando e distribuindo combustíveis e outros produtos de energia. A Chevron está sediada em San Ramon, Califórnia, EUA.

São vários os fornecedores desta tecnologia, largamente utilizada nas operações tradicionais de refino. A Chevron tem se destacado pelo seu interesse nos processos de conversão de GN em hidrocarbonetos e como uma fornecedora de tecnologia.

2. A **Shell** é um grupo global da energia e companhias petroquímicas, operando-se em mais de 140 países e empregando aproximadamente 109.000 pessoas. Os objetivos do grupo Shell são acoplar eficiência, responsabilidade e lucratividade no petróleo, nos produtos de petróleo, no gás, nos produtos químicos e em outros negócios selecionados e participar na busca para o desenvolvimento de outras fontes da energia.

A Shell mantém atividades de P&D na tecnologia GTL há várias décadas e, com isso, desenvolveu seu próprio processo, denominado SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) que é voltado para a produção de destilados médios, principalmente querosene e diesel (Pinheiro 2002).

3. **ExxonMobil**, A fusão de duas grandes companhias petrolíferas, a Exxon e a Mobil, no final de 1999, resultou na constituição da Exxon Mobil Corporation, a empresa nº 1 do mundo nos negócios de petróleo e petroquímica, reunindo um significativo conjunto dos melhores recursos humanos e tecnológicos. A ExxonMobil, cuja sede está localizada em Irving, no Texas, EUA, tem algum tipo de operação em 200 países, o que significa que está presente em praticamente todas as nações do mundo.

A ExxonMobil tem um programa próprio de desenvolvimento da tecnologia FT, conhecido com Advanced Gás Conversion 21 (AGC-21). Seu processo utiliza um reator de leito de lama e catalisador de cobalto. Sua estratégia de desenvolvimento se concentra em melhorias incrementais na produção de GS e no sistema da reação de FT.

4. A **Sasol** tem um perfil particular na medida em que não era nem uma empresa de tecnologia nem uma empresa importante na operação dos mercados de petróleo e gás. Situa-se num ponto intermediário, detendo uma base de conhecimento única em operação, principalmente da etapa de conversão FT. Suas associações, tanto com empresas de petróleo como empresas de tecnologia, justificariam a singularidade da posição da empresa.

A Sasol sediada em Johannesburg, África do Sul é uma companhia integrada de óleo e gás, com participações químicas substanciais. É a principal fornecedora de combustíveis líquidos na África do Sul e uma importante produtora de produtos químicos e utiliza tecnologias FT de sua propriedade para a produção comercial de combustíveis sintéticos e produtos químicos, de carvão de baixa graduação e GN. Ela fabrica mais de 200 combustíveis e produtos químicos que são vendidos mundialmente. A Sasol da África do Sul opera também minas de carvão para fornecer matéria prima para suas plantas de combustíveis sintéticos e opera a única refinaria de óleo cru na África do Sul. O grupo produz óleo cru na costa de Gabon, supre o GN de Moçambique para clientes usuários finais e plantas petroquímicas no Sul da África, e, está desenvolvendo com parceiros empreendimentos conjuntos de combustível de GTL em Qatar e na Nigéria.

Além de diversas empresas de petróleo, como **BP, Conoco, Statoil**, que têm anunciado iniciativas em GTL, tanto de produção como de projetos de pesquisas, deve ser mencionada ainda a presença das empresas de gases industriais, em particular **Praxair e Air Products**. Essas empresas estão à frente de dois consórcios envolvendo empresas de petróleo e empresas especializadas em campos específicos de conhecimento para projetos de P&D em reforma por membrana catalítica.

4.4.

Plantas XTL

Desde finais dos anos 90 quase todas as grandes empresas mundiais do petróleo anunciaram planos para construir instalações-piloto tendo como base a tecnologia FT e como “*output*” combustíveis sintéticos.

A tecnologia XTL passa por um momento de rápido desenvolvimento, com vários projetos pilotos e comerciais em construção. No momento, três empresas são produtoras de combustíveis sintéticos através de plantas XTL e licenciaram a tecnologia para terceiros: a sul-africana Sasol, e as norte americanas Syntroleum e Rentech, esta última especializada no ramo petroquímico. Além disso, empresas petrolíferas como Shell, Exxon e Chevron já possuem patentes de processos XTL.

Atualmente, existem quatro plantas de XTL produzindo comercialmente. A de Bintulu, na Malásia, pertencente à Shell, que é um dos pioneiros na indústria em sua fase de renascimento. As outras três são sul-africanas. A Tabela 5 apresenta um resumo das atuais planta em operação.

Proprietário / Empreendedor	Local	Produto	Capacidade (Bpd)	Carga	Processo	Ano
PetroSA	Mossel Bay, África do Sul	Combustíveis e Produtos Especiais	30.000	GN	Sasol	1992
Sasol I, II, III	Sasolburg, África do Sul	Combustíveis e Produtos Especiais	170.000	Carvão	Sasol	1955, 1999
Shell	Bintulu, Malásia	Produtos Especiais	12.500	GN	Shell - SMDS	1993, Reiniciando 2000
Sasol / Qatar Petroleum	Qatar	Combustíveis e Produtos Especiais	34.000	GN	Sasol	2006

Tabela 5 – Projetos industriais em Operação

Fonte: Aguiar, 2006.

Além dessas existem diversas plantas pilotos espalhadas pelo mundo, como por exemplo, uma da ExxonMobil com produção de 200 barris por dia (Bpd) que fica em Beton Rouge nos USA; outra da BP em parceria com Davy em Nikiski no Alaska com capacidade de 300 bpd, entre outras.

4.4.1.

Bintulu na Malásia

A Shell juntamente com a Petronas, a Mitsubishi e o estado de Sarawak (Malásia), na década de 1990, colocou em operação a primeira planta comercial de conversão de GN em combustíveis líquidos do mundo, localizada em Bintulu

(Malásia), com a capacidade de 12.500 bpd, custou 600 milhões de dólares. A planta foi construída em 1993. Ela se caracteriza por uma grande flexibilidade quanto aos produtos, variando entre nafta, óleo diesel, querosene, solventes, graxas refinadas e matéria-prima para detergentes. A Shell em 2000 reafirmou seu compromisso com esta tecnologia, ao modernizar essa planta, que estava fora de operação desde 1997, depois de um incêndio florestal ter provocado a explosão de sua unidade de separação de ar.

A Shell optou por utilizar em Bintulu um processo integrado denominado por eles de “Shell Middle Distillate Synthesis” que inclui a etapa de oxidação parcial catalítica com uso de oxigênio puro na etapa de obtenção do GS. A planta de Bintulu utiliza reator de leito fixo com tubos múltiplos, na pressão de 40-60 bar, entre 1200 °C e 1300 °C. A remoção de calor é feita através da geração de vapor. Um pequeno reator de reforma a vapor é operado em paralelo com quatro reatores de oxidação parcial que fornecem uma segunda corrente de GS para ajustar a composição do gás total. O catalisador utilizado é à base de cobalto. A economicidade da planta de Bintulu é garantida pelo alto preço dos produtos especiais fabricados.

Aparentemente, depois que a planta entrou em operação, em 1993, a empresa passou a concentrar menos esforços na busca de inovações para o processo. A Shell buscou num certo momento adquirir conhecimentos a fim de resolver problemas tecnológicos relacionados à colocação da planta em funcionamento.

4.4.2.

Plantas da SASOL

Em 1950, foi criada a *South African Coal, Oil and Gas Corporation Limited* – Sasol, empresa que seria responsável pela produção de combustíveis líquidos sintéticos tendo como insumo o carvão mineral.

A primeira planta industrial, localizada no norte da África do Sul, teve sua construção iniciada em 1951. Após quatro anos de construção, a unidade Sasol I

utilizava catalisadores de ferro-cobalto e reatores do tipo *slurry*, que operavam a baixas temperaturas. Além de combustíveis sintéticos, a unidade produzia amônia, monômeros de estireno e butadieno e solventes para tintas.

Os baixos preços do petróleo internacional tornavam a produção de combustíveis sintéticos pouco viáveis economicamente, justificando a necessidade da implementação de unidades de refino. No final da década de 60 o governo Sul-Africano buscava diversificar sua atuação, iniciando as operações de importação e refino do óleo cru.

Entretanto, a crise do petróleo de 1973 fez com que o governo Sul-Africano direcionasse todos os esforços para a produção de combustíveis sintéticos. Assim, em 1976 teve início a construção da planta de conversão, a Sasol II. A planta, localizada em Mpumalanga, Secunda, tinha o dobro da capacidade de produção da primeira unidade e foi concluída em 1980. Diferentemente da unidade Sasol I, a planta operava a altas temperaturas e produzia combustíveis como gasolina, óleo Diesel e óleos combustíveis. Antes do término da construção da Sasol II, foi iniciada a montagem da Sasol III, com a mesma tecnologia e capacidade da unidade anterior e também localizada no complexo industrial de Secunda.

4.4.3.

Plantas no Qatar

Na Cidade Industrial de Ras Laffan, Qatar, as maiores companhias de petróleo do mundo estão apostando bilhões de dólares em um método para produção de óleo diesel, derivado dos esforços agressivos da África do Sul da época do apartheid de reduzir a dependência de sua economia de petróleo importado.

Até 2010 o Qatar pretende se tornar o líder mundial na indústria de GTL e se transformar no maior fornecedor mundial de GN liquefeito (GNL) até 2012. O Qatar assinou vários contratos com empresas multinacionais, como a sul-africana Sasol, a Chevron Texaco, a Exxon Mobil e a Shell, para a construção de refinarias de GTL na cidade industrial de Ras Laffan, no norte do país. Localizado no Golfo

Arábico, o Qatar faz fronteira com a Arábia Saudita e com os Emirados Árabes Unidos ao Sul e tem a segunda maior reserva de GN do mundo, o país perde apenas para o Irã. A maior parte das reservas está localizada no chamado Campo Norte. O país negocia ainda outros projetos na área com outras companhias, como a ConocoPhillips e a Marathon.

Mas a escala destes projetos representa desafios para o Qatar e para seus parceiros ocidentais. Os custos de construção, por exemplo, têm subido no último ano à medida que as empresas lutam para adquirir material de construção não apenas em Ras Laffan, mas também na capital, Doha, onde dezenas de arranha-céus estão sendo erguidas. O custo de um saco de cimento subiu mais de 20% desde o início de 2005.

Ainda assim, projetos imensos estão sendo iniciados por um motivo maior que todos: mais do que qualquer outro país rico em gás, o Qatar tem buscado agressivamente novas formas de explorar seu GN. E o modelo do Qatar provavelmente será estudado em um mundo onde há mais GN do que petróleo, com as reservas globais de gás podendo durar mais 67 anos, em comparação aos 41 anos de oferta de óleo cru, segundo a BP, a gigante britânica de energia.

- **ORYX GTL**

O empreendimento conjunto entre a Chevron Corporation, uma das mais importantes companhias de energia do mundo, e a companhia petroquímica do Sul da África, Sasol Limited, uma companhia global de energia inovadora e competitiva, lançou um desafio sem precedentes visando apresentar sua tecnologia do combustível mais limpo e mais seguro ambientalmente, o GTL.

Representando um investimento de \$1 bilhão, o ORYX GTL era a primeira planta GTL a ser financiada pelos mercados internacionais.

A planta ORYX GTL estará se desenvolvendo para processar 9,345 milhões de metros cúbicos de gás por dia, do Campo Norte no Golfo, em 34.000 bpd de hidrocarbonetos líquidos (especificamente o diesel GTL). Em conjunção com a Sasol Chevron e a Qatar Petroleum, a intenção é aumentar a capacidade da planta

para mais de 100.000 bpd. A tecnologia usada pela planta ORYX está na Figura 10.

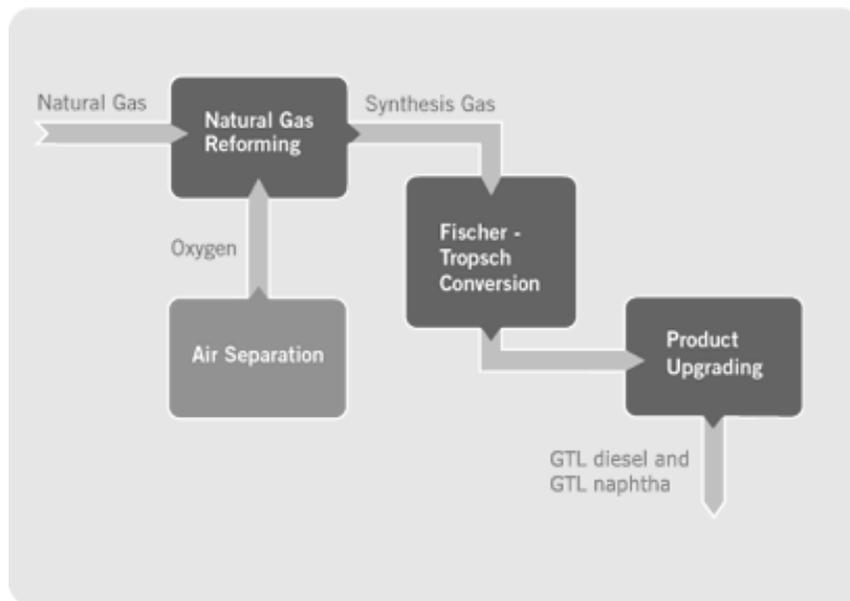


Figura 10 – Tecnologia GTL da planta ORYX

Fonte: Sítio da internet - <http://www.sasol.com>

4.4.4.

Estudos de Plantas na América Latina

Na América do Sul, as reservas mais importantes de GN se encontram na Venezuela, Bolívia, Argentina, Brasil e Peru. Apesar da maior reserva estar localizada no norte do continente, 70% dos habitantes sul-americanos vivem no sul, onde se encontram os mercados mais desenvolvidos em termos de produção e onde está instalada a maior parte das redes de gasodutos.

Atualmente, a Syntroleum vem propondo vários projetos do tipo *joint-ventures* às empresas petrolíferas que possuem reservas de gás irrecuperáveis na América Latina (PDVSA na Venezuela, Petrobras no Brasil, Enap no Chile e consórcios no Peru). A empresa busca viabilizar algumas plantas GTL, com participação no capital investido nestes projetos, demonstrando assim a viabilidade comercial de sua tecnologia.

As perspectivas do GTL como tecnologia são promissórias no continente sul-americano. O interesse dos diversos agentes na cadeia do GN, assim como dos detentores de tecnologias inovadoras, estão começando a enxergar as possibilidades de poder realizar grandes transformações na indústria de GN e obter ganhos significativos.

4.4.5.

Estudos de Plantas no Brasil

No Brasil, para atender a requisitos técnicos e econômicos de custo e comercialização, desde 1997 a Petrobras vem trabalhando no desenvolvimento de sua própria tecnologia de transformação XTL. A partir de 2002, em São Mateus, no interior do Paraná, a companhia passou a operar uma planta que produz diesel GTL em escala piloto.

A Petrobras em parceria com a Texaco busca viabilizar uma planta GTL na região de Urucu. Essa opção apresenta a grande vantagem de viabilizar a utilização do gás de Urucu em mercados maiores do que apenas o mercado de geração elétrica da Região Norte do país, utilizando todo o potencial de produção do campo. As reservas provadas de Urucu já seriam suficientes para justificar uma planta GTL de 20.000 barris/dia. Um projeto com esta escala exigiria investimentos na ordem de 500 milhões de dólares somente na planta GTL.

A Petrobras quer implantar no Brasil até 2008 uma planta de GTL, o projeto está sendo desenvolvido por meio de uma parceria entre o CNPES e uma empresa privada estrangeira. Até 2011, pretende dispor de uma tecnologia GTL, seja por desenvolvimento próprio ou por associação com outras empresas.

Para desenvolver as tecnologias necessárias para a implementação da planta, a Petrobras assinou um Acordo de Cooperação Tecnológica com a empresa Compact GTL para construção e testes de uma planta piloto de produção de petróleo sintético a partir de GN associado (produzido junto com o petróleo) projetada para ser instalada em unidade de produção flutuante do tipo FPSO (plataforma que produz, processa, armazena e escoar petróleo). O

contrato envolve as etapas de elaboração do projeto da planta piloto de 20 barris por dia, a instalação desta planta em uma área de teste da Petrobras, situada em terra, a avaliação do seu desempenho e a elaboração do projeto conceitual para uma unidade industrial de 1.500 barris diários.

4.4.6.

Futuras Plantas no Mundo

A Sasol Chevron e a Qatar Petroleum estão explorando a construção no futuro de uma planta integrada de GTL com uma capacidade de cerca de 140.000 bpd. Também sob consideração está a planta de Escravos GTL (EGTL) na Nigéria, que está sendo construída pela Nigerian National Petroleum Corporation (NNPC) e a Chevron Nigeria Limited (CNL).

Da parceria Sasol/Chevron Texaco pelo menos duas unidades comerciais estão programadas para começar a operar com cargas de GN: a da Nigéria, com investimento de US\$ 1,2 bilhões, com produção de 34.000 barris diários; e a do Qatar, ao custo de US\$ 850 milhões, inicialmente projetada para produzir 33.700 barris diários, mas que poderá ser ampliada para 100 mil barris diários em 2009.

A Shell planeja a construção de uma planta de 70.000 barris/dia na Indonésia. A Shell também está investindo na construção de uma refinaria no Qatar, com capacidade de 140 mil barris por dia. A fábrica faz parte de um projeto de US\$ 5 bilhões, que inclui o desenvolvimento de um campo de gás no país. A primeira fase do projeto deve entrar em operação entre 2008 e 2009 para produzir 70 mil barris de produtos GTL por dia.

Outro projeto em estágio avançado de concepção é uma planta de 10.000 barris/dia na Austrália a ser construída pela Syntroleum.

Até 2015, a produção geral deste combustível poderá chegar a mais de 1 milhão de barris por dia, segundo uma estimativa da Cambridge Energy Research Associates, uma firma de consultoria.