

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

COMPARAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA DAS ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA PROCESSOS GTL

Renato de Carvalho Rodrigues¹, José Vitor Bomtempo²

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, CT, Bloco E,
renatoeq@yahoo.com.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, CT, Bloco E, DEQ,
vitor@eq.ufrrj.br

Resumo – As tecnologias denominadas GTL empregam processos de conversão química do gás natural em hidrocarbonetos líquidos estáveis. A possibilidade de comercializar diretamente produtos líquidos reduz significativamente os custos de logística e transporte.

Seu pleno desenvolvimento é uma alternativa para viabilizar a exploração e produção de gás natural em campos marginais ou em regiões remotas, onde o transporte por gasodutos ou até mesmo na forma de GNL não são economicamente rentáveis.

No processo GTL, inicialmente o gás metano reage com o oxigênio(ar ou sintético) na presença de um catalisador, dando origem ao gás de síntese(CO e H₂), que em seguida passa por um reator, onde ocorre a reação de Fischer-Tropsch(FT), gerando hidrocarbonetos sintéticos e H₂O.

O objetivo deste trabalho é comparar do ponto de vista técnico-econômico as alternativas tecnológicas propostas para o processo GTL, atendo-se em particular às etapas da reação de Fischer-Tropsch(FT). A comparação destaca as perspectivas de cada alternativa tecnológica, em termos de scale-up das plantas, tipos de reatores e catalisadores empregados.

Os combustíveis gerados por esta tecnologia, tais como o diesel sintético, apresentam melhor rendimento aos motores do ciclo Diesel e são menos poluentes do que os combustíveis tradicionais.

Palavras-Chave: GTL; Fischer-Tropsch; Scale-up

Abstract – GTL technologies use processes of chemical conversion of the natural gas in liquid hydrocarbons. The possibility to commercialize liquid products reduces the costs of logistic significantly and has directly carried.

Its full development is an alternative to make possible the exploration and production of natural gas in fields delinquents or remote regions, where the transport for gas-lines or even though in the GNL form is not economically income-producing.

In GTL process, initially the gas methane reacts with oxygen (synthetic or air) in presence of a catalyst, giving origin to the synthesis gas(CO and H₂), that after that it passes for a reactor, where occurs the reaction of Fischer-Tropsch(FT), generating synthetic hydrocarbons and H₂O.

The objective of this work is to compare of the technician-economic point of view the technological alternatives proposals for process GTL, is taken care of in particular to the stages of the reaction of Fischer-Tropsch(FT). The comparison detaches the perspectives of each technological alternative, in terms of scale-up of the plants, employed types of reactors and catalyst.

The fuels generated for this technology, such as diesel synthetic, present better income to the engines of the Diesel cycle and are less pollutant of the one than traditional fuels.

Keywords: GTL; Fischer-Tropsch; Scale-up

1. Introdução

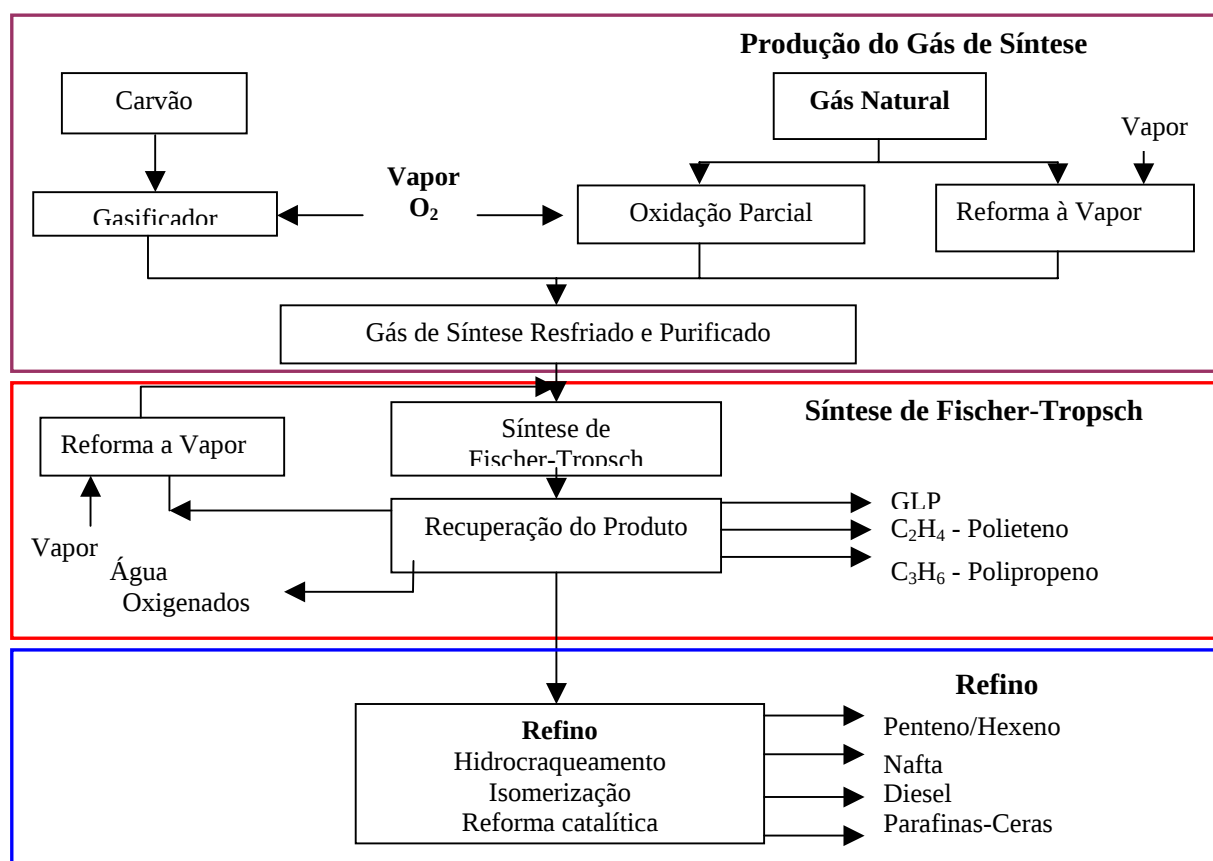
A possibilidade de comercializar diretamente produtos líquidos reduz significativamente os custos de logística e transporte, o que viabiliza a exploração e produção de gás natural em campos marginais ou em regiões remotas, onde o transporte por gasodutos ou até mesmo na forma de GNL não é economicamente rentável.

O objetivo deste trabalho é comparar do ponto de vista técnico-econômico as alternativas tecnológicas propostas para o processo de conversão química do gás natural em combustíveis sintéticos, atendo-se em particular às etapas da reação de Fischer-Tropsch (FT) e de hidrotratamento. A comparação deve destacar as perspectivas de cada alternativa tecnológica em termos de scale-up das plantas e da geração de linhas variadas de produtos.

As tecnologias denominadas GTL empregam processos de conversão química do gás natural em hidrocarbonetos líquidos estáveis. Esses processos apesar de tradicionais têm sido muito estudados na busca de uma competitividade compatível com o mercado de combustíveis, o que tem colocado alguns desafios, dentre os quais a questão da escala das plantas é um dos mais importantes.

2. Tecnologia GTL(Gas-To-Liquids)

A tecnologia GTL(figura 1) se baseia na produção de hidrocarbonetos líquidos a partir de gás de síntese (ou “syngas”, CO e H_2), via a reação de Fischer-Tropsch. A reação foi descoberta na década de 20, usada pelos alemães durante a segunda guerra mundial para produzir combustível de aviação de alta qualidade(Clarke, 2000).

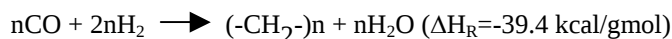


A figura 1. Processo GTL

Tecnologia Fischer-Tropsch (FT), tem sido aplicada durante muitos anos, para conversão de carvão em syngas, recentes avanços na tecnologia de reatores e desenvolvimento de catalisadores fazem o FT GTL(gás-to-liquid), que transforma o gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos, economicamente favorável, igualando com os preços do óleo cru.

Pode ser utilizado tanto em pequenas como em enormes reservas de gás, os produtos do FT, são combustíveis ultra-limpas, sem presença de componentes aromáticos, sulfurados, ou nitrogenados, o que pode representar uma maior satisfação das Leis de Restrição e Regulação Ambientais, principalmente na Europa e Estados Unidos.

A reação básica do Fischer-Tropsch, presente na figura 2, requer uma estequiometria de $H_2/CO = 2$.



A figura 2. Reação de Fischer-Tropsch

A reação continua via propagação em cadeia, com agrupamento de $-CH_2-$ formando cadeias longas e lineares de hidrocarbonetos (Clarke, 2000), finalmente os hidrocarbonetos sintéticos passam pela etapa de Hidrotratamento ou Hidrotratamento, gerando os produtos acabados.

Este processo vem sendo operado em escala comercial desde a década de 50 pela Sasol. O processo inicial, o "Arge Process", utilizava baixas temperaturas (200-250°C), médias pressões (20-30 bar) um reator de Leito Fixo. (Clarke, 2000)

3. Tipos de Catalisadores de Fischer-Tropsch

Os catalisadores de Fischer-Tropsch são do grupo metais VIII e os mais comuns são Co, Ru e Fe, catalisadores de Ferro são comumente usado, devido ao seu baixo custo, em comparação com outros metais ativos. Muitos catalisadores são preparados em técnicas de precipitação (Anderson, 1956). Catalisadores de ferro tem sido aplicados industrialmente na síntese de Fischer-Tropsch durante muitos anos.

Os catalisadores de cobalto dão maiores conversões, possuem uma vida útil longa e produzem predominantemente alcanos lineares. O catalisador de cobalto é viável para o processo FT a partir do gás natural, para a produção de médios-destilados e produtos de alto peso molecular (Madon, 1993).

Os catalisadores de Rutênio são muito ativos mas muito caros, para a síntese de Fischer-Tropsch, porém existem estudos para a fabricação de catalisadores compostos de Cobalto e Rutênio, onde a alteração de composição altera significativamente o tipo de produto obtido (fonte própria).

4. Tipos de Reatores de Fischer-Tropsch

Os aspectos os mais importantes para o desenvolvimento de reatores comerciais de Fischer-Tropsch são o alto calor de reação e o grande número de produtos com pressões de vapor variáveis (gás, líquido, e hidrocarbonetos contínuos) (Oukaci, 2002). Os principais tipos de reatores que tem sido propostos e desenvolvidos depois de 1950 são: Reator Tubular de Leito Fixo, Reator de Leito Fluidizado e Reator em Lama.

4.1. Reator de Leito Fixo (TBF)

Arge Reactor - Desenvolvido pela Sasol este foi o primeiro reator utilizado em escala comercial.

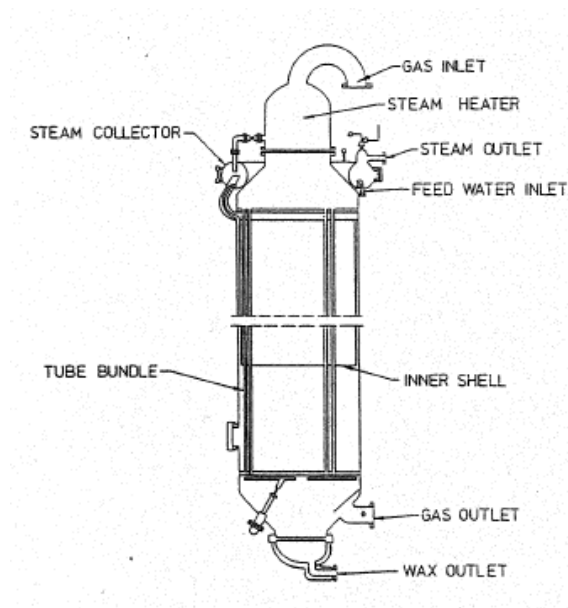
O processo Arge primeiramente produzia uma graxa parafínica linear, sendo usada como matéria-prima da indústria petroquímica e no transporte de combustível após processamento. Este processo só foi viável até entre as décadas de 50 e 60, quando o processo Sasol Syntol foi criado (Clarke, 2000).

Principais características (Oukaci, 2002):

Projeto relativamente simples, mas construção cara, pois requer um grande número de tubos para a placa de escala comercial.

Catalisadores de ferro pouco estáveis tendo que ser trocados periodicamente.

Catalisadores de cobalto mais estáveis podendo ser regenerados e reativados in-situ, pode ser que não precise substituí-los durante o ano.

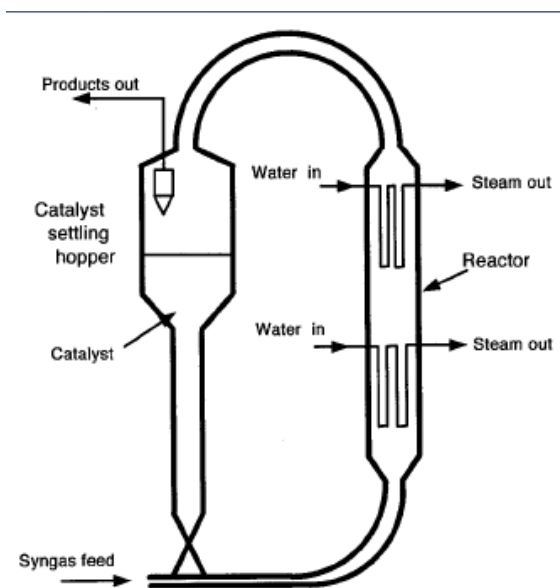


Reator de leito fixo “Sasol’s Arge” (Oukaci,2002)

4.2. Reator de Leito Fluidizado

Leito Fluidizado Circular (CFB)- Reator desenvolvido por Sasol Syntol - Este tipo de reator utiliza altas temperaturas e médias pressões para produzir olefinas leves e componentes da gasolina. Esse processo foi recentemente aprimorado para “Sasol Advanced Syntol Process” (Clarke, 2000).

As principais características do CFB são: Ambos tipos de reatores utilizados pela Sasol, melhor remoção de calor, melhor controle de temperatura, menos problemas com quedas de pressão e remoção e adição de catalisador “online” (Oukaci, 2002).



Reator de Leito Fluidizado Circular Sasol's (Synthol) (Oukaci, 2002)

Reator de leito fixo fluidizado (FFB) – Reator “Sasol Advanced Syntol Process”

As principais características do FFB são: O reator é basicamente um vaso com distribuidores de gás e tubos trocadores de calor, suspensos em leito fluidizado, promove um menor consumo de catalisador e apresenta menor erosão que o reator CFB (Oukaci,2002):

A maior desvantagem de leitos fluidizados para o Fischer-Tropsch é que o produto deve ser volátil nas condições da reação. Hidrocarbonetos não voláteis podem acumular nas partículas de catalisador, aderindo um no outro,

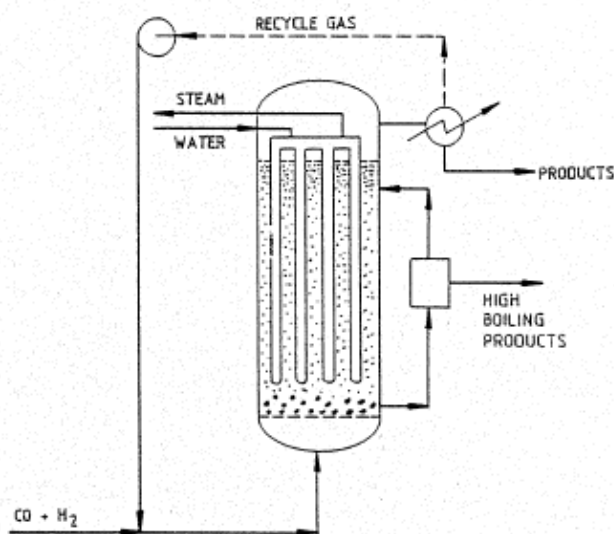
fazendo com que o leito fluidizado perca sua propriedade. Produtos de leitos fluidizados devem ter relativamente baixo peso molecular.

4.3. Reator em Lama

A última tecnologia desenvolvida para Fischer-Tropsch é o “Slurry-Phase Bubble Column Reactor” (SBCR) – Reator em lama, é considerada a primeira escolha para um novo processo F-T, usando alta atividade dos catalisadores de cobalto. (Oukaci,2002)

Neste reator, a reação ocorre em baixas temperaturas (200-250°C) e baixas pressões (20-30bar), onde o Syngas quente é borbulhado na lama líquida(nas condições da reação) feita de produtos da reação (Hidrocarbonetos em forma de graxa) e partículas de catalisador em suspensão (Clarke,2000).

As principais vantagens deste tipo de reator são: alta transferência de calor, excelente controle de temperatura, fácil adição e remoção de catalisadores, simplicidade de design e construção e ainda capacidade de produção que varia entre 10.000 e 20.000 bpd . Os produtos gasosos (Hidrocarbonetos leves) são removidos pelo topo do reator, enquanto a graxa pesada não-volátil, deve ser separada do catalisador, no reator, utilizando um sistema de filtração(Oukaci, 2003).



Reator em Lama - Slurry Bed Column Reactor(SBCR) (Oukaci, 2002)

4.4. Estratégia das Empresas

Embora o operador com mais experiência seja a Sasol, outros “players” vem desenvolvendo novas tecnologias para o processo Fischer-Tropsch, Shell com uma planta de escala comercial em Bintulu com o processo SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis), Exxon e o processo AGC-21 (Advanced Gas Conversion), Syntroleum e Rentech.

Portanto, é cada vez maior o interesse de empresas voltadas tanto para a tecnologia(Syntroleum e Rentech), como para a exploração e produção de petróleo (Sasol, Shell e Exxon).

4.5. Comparação entre as maiores companhias de Fischer-Tropsch

A tabela 1 faz uma comparação entre os principais reatores de Fischer-Tropsch, presentes no mundo, destacando o nome da empresa, tipo de reator, capacidade, tipo de catalisador e condição operacional.

Tabela 1. Comparação entre Companhias de Fischer-Tropsch

Companhia	Tipo de Reator FT	Capacidade(bpd)	Catalisador	Condição Operacional
Shell SMDS	Leito Fixo	12500	Co	T =465 K, P=2.07 MPa, H ₂ /CO=2
Sasol SPD	Reator de Lama	2500	Co	T = 180 °C, PH ₂ =0.5 MPa, PCO=0.5 MPa
Exxon AGC-21	Reator de Lama	200	Co	T = 180 °C, PH ₂ =0.5 MPa, PCO=0.5 MPa
Rentech	Reator de Lama	235	Fe	T =260 °C, P=0.70 MPa, H ₂ /CO=1.2
Syntroleum	Leito Fixo	2	Co	T =465 K, P=2.07 MPa, H ₂ /CO=2

5. Tipos de Reatores x Scale-up

O scale-up de reatores de FT requer um profundo conhecimento dos seguintes parâmetros limitantes, que variam de acordo com o tipo do reator: Cinética da reação, hidrodinâmica, sistema de catálise, química do F-T e a transferência de massa.

De Swart (1996) modelou um processo à base de cobalto do FT em reatores multitubular de leito fixo e em reatores de lama. A conclusão principal era que 10 reatores multitubulares de leito fixo (diâmetro de 6 m, uma altura de 20 m) ou 4 reatores de lama (diâmetro de 7.5 m, uma altura de 30 m) podem produzir 5000 toneladas de destilados médios (C_{5+}) por o dia. Principalmente devido às taxas de transferência elevadas do calor que ocorrem no sistema de lama, os custos importantes deste sistema podem ser 60 % mais baixo do que aquele do sistema multitubular (De Swart 1996). Jager (1996) indicou que os custos de um único sistema do reator de lama de 10.000 bbl/day são aproximadamente 25 % daquele de um reator tubular de leito fixo. Embora estas figuras do custo sejam importantes, enfatiza-se outra vez, que a seletividade de C_{5+} é crucial à economia total. Ou seja, se um reator mais barato tiver uma seletividade de C_{5+} reduzida, é necessária uma seção maior de syngas, que pode diminuir ou anular as vantagens iniciais. Na tabela 2 temos as principais vantagens e desvantagens de “Scale-up” nos diferentes tipos de reatores.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens de Scale-up em diferentes tipos de reatores

Tipos de Reatores	Scale-Up	
	Vantagens	Desvantagens
Tubular de Leito fixo(TBF)	Facilidade de scale-up a partir de uma simples planta piloto.	Custos elevados devido ao grande número de tubos (Largura de 1-2 polegadas, por causa da Tranf. de calor)
Leito Fluidizado(FB)	Existe uma larga experiência em reatores deste tipo o que permite confiabilidade de resultados.	Maior dificuldade de scale-up do que reatores TFB, em função do comportamento fluido e do diâmetro do reator
Lama(SBCR)	Alta transferência de calor, reduz o custo em até 60% do TBF.	Problemas de Hidrodinâmica dificultam o scale-up e limitam a capacidade da planta

6. Conclusão

O estudo da reação de Fischer-Tropsch é crucial no investimento de uma planta GTL , podendo –se possivelmente reduzir custos de projeto e aumentar o valor agregado dos produtos.

A tecnologia GTL possibilita a exploração de reservas remotas de gás, presentes no mundo, visando um maior aproveitamento econômico e o preparo do mercado mundial para um provável aumento das restrições ambientais(ex: Non-Flaring), que já ocorrem na Europa e nos EUA.

Um melhor ajuste entre tipo de reator, tipo de catalisador e Scale-up, são de suma importância para viabilizar economicamente, o projeto de uma planta GTL.

O Scale-up destes processos não é simples, tendo em vista, a dificuldade apresentada por problemas de Hidrodinâmica, sistema de catálise, e outros.

Portanto, as dificuldades encontradas não se restringem ao campo da engenharia química, mas abrange outros diversos campos como o da mecânica, de materiais, etc. Representando um desafio tecnológico a ser vencido.

7. Referências

- CLARKE, SC., Managing The Molecule – Refining in the Next Millennium, 2000.
- OUKACI, R., *Overview of the current status of Fischer-Tropsch technology*, 2002.
- ANDERSON, R.B., *Catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis*, vol. 4, Van Nos-trand Reinhold, New York **1956**.
- DE SWART, J.W.A., *Scale-up of a Fischer-Tropsch reactor*, Ph.D. thesis, Univer-sity of Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands **1996**.
- JAGER, B., Developments in Fischer-Tropsch technology, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 119, 25–34.
- MADON, R.J.; Iglesia, E.; Reyes, S.C., Non-Flory product distributions in Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by Ruthenium, Cobalt, and Iron, in S.L. Suib; M.E. Davis, eds., *Selectivity in Catalysis*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, 1993 pp. 382–396.