



## **PROGRAMA EQ-ANP**

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria  
do Petróleo e Gás Natural**



**Metano como fonte de olefinas leves: um  
estudo técnico-econômico dos processos  
MTO (*methanol to olefins*)**

**Ana Paula Marques Vaz**

**Projeto de Final de Curso**

**Orientador**

**Prof. José Vitor Bontempo Martins, DSc.**

**Março de 2007**

# **METANO COMO FONTE DE OLEFINAS LEVES: UM ESTUDO TÉCNICO-ECONÔMICO DOS PROCESSOS MTO (*METHANOL TO OLEFINS*)**

*Ana Paula Marques Vaz*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/ Agência Nacional do Petróleo – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação.

Aprovado por:

---

Prof<sup>o</sup> Peter Seidl, Ph. D.

---

Prof<sup>a</sup> Suzana Borshiver, D. Sc.

---

Prof<sup>o</sup> Ernesto Pires (CEFET Química/RJ), M. Sc.

Orientado por:

---

Prof<sup>o</sup> José Vitor Bontempo Martins, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2007

## **Ficha Catalográfica**

Vaz, Ana Paula Marques

Metano como fonte de olefinas leves: um estudo técnico-econômico dos processos MTO (*methanol to olefins*)/ Ana Paula Marques Vaz. Rio de Janeiro: UFRJ/ EQ, 2007.

xiv, 65 p.; il, graf., tab.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007.

Orientador: José Vitor Bontempo Martins.

1. Gás Natural. 2. Olefinas leves. 3. MTO. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/ EQ).  
5. José Vitor Bontempo. I. Metano como fonte de olefinas leves: um estudo técnico-econômico dos processos MTO.

**Aos meus pais Manuel e Vitória,  
minhas queridas irmãs Viviane e Fátima.**

**“A excelência pode ser obtida se você se importa mais do que os outros julgam ser necessário; arrisca-se mais do que os outros julgam ser seguro, sonha mais do que os outros julgam ser prático, e espera mais do que os outros julgam ser possível”.**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda saúde, pela determinação e através da fé e do amor, todos os meus sonhos foram concretizados.

Aos meus pais pelo total apoio e confiança em todas as minhas decisões, acreditando e apostando em todos os meus sonhos e por todo investimento educacional e acadêmico que depositaram em mim. Obrigada por proporcionarem a realização de meus objetivos que sem vocês seria impossível.

Às minhas irmãs Viviane e Fátima pelo grande apoio e carinho.

Ao Victor, por todo amor e incentivo.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural.

Gostaria de agradecer a todo corpo docente da Escola de Química da UFRJ que direcionou minha formação agregando conceitos da vida acadêmica como também valores de ética e respeito.

Ao meu orientador Prof<sup>o</sup> José Vitor Bontempo Martins que direcionou meus estudos e auxiliou a organização dos meus conhecimentos, mas não apenas na conclusão deste projeto como em toda a minha formação acadêmica.

Aos amigos, agradeço pelo grande incentivo e apoio. Aos amigos que fiz durante essa jornada. Amizades que deixarão lembranças para toda a vida.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação.

## **METANO COMO FONTE DE OLEFINAS LEVES: UM ESTUDO TÉCNICO-ECONÔMICO DOS PROCESSOS MTO (*METHANOL TO OLEFINS*)**

Ana Paula Marques Vaz

Março de 2007

Orientador: Prof. José Vitor Bontempo Martins, DSc.

O gás natural é uma fonte abundante e é como matéria-prima que encontra seu potencial máximo de valorização. O crescimento da disponibilidade de gás natural em locais remotos tem permitido o avanço das tecnologias designadas em monetizar as opções de conversão do gás natural.

Citam-se entre outras, em estágios diferentes do seu ciclo de vida, as aplicações de gás natural: GNL (processo de liquefação do gás natural), GTL (*Gas to liquid* – conversão em combustíveis líquidos), DME (processo via metanol para produção de dimetiléter) e GTO (*Gas to olefins* – Gás para olefinas).

A tecnologia de conversão do gás natural que será abordada nesse projeto refere-se à conversão do gás (corrente C1) em olefinas, conhecida como GTO (*gas to olefins*) que está baseada em um processo de conversão de metanol em olefinas, principalmente eteno e propeno, conhecido como MTO (*Methanol to olefins*).

O estudo proposto terá como objetivo caracterizar o processo MTO (Metanol a partir do gás natural para olefinas) do ponto de vista técnico-econômico. Ressaltando aspectos específicos do processo envolvendo as tecnologias desenvolvidas pela UOP (*Universal Oil Products*) e ExxonMobil. Através do estudo proposto por Chen et al. (2004) foram analisados os estudos de sensibilidade para avaliação econômica do processo.

O processo MTO fornece uma rota economicamente atrativa para converter o gás natural em produtos de alto valor como etileno e propileno dependendo de uma série de fatores envolvidos que serão apresentados no projeto.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/ UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Engenharia Química with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Management and Regulation.

**METHANE AS SOURCE OF LIGHT OLEFINS:  
A STUDY TECHNO-ECONOMIC OF PROCESSES MTO  
(METHANOL TO OLEFINS)**

Ana Paula Marques Vaz

March, 2007

Supervisor: Prof. José Vitor Bontempo Martins, DSc.

The natural gas is an abundant source and is as raw material that finds its potential maximum of valuation. The growth of the natural gas availability in remote places has allowed the advance of the technologies assigned in monetize the options of conversion of the natural gas.

They are cited among others, in different periods of training of its cycle of life, the natural gas applications: GNL (process of liquefaction of the natural gas), GTL (Gas to liquid - conversion in liquid fuels), DME (process methanol for production of dimethylether) and GTO (Gas to olefins). The considered study it will have as objective to characterize of the technician-economic point of view one of these technologies, in the case the MTO (Methanol from the natural gas for olefins).

The technology of conversion of the natural gas that will be boarded in this project mentions the conversion to it of the gas (current C1) in olefins, known as GTO (gas to olefins) that it is based on a process of methanol conversion in olefins, mainly ethylene and propylene, known as MTO (Methanol you olefins).

The considered study it will have as objective to characterize process MTO (Methanol from the natural gas for olefinas) of the techno-economic point of view. Standing out specific aspects of the process involving the technologies developed for UOP (Universal Oil Products) and ExxonMobil. Through the study considered for Chen et al. (2004) the studies of sensitivity for economic evaluation of the process had been analyzed.

Process MTO supplies an attractive route economically to convert the natural gas into products of high value as ethylene and propylene depending on a series of involved factors that will be presented in the project.



# ÍNDICE

<b>Capítulo 1</b>	1
1. Introdução	1
1.1. Objetivo	5
1.2. Motivação	6
1.3. Revisão Bibliográfica	6
1.4. Metodologia	7
1.5. Organização do Estudo	8
<b>Capítulo 2</b>	9
2. Gás Natural: Origem, Definição e Composição	9
2.1. Objetivo do capítulo	9
2.2. Definição de Gás Natural	9
2.3. Características do Gás Natural	9
2.3.1. Obtenção do Gás Natural	10
2.3.2. Composição do Gás Natural	12
2.4. Reservas de Gás Natural	14
2.5. Vantagens econômicas, técnicas e ambientais da utilização de Gás Natural	16
2.6. Rotas químicas do gás natural	17
2.7. Conclusão do Capítulo	18
<b>Capítulo 3</b>	19
3. Valorização de C1 e matéria-prima para Petroquímica	19
3.1. Objetivo do capítulo	19

3.2.	Definição de <i>Stranded gas</i>	19
3.3.	Métodos de conversão de gás natural	21
3.3.1.	Síntese do Processo GTO	22
3.4.	Valorização do Gás Natural	26
3.5.	Conclusão do capítulo	27
<b>Capítulo 4</b>		<b>28</b>
4.	Caracterização Técnico-Econômica dos Processos MTO	28
4.1.	Objetivo do capítulo	28
4.2.	Introdução	28
4.3.	Descrição do processo MTO	28
4.4.	Tecnologias desenvolvidas	29
4.4.1.	UOP e Norsk Hydro	29
4.4.1.1.	Características do processo	29
4.4.1.2.	Produção de olefinas	31
4.4.1.3.	Processo Operacional	32
4.4.1.4.	Catalisador	34
4.4.1.5.	Primeira Planta de MTO	36
4.4.1.6.	Recentes avanços na tecnologia MTO	37
4.4.2.	Processo EXXONMOBIL	40
4.4.2.1.	Características do processo	40
4.4.2.2.	Produção de olefinas	42
4.4.3.	Processo Lurgi	43
4.5.	Conclusão do capítulo	44

<b>Capítulo 5</b>	46
5. Avaliação econômica do processo de conversão de gás natural em olefinas leves	46
5.1. Objetivo do capítulo	46
5.2. Situação do mercado Europeu de olefina e o papel da tecnologia MTO	46
5.3. Estudo de caso: competitividade de uma planta MTO	48
5.3.1. Comparação do mercado de óleo x ROI	49
5.4. Análise de Sensibilidade	52
5.4.1. MTO x preço do petróleo	53
5.4.2 MTO x preço de metanol	54
5.4.3 MTO x preço de gás natural	56
5.5. Comparação dos processos MTO desenvolvidos pela UOP, ExxonMobil e Lurgi	56
5.6. Conclusão do capítulo	57
<b>Capítulo 6</b>	58
6. Conclusão	58
<b>Referências Bibliográficas</b>	61

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Esquemas de representação de processos de obtenção de olefinas.	2
<b>Figura 1.2.</b> Produção mundial de etileno por matéria-prima em 2003.	4
<b>Figura 2.1.</b> Poços de Petróleo e de Gás.	10
<b>Figura 2.2.</b> Esquema simplificado do processamento de gás natural e produção de matérias - primas petroquímicas.	11
<b>Figura 2.3.</b> Constituintes do gás natural.	13
<b>Figura 2.4.</b> Produção de gás natural segundo regiões geográficas em 2005.	15
<b>Figura 2.5.</b> Maiores produtores de gás natural no mundo em 2005.	15
<b>Figura 2.6.</b> Consumo per capita de Gás Natural em 2005.	16
<b>Figura 2.7.</b> Cadeia Produtiva do gás natural.	17
<b>Figura 2.8.</b> Rota química para o gás natural.	18
<b>Figura 3.1.</b> Reservas provadas de Gas Natural até o final de 2006.	20
<b>Figura 3.2.</b> Opções de monetização do <i>Stranded Gas</i> através de tecnologias convencionais e emergentes para converter gás natural em uma variedade de matérias-primas para a petroquímica.	21
<b>Figura 3.3.</b> Esquema de produção de gás de síntese a partir da queima do gás natural com oxigênio.	22
<b>Figura 3.4.</b> Esquema do Processo GTO.	23
<b>Figura 3.5.</b> Proporção dos Produtos no Processo MTO.	25
<b>Figura 3.6.</b> Refinaria de gás natural do futuro.	26
<b>Figura 4.1.</b> Esquema com demonstração de obtenção de olefinas a partir de metanol.	29
<b>Figura 4.2.</b> Demonstração da Planta UOP/HYDRO MTO.	30
<b>Figura 4.3.</b> O esquema de fluxograma simplificado demonstra o uso do processo UOP/HYDRO MTO para produzir produtos de grau químicos.	32
<b>Figura 4.4.</b> Esquema do catalisador SAPO-34. Tamanho de poro que permite a conversão seletiva para olefinas e exclui compostos mais pesados.	34
<b>Figura 4.5.</b> Comparação da estrutura do catalisador SAPO-34 e catalisador ZSM-5.	35
<b>Figura 4.6.</b> Comparação da performance dos catalisadores SAPO-34 e ZSM-5 com o modo de máxima produção de etileno.	35

<b>Figura 4.7.</b> Primeira planta utilizando tecnologia MTO localizada na Nigéria.	36
<b>Figura 4.8.</b> Seletividade das olefinas vs. Severidade de operação com e sem o processo de craqueamento de olefinas (OCP).	38
<b>Figura 4.9.</b> Combinação do catalisador otimizado e MTO e o progresso do processo de craqueamento de olefina fornece razões de propileno-e-etileno acima de 2,0 com formação reduzida de subprodutos.	39
<b>Figura 4.10.</b> Processo GTO produz metade das emissões associadas para o ambiente com relação ao craqueamento convencional de nafta a vapor.	40
<b>Figura 4.11.</b> Demonstração da Unidade MTO da ExxonMobil	41
<b>Figura 4.12.</b> Produção de catalisador para processo GTO em escala de laboratório. O catalisador formado está na forma de microesferas.	42
<b>Figura 5.1.</b> ROI ( <i>Return on Investment</i> ).	47
<b>Figura 5.2.</b> Produção de olefinas leves vs estudo econômico expandindo o valor de \$/BBL para o petróleo.	49
<b>Figura 5.3.</b> Efeito do preço do gás em diferentes localizações e custos de produção de metanol em escala.	50
<b>Figura 5.4.</b> Abertura de propileno desenvolvidas na Europa.	51
<b>Figura 5.5.</b> Produção de olefinas leves com a representação do preço de metanol em relação a sensibilidade obtida considerando um aumento de 10% no preço de petróleo.	54
<b>Figura 5.6.</b> Comparação de produtos com o preço do metano. Baseado em \$0,75/mBtu de metano e preços dos produtos de 2003.	56
<b>Figura 5.7.</b> Tecnologias emergentes possuem economias similares.	57

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1.</b> Produção mundial de eteno por matéria-prima (%) – 1996.	3
<b>Tabela 2.1.</b> Composição típica de Gás Natural.	13
<b>Tabela 4.1.</b> Proporções aproximadas dos produtos etileno e propileno obtidos através de olefinas leves.	31
<b>Tabela 4.2.</b> Balanço Material do Processo MTO 800.000 MTA de olefinas leves	37
<b>Tabela 4.3.</b> Comparação dos processos MTO desenvolvido pela UOP e ExxonMobil.	44
<b>Tabela 4.4.</b> Comparação das características das tecnologias derivadas do metano.	45
<b>Tabela 5.1.</b> Sensibilidade do ROI de uma planta MTO em função do preço do petróleo (\$60/t).	53
<b>Tabela 5.2.</b> Suprimento e demanda global de metanol em toneladas/ ano.	55

# Capítulo 1

## 1. Introdução

Eteno e propeno ocupam primeiro lugar em importância como matérias-primas da indústria química e em particular da petroquímica. Sua produção comercial é tradicionalmente obtida por craqueamento da nafta, recuperação dos gases de refinaria de petróleo, craqueamento térmico de hidrocarbonetos leves, principalmente etano e propano, ou uma combinação desses processos.

A nafta é responsável pela produção de quase metade do eteno no mundo. Observa-se que os produtos produzidos em refinarias, nafta e gasóleo, são responsáveis por 60% do eteno produzido no mundo. Os produtos produzidos a partir de operações de gás natural (etano, GLP e condensado) são responsáveis por 39% do eteno produzido no mundo.

Os esquemas representados na figura 1.1 apresentam três processos para obtenção de olefinas. O craqueamento da nafta e o processo de refinaria são processos convencionais para produção de olefinas a partir de frações de petróleo. O último esquema representado, processo de planta MTO, é uma tecnologia inovadora para obtenção de olefinas a partir de gás natural. Este processo será examinado neste estudo e descrito nos capítulos 3 e 4.

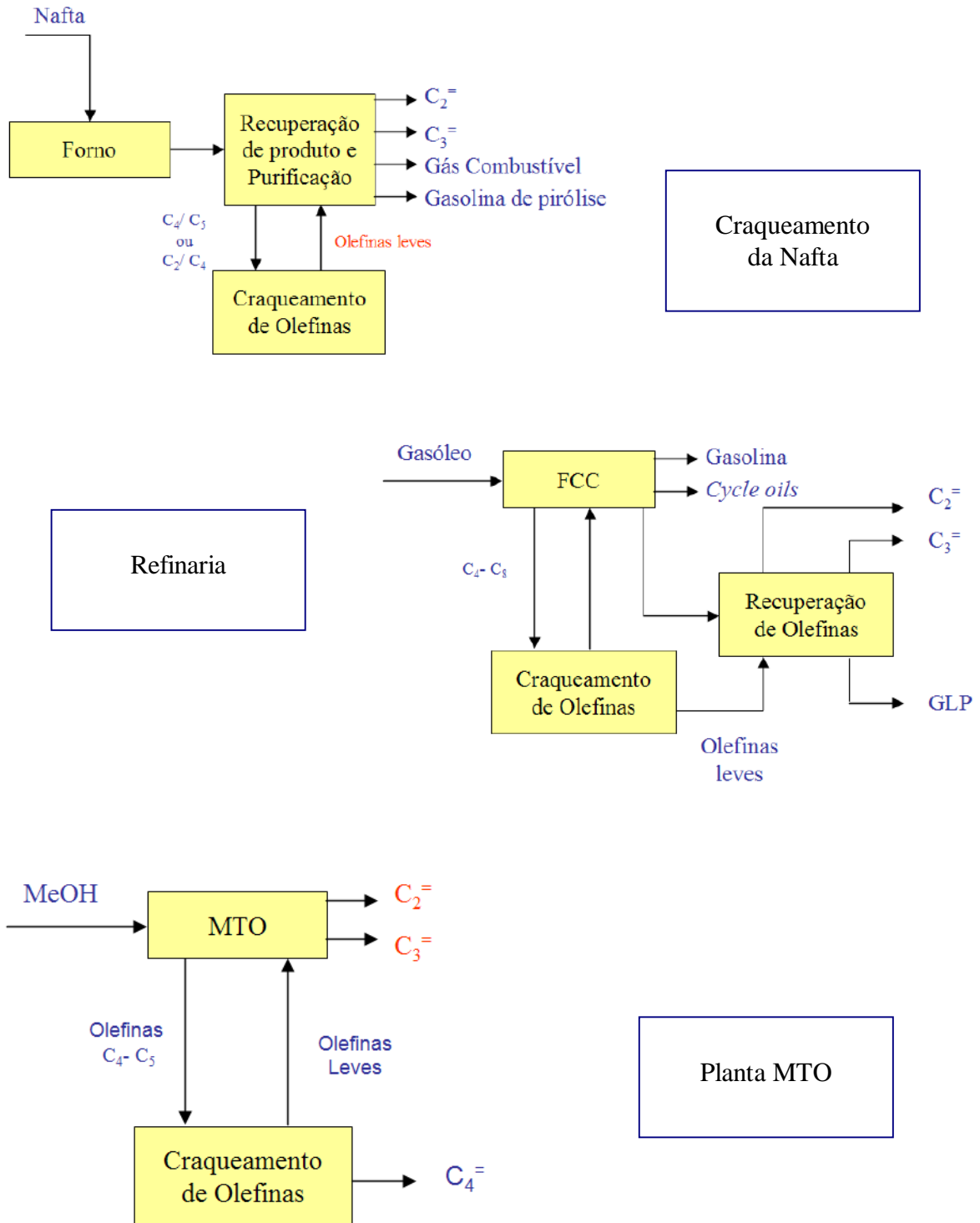


Figura 1.1. Esquemas de representação de processos de obtenção de olefinas.

Fonte: Adaptado de D'Auria, 2005.



Tabela 1.1. Produção mundial de eteno por matéria-prima (%) – 1996.

	<b>Etano</b>	<b>GLP</b>	<b>Nafta</b>	<b>Gasóleo</b>	<b>Condensado</b>	<b>Total</b>
EUA/ Canadá	54	19	15	4	8	100
América Latina	46	8	46			100
Europa	8	8	70	14		100
Ex- URSS	13	22	58	7		100
África	26	32	41			100
Oriente Médio	72	5	23		1	100
Japão		1	98		1	100
Ásia	29	12	53	5		100

Fonte: Schuck, 2002.

Existem grandes diferenças regionais quanto ao uso de cada matéria-prima. Isto pode ser claramente observado na tabela 1.1, onde é apresentado que nos Estados Unidos o etano é responsável por 54% da produção e a nafta por somente 15 (Schuck, 2002). No Oriente Médio, onde a aplicação do gás natural como insumo energético é limitada, a produção a partir de etano também é bastante atrativa.

A nafta é a principal matéria-prima para produção de eteno na Europa e na Ásia. Na América Latina, Argentina, Venezuela e México, o etano apresenta significativa importância.

O cenário atual no mundo para produção de etileno por matéria-prima aproxima-se com os dados representados na figura 1.2.

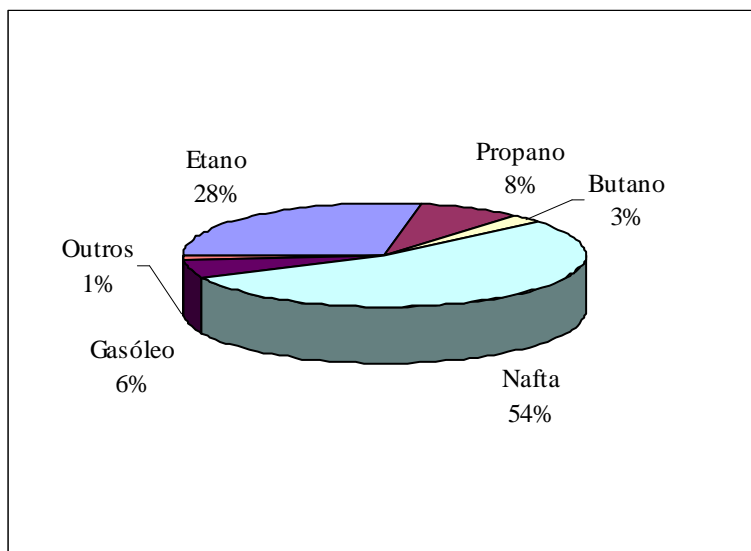


Figura 1.2 Produção mundial de etileno por matéria-prima em 2003 (96,8 milhões de toneladas).

Fonte: Bontempo, 2006 apud Global Plastics & Polymers Report CMAI, 2004.

A síntese de olefinas leves a partir do gás de síntese tem atraído a atenção dos últimos 20 anos porque forneceu a chance da produção de olefinas leves a partir do metano, tendo o gás natural como fonte, além da obtenção através de rotas convencionais a partir do petróleo (Liu, et al, 2000).

A tecnologia de conversão do gás natural que será abordada nessa monografia refere-se à conversão do gás (corrente C1) em olefinas, conhecida como GTO (*gas to olefins*) que está baseada em um processo de conversão de metanol em olefinas, principalmente eteno e propeno, conhecido como MTO (*Methanol to olefins*).

O metano é uma fonte abundante de matéria-prima de alto valor. A dificuldade é aproveitá-lo quimicamente. Quimicamente falando, o metano é uma molécula inerte (Kioes, 2004). Ela não reage até mesmo com ar para sofrer combustão, onde a temperatura de ignição é elevada. A utilização do metano tem se limitado à produção de gás de síntese. O gás de síntese é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (CO e H<sub>2</sub>) utilizada na produção de metanol e fertilizantes.

## 1.1. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo central apresentar, avaliar e comparar algumas das principais alternativas para maximização da produção de olefinas a partir de processos de conversão de gás natural, em especial o processo MTO aproveitando a fração C1. A partir daí, apontar as modalidades desse processo que mais se adaptam à qualidade do gás natural, de modo a atender as necessidades futuras do mercado petroquímico.

Deste modo, serão abordados a importância do uso de gás natural, as possibilidades de sua valorização econômica e a perspectiva comercial definida pelas oportunidades de negócio e os nichos específicos de valorização. Assim, serão apresentados as características dos processos MTO descritos pela UOP (Universal Oil Products) e ExxonMobil.

Nos últimos 90 anos, a UOP tem sido a líder em tecnologia de desenvolvimento e comercialização para licenciar os processos de refino, indústria petroquímica e indústrias de processos de gás. O processo UOP/ HYDRO foi juntamente desenvolvido pela UOP e Norsk Hydro para produzir seletivamente etileno e propileno a partir do metanol.

ExxonMobil é uma das maiores empresas produtoras de olefinas. O objetivo da empresa é utilizar o gás natural para produzir metanol e depois enviar o metanol onde as olefinas serão produzidas.

## 1.2. Motivação

O gás natural é uma matéria-prima atrativa devido às vastas reservas em todo o mundo. As reservas de gás no mundo têm continuamente aumentado em resultado de descobertas de novos campos de gás. Algumas reservas existentes no mundo não são aproveitadas através de métodos convencionais de transporte como gasodutos e GNL (gás natural liquefeito). Enquanto processos não estão disponíveis para conversão direta de gás natural para olefinas, a conversão para metanol está bem estabelecida.

O crescimento da disponibilidade de gás natural em locais remotos tem permitido o avanço das tecnologias designadas em monetizar as opções de conversão do gás natural. O desenvolvimento de novos métodos de conversão de gás natural, especialmente metano, em produtos de elevado valor é uma das chaves para o aumento da utilização das fontes abundantes de gás natural. A combinação de produção de metanol usando tecnologia do processo MTO fornece uma rota que pode vir a se tornar economicamente atrativa a partir de gás natural para produzir etileno e propileno. Essas olefinas leves são cargas para uma variedade enorme de petroquímicos e polímeros de alto valor.

A tecnologia MTO tem o potencial de desempenhar um papel importante na indústria de olefinas como parte segregada da cadeia de GTO (gás-para-olefinas).

## 1.3. Revisão Bibliográfica

O livro Spitz (2003) foi bastante explicativo quanto à valorização da corrente C1 englobando o surgimento das inovações tecnológicas para conversão de gás natural em olefinas.

Com o objetivo de avaliar a necessidade da monetização do *stranded gas*<sup>1</sup>, D'Auria (2005) apresentou inovações para a utilização desse gás produzindo olefinas como uma das conversões de gás natural, entre outras.

A dissertação está baseada no estudo do processo MTO desenvolvido pelas empresas UOP e ExxonMobil. Cunningham (2004) apresentou características importantes relacionados a cadeia GTO permitindo um estudo mais detalhado do processo MTO.

---

<sup>1</sup> Vide página 19.

Assim como, Chen (2005) analisou os avanços do processo MTO para produção de etileno e propileno desenvolvido pela UOP/ Hydro. Esses avanços permitiram um estudo específico para avaliar se o processo MTO proporciona uma rota economicamente atrativa.

O estudo de Eastland (2001) levou ao questionamento do metanol como fonte de matérias-primas e analisou os problemas relacionados ao metanol com produção em mega-escala.

Com base nesses estudos, entre outros destacados nas referências bibliográficas, a confecção do relatório final de curso pôde ser elaborada.

#### **1.4. Metodologia**

A metodologia desenvolvida para elaboração deste trabalho consta de um levantamento do estado da arte do setor. Os materiais utilizados foram teses, projetos de fim de curso, publicações técnicas, periódicos, informativos, sítios eletrônicos, meios de comunicação tradicionais (revistas e jornais) e patentes. O material bibliográfico obtido através dos periódicos fora encontrados no site da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) onde é oferecido os principais bancos de pesquisas tais como: ScinFinder Scholar-CAS, Science Direct (serviço de busca que permite acesso aos periódicos editados pela Elsevier, Academic Press e Pergamon), além de consultas nos bancos de dados de empresas nacionais e internacionais, como o da Agência Nacional de Petróleo (ANP), ExxonMobil e o da *Universal Oil Products* (UOP).

As entrevistas com profissionais da área também foram muito relevantes para este estudo. Os dados coletados, de acordo com seus níveis de importância, foram selecionados para a elucidação do estudo e serviram como apoio técnico para o mesmo.

## **1.5. Organização do Estudo**

O trabalho está dividido em 6 capítulos, além desta introdução (Capítulo 1) que apresenta aspectos relacionados à valorização do gás natural como fonte de matéria-prima para o metano e posterior conversão a olefinas leves.

O capítulo 2 - Gás Natural: Origem, Definição e Alternativas de Transporte - aborda de forma geral a descrição de suas características básicas do gás natural, natureza e composição.

O capítulo 3 - Valorização de C1 e matéria-prima para Petroquímica – apresenta os fatores que levaram ao surgimento de diversas inovações na indústria de gás natural e a necessidade de utilizar o gás proveniente de locais remotos dos grandes mercados consumidores.

O capítulo 4 – Caracterização Técnica-Econômica dos Processos MTO – descreve o surgimento dessa nova tecnologia e as tecnologias que estão sendo desenvolvidas pela UOP/ Norsk Hydro e ExxonMobil.

O capítulo 5 - Avaliação econômica do processo de conversão de gás natural em metanol – avalia o estudo de sensibilidade a partir do Retorno de investimento em função do preço do petróleo, planta MTO, custo de metanol e custo de gás natural.

O capítulo 6 – Conclusão – proporciona os principais resultados obtidos a partir das análises realizadas ao longo da monografia.

# Capítulo 2

## 2. Gás Natural: Origem, Definição e Composição

### 2.1. Objetivo do capítulo

Este capítulo apresenta as principais características do gás natural como definição, caracterização, composição e reservas mundiais.

### 2.2. Definição de Gás Natural

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2006), Gás Natural é definido como todo hidrocarboneto ou mistura de hidrocarbonetos que permaneça em estado gasoso ou dissolvido no óleo nas condições originais do reservatório, e que se mantenha no estado gasoso nas condições atmosféricas normais. É extraído diretamente de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros (Lei 9478/97). Ao processar o gás natural úmido nas UPGNs, são obtidos os seguintes produtos:

- (i) o gás seco (também conhecido como gás residual);
- (ii) o líquido de gás natural (LGN), que contém propano ( $C_3$ ) e butano ( $C_4$ ) (que formam o gás liquefeito de petróleo - GLP) e a gasolina natural ( $C_5^+$ ).

### 2.3. Características do Gás Natural

O gás natural é encontrado em rochas porosas em reservatórios subterrâneos, tanto em terra quanto em mar, tal qual o petróleo, sendo considerável o número de reservatórios que contém gás natural associado ao petróleo. Nestes casos, o gás recebe a designação de gás associado e a produção de gás é determinada diretamente pela produção do óleo. Quando o reservatório contém pouca ou nenhuma quantidade de petróleo, o gás natural é dito como não associado conforme ilustrado na Figura 2.1:



Figura 2.1. Poços de Petróleo e de Gás.

Fonte: ANP, 2005.

### 2.3.1. Obtenção do gás natural

A partir do setor de gás natural ocorre a oferta das seguintes matérias-primas:

- \* etano: carga preferida para obtenção de eteno quando se deseja minimizar a produção de subprodutos.
- \* propano e butano: embora valiosos como o GLP (gás liquefeito do petróleo), também podem ser craqueados a olefinas, gerando, além de eteno, outros subprodutos valiosos, como propeno e buteno. O butano pode ainda ser desidrogenado a butadieno ou oxidado a anidrido maleico.
- \* gasolina natural: apresenta semelhanças a uma nafta leve, tem natureza parafínica e baixo teor de enxofre e pode ser utilizado como carga para a produção de olefinas por pirólise como vapor
- \* Condensado: apresenta frações leves de hidrocarbonetos que podem ser vaporizados para posterior recuperação.

O constituinte principal é metano utilizado, principalmente, para produção de gás de síntese para produção de metanol e fertilizante. O eteno e o propeno ocupam o primeiro lugar em importância como matéria-prima da indústria química. Sua produção comercial é tradicionalmente obtida através da nafta, por recuperação dos gases de refinaria de petróleo, craqueamento térmico de hidrocarbonetos leves, principalmente



etano e propano, ou uma combinação destes dois processos. A recuperação do eteno é geralmente realizada em processos de fracionamento e absorção a baixa temperatura e pressões de moderadas a altas.

A figura 2.2 ilustra esquematicamente as diferentes etapas de processamento do gás natural, sendo possível identificarem-se os pontos em que ocorre a disponibilização de produtos que têm aplicação como matéria-prima na indústria petroquímica.

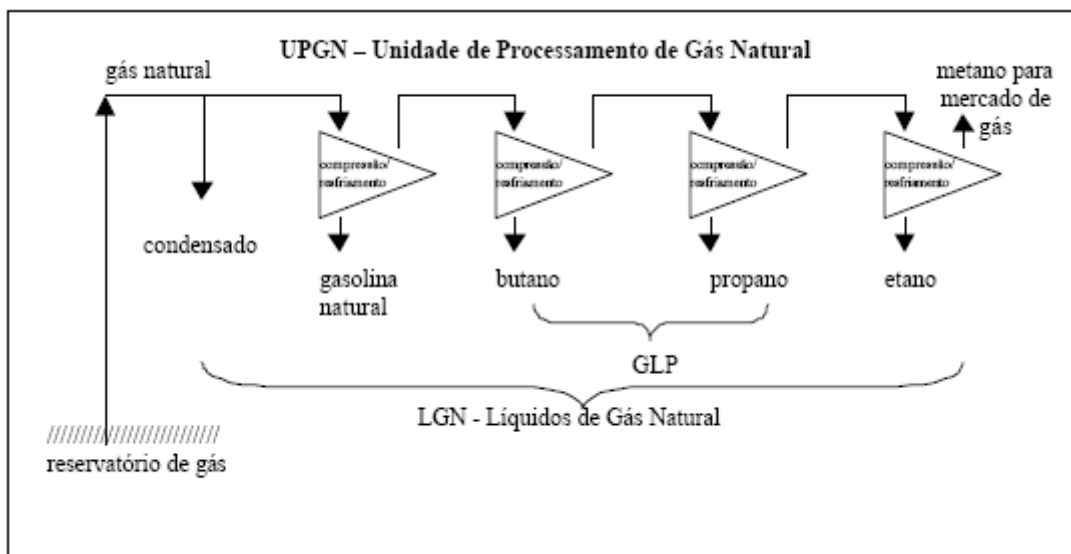


Figura 2.2. Esquema simplificado do processamento de gás natural e produção de matérias - primas petroquímicas.

Fonte: Schuck, 2002.

A extração do gás natural de seus reservatórios ocorre com uma descompressão e uma redução da temperatura. Neste momento, ocorre a condensação de alguns hidrocarbonetos na faixa de cinco a vinte átomos de carbono na cadeia carbônica. Estes hidrocarbonetos em fase líquida são separados do gás remanescente em unidades junto aos campos de produção e são chamados de condensado (*field condensate* ou *heavy condensate*). A etapa seguinte do processamento do gás natural consiste na sua compressão para permitir o transporte através do sistema de gasodutos. Durante esta compressão, ocorre a liquefação de mais uma fração de hidrocarbonetos que também são separados do gás remanescente. Esta nova fração de líquidos, que necessita ser removida do gás para permitir o seu transporte por gasodutos, apresenta hidrocarbonetos

com cadeias carbônicas entre cinco e oito átomos de carbono e recebe a denominação de gasolina natural (Schuke, 2002).

Existe a possibilidade de outras etapas de compressão e refrigeração do gás objetivando à remoção dos hidrocarbonetos com quatro átomos de carbono (butano), com três átomos de carbono (propano) e, finalmente, com dois átomos de carbono (etano), restando apenas um gás residual com apenas um átomo de carbono (metano). Estas etapas de processamento ocorrem somente quando existe a viabilidade econômica dos investimentos em sua separação, pois o gás natural pode ser comercializado sem a separação destes componentes.

O etano é um componente do gás natural que se torna bastante competitivo nas regiões em que existe grande oferta de gás natural. As vantagens do etano frente a outras matérias-primas são: menor investimento na unidade de produção, tecnologia mais simples e elevado rendimento em etileno. A principal desvantagem de uma unidade de produção com base em etano reside no fato de ocorrer basicamente a produção de um único produto, o etileno (Schuke, 2002).

### **2.3.2. Composição do Gás Natural**

A presença dos outros componentes não combustíveis ou impurezas depende das características e origens da jazida, sendo os mais comuns: vapor d'água, anidrido carbônico ( $\text{CO}_2$ ), gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e menos freqüentemente e em quantidade menos significativa Hélio (He), Argônio (Ar) e Mercaptans.

Dentre os constituintes do gás natural apresentado na figura 2.3, o mais importante é o metano. Conforme a tabela 2.1, observa-se que o gás natural é constituído tipicamente em maior quantidade de metano.

COMPONENTES				
HIDROCARBONETOS			NÃO-HIDROCARBONETOS	
CH <sub>4</sub>	(C1)	metano	N <sub>2</sub>	nitrogênio
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	(C2)	etano	CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	(C3)	propano	H <sub>2</sub> O	água (vapor)
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(iC4)	isobutano	H <sub>2</sub> S	gás sulfídrico
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(nC4)	n butano	COS	sulfeto de carbonila
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	(iC5)	isopentano	CS <sub>2</sub>	dissulfeto de carbono
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	(nC5)	n pentano		
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	(C6)	hexano		
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	(C7)	heptano		
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	(C8)	octano		
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	(C9)	nonano		
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	(C10)	decano		

Figura 2.3. Constituintes do gás natural.

Fonte Petrobras, 2003.

Tabela 2.1. Composição típica de Gás Natural.

Componentes	Fórmula	Porcentagem Volumétrica (%)
Metano	CH <sub>4</sub>	89,24
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7,86
Propeno	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,24
Isobutano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-
n-butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	1,25
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	1,34
Oxigênio	O <sub>2</sub>	0,07

Fonte: CEGÁS (Companhia de Gás do Ceará)

## 2.4. Reservas de Gás Natural

Segundo Martins (2006), entende-se como reservas, os recursos descobertos de gás natural, comercialmente recuperáveis, a partir de uma data de referência. A estimativa desses valores incorpora um certo grau de incerteza quanto às informações de geociências, engenharia e de natureza econômica. Em função disso, elas são classificadas como:

- ✱ Reservas Provadas - são aquelas que, com base na análise de dados geológicos e de engenharia, se estima recuperar comercialmente com elevado grau de certeza;
- ✱ Reservas Prováveis - são aquelas cuja análise dos dados geológicos e de engenharia indica uma maior incerteza na sua recuperação quando comparada com a estimativa de reservas provadas;
- ✱ Reservas Possíveis - são aquelas cuja análise dos dados geológicos e de engenharia indica uma maior incerteza na sua recuperação quando comparada com a estimativa de reservas prováveis;
- ✱ Reservas Totais - representa o somatório das reservas provadas, prováveis e possíveis.

Existem muitos indícios e evidências de que as reservas de gás natural sejam maiores que as reservas de petróleo e carvão, visto que ele pode ser encontrado na natureza na presença destes dois elementos ou até mesmo ser gerado a partir destes (Rodriguez, 2006).

Em 2005, a produção mundial de gás natural alcançou 2,76 trilhões de m<sup>3</sup>, apresentando um aumento de 2,18% em relação a 2004 (ANP, 2007). A figura 2.4 apresenta a produção de gás natural segundo regiões geográficas.

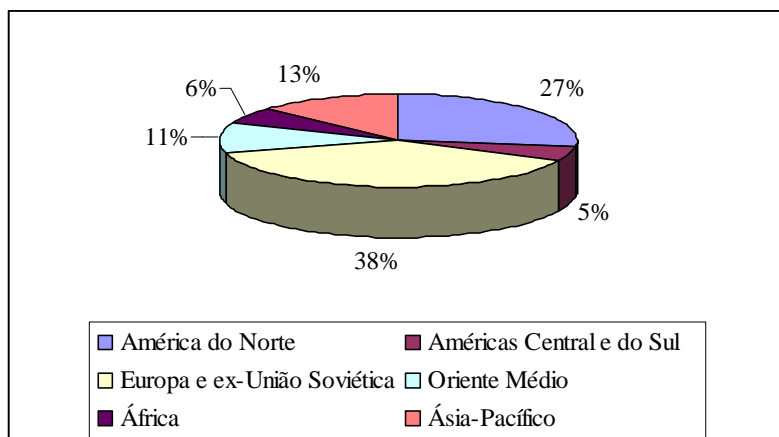


Figura 2.4 Produção de gás natural segundo regiões geográficas em 2005. (Fonte: ANP, 2006)

As reservas de gás natural se distribuem sobre o globo de forma concentrada, sendo seis países responsáveis pela produção mundial ilustrado na figura 2.

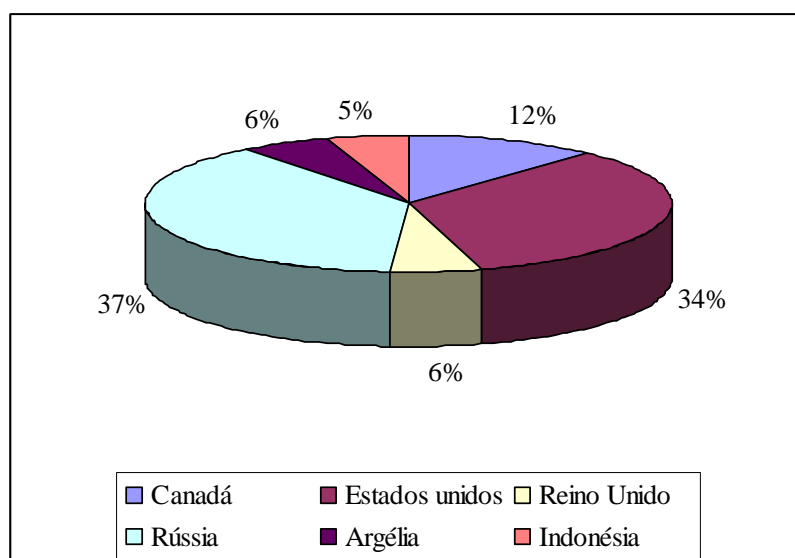


Figura 2.5. Maiores produtores de gás natural no mundo em 2005. (Fonte: ANP. 2006)

A figura 2.6 apresenta o consumo mundial de gás natural medidas em toe (*tonnes oil equivalent*) per capita. Em 2005, África, América do Sul e Sudeste da Ásia consumiram menos que 0,75 toe per capita. Os maiores consumidores incluíram Canadá, Países Baixos, Turcomenistão, Qatar, Arábia Saudita e Emirados Árabes Unidos com acima de 2 toe per capita em 2005.

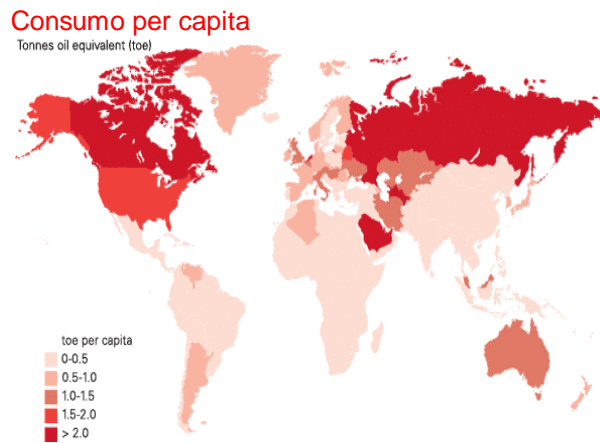


Figura 2.6. Consumo per capita de Gás Natural em 2005.

Fonte: BP Statistical Review of World Energy 2006

## 2.5. Vantagens econômicas, técnicas e ambientais da utilização de Gás Natural

Como combustível, o gás natural apresenta algumas características relevantes que o diferenciam, seja por permitir variados e inovadores processos tecnológicos de atendimento direto ao uso final ou por realizar este atendimento com baixíssimas restrições ambientais. Entretanto, dependendo das características próprias de cada uso final, tecnologia de aplicação, local e país, muitos outros combustíveis podem realizar o atendimento energético e competir em condições de igualdade com ele.

Ao se passar à perspectiva do gás natural como produto, as possibilidades de sua valorização econômica se ampliam e a perspectiva comercial define as melhores oportunidades de negócio e os nichos específicos de valorização. O gás natural é um produto fácil de entregar através de tubulação, reservatórios pressurizados ou na forma de gás natural liquefeito e seu valor comercial é diretamente proporcional ao grau de desenvolvimento tecnológico do uso final e ao valor agregado associado às suas características como produto.

A figura 2.7 apresenta a cadeia produtiva do gás natural desde a exploração até o consumidor final onde o gás natural poderá ser utilizado como combustível doméstico, comercial ou industrial ou como fonte de matéria-prima.

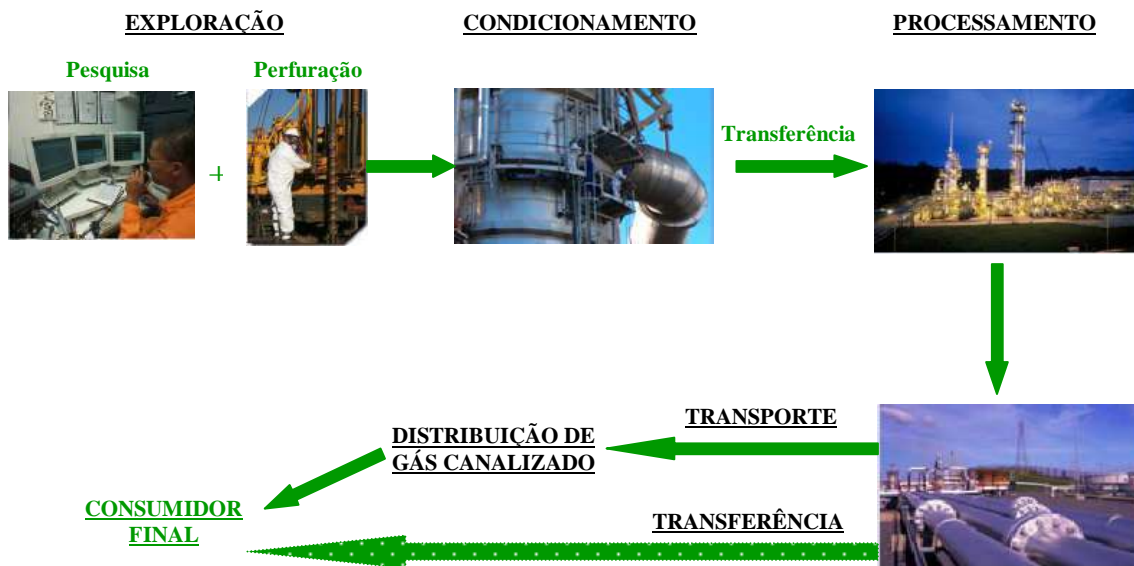


Figura 2.7. Cadeia Produtiva do gás natural.

Fonte: Petrobras, 2003.

## 2.6. Rotas químicas do gás natural

A figura 2.8 apresenta um fluxograma com as rotas de produção química a partir do gás natural. Desde que o metano, o principal constituinte do gás natural é um composto estável, os processos de conversão química requerem extremas condições de reações. Conseqüentemente, a maioria dos processos não obteve sucesso comercial, exceto com o processo de reforma a vapor para produzir gás de síntese.

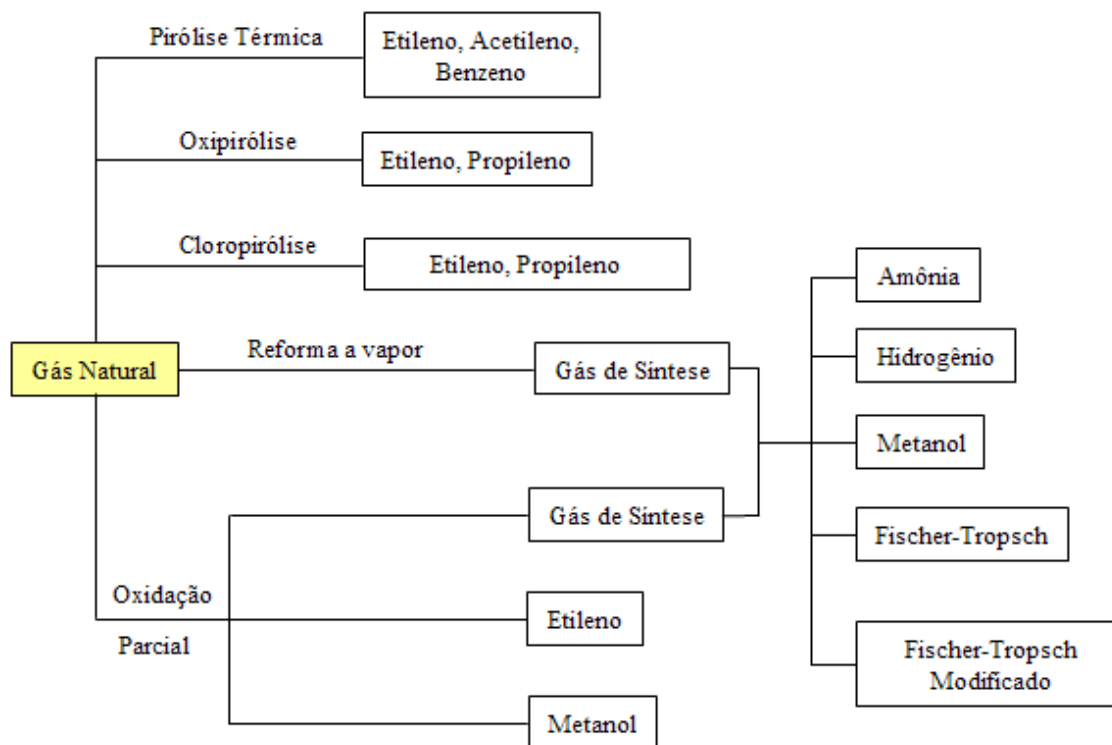


Figura 2.8. Rota química para o gás natural.

Fonte: Zaman, 1998.

## 2.6. Conclusão do capítulo

Este capítulo apresentou uma introdução contendo todas as características relevantes e os conceitos importantes que envolvem o gás natural para um melhor esclarecimento dos próximos capítulos.



## Capítulo 3

### 3. Valorização de C1 e matéria-prima para Petroquímica

#### 3.1. Objetivo do capítulo

Este capítulo apresenta os fatores que levaram o surgimento de diversas inovações na indústria de gás natural e a necessidade de utilizar o gás proveniente de locais remotos dos grandes mercados consumidores.

#### 3.2. Definição de *Stranded gas*

O gás natural é uma fonte abundante e é como matéria-prima que encontra seu potencial máximo de valorização. Os fatores preponderantes nesta valorização, que tem proporcionado o surgimento de diversas inovações na indústria de gás natural, são: a coincidência verificada entre as características econômicas deste negócio e as procuras do capital financeiro disponível no mundo, a elevada oferta mundial de gás natural prevista para os próximos anos, o crescimento da demanda de insumos químicos no mercado e a variável ambiental.

O crescimento da disponibilidade de gás natural em locais remotos tem permitido o avanço das tecnologias designadas em capitalizar recurso de baixo custo (Burke, 2001).

Quase 60% de aproximadamente 141 trilhões de metros cúbicos (quase 5 trilhões de pés cúbicos) das reservas provadas de gás natural no mundo podem ser ditas como remotas ou “*stranded gas*” como pode ser ilustrado na figura 3.1 (Burke, 2001).

“*Stranded gas*” é o termo usado para gás natural proveniente de campos que são demasiadamente distantes dos mercados consumidores e também o gás proveniente de reservas não recuperáveis com as tecnologias existentes. Essas reservas foram descobertas, porém permanecem não utilizadas por questões físicas ou razões econômicas (Cunningham, 2004).

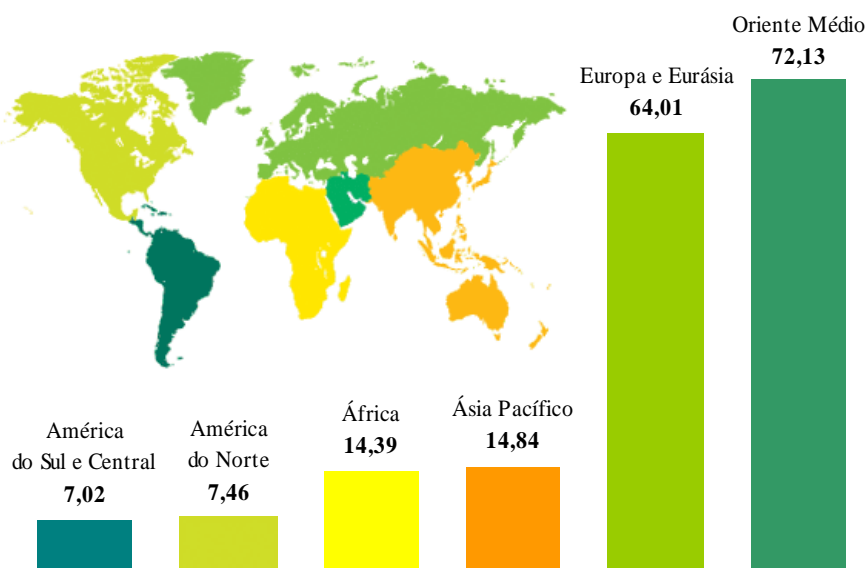


Figura 3.1. Reservas provadas de Gas Natural até o final de 2006.

Fonte: BP Statistical Review of World Energy 2006.

Através de informações geológicas e de engenharia, as reservas provadas do gás natural são examinadas com a razoável certeza que podem ser recuperadas futuramente a partir de reservatórios descobertos sob circunstâncias econômicas e operacionais existentes.

Observa-se na figura 3.1 que as reservas de gás natural estão concentradas na Europa e Oriente Médio, onde juntas somam mais de 70% da reserva global. Essas regiões, mesmo sendo importantes para si próprias, não representam os primeiros centros de consumo do mundo. Assim, uma característica definida ao gás natural sob perspectiva global é que grande parte dos recursos são remotos aos centros consumidores. A existência dessas reservas de gás natural no mundo explica o principal incentivo dos engenheiros e ambientalistas em criar novas idéias para a utilização desse gás.

### 3.3. Métodos de conversão de gás natural

Variados são os métodos de conversão aplicáveis ao gás natural para quebrar ou rearranjar as moléculas de seus componentes: metano, etano, propano e butano. Incluem-se os métodos que utilizam a transformação química como os processos de gás para líquido (GTL), gás para olefinas (GTO), gás para polímeros (GTP) e processo de transformação física como natural liquefeito (LNG) representados na figura 3.2, assim como gás para metanol dimetiléter (DME).

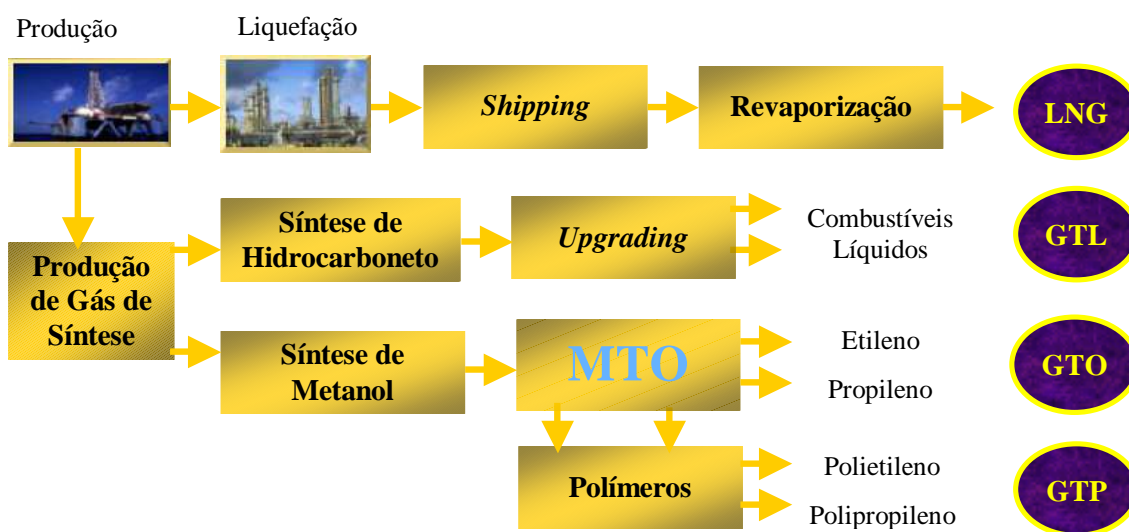


Figura 3.2. Opções de monetização do *Stranded Gas* através de tecnologias convencionais e emergentes para converter gás natural em uma variedade de matérias-primas para a petroquímica.

Fonte: Adaptado de D'AURIA, 2005.

O contínuo progresso para conectar as reservas aos consumidores via tubulação tem sido um impulso para o desenvolvimento de uma nova tecnologia que converta gás em produtos de alto valor, combustíveis facilmente transportáveis e outros produtos. Embora a tecnologia de gás natural liquefeito (GNL) forneça um meio para transportar esses recursos ao mercado, o capital de investimento da infra-estrutura de GNL é muito alto e pode ser proibitivo.

Sob certas condições econômicas, a tecnologia gás-para-líquidos (GTL) é uma opção atrativa para trazer o gás de áreas remotas para o mercado. O processo GTL

converte o gás em produtos líquidos assim como produtos combustíveis de alta qualidade para transporte, lubrificantes e estoques de alimentação para petroquímica.

Diferente do óleo cru, que pode ser transportado facilmente, transportar gás natural a grandes distâncias tem sido sempre um desafio.

Cunningham (2004) explica que o processo GTO é uma nova alternativa para GNL e o processo GTL para venda de *stranded* gás.

### 3.3.1. Síntese do Processo GTO

A tecnologia de conversão do gás natural em olefinas, conhecida como GTO (*Gas to Olefins* – gás para olefinas) está baseada em um processo de conversão de metanol em olefinas, principalmente eteno e propeno e também o buteno, conhecido como MTO (*Methanol to Olefins* – metanol para olefinas).

Como insumo o gás natural é primeiramente convertido em metanol, através da produção do gás de síntese (figura 3.3).

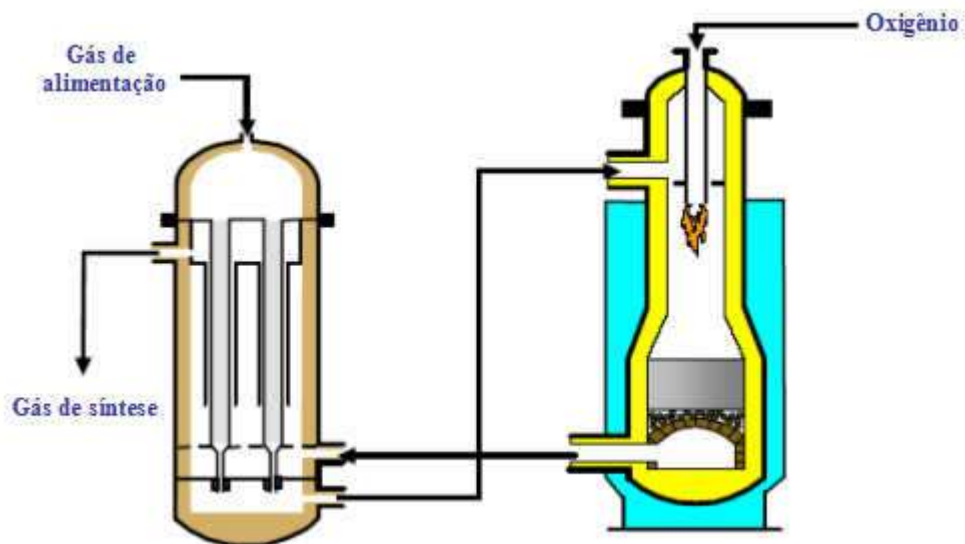
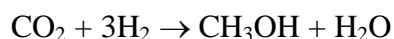


Figura 3.3. Esquema de produção de gás de síntese a partir da queima do gás natural com oxigênio.

Fonte: Gamlin.

No processo MTO, o metanol é convertido de forma controlada em uma peneira molecular sintética porosa composta por óxidos de silicone, alumínio e fósforo. Estes materiais são combinados com outros componentes catalisadores para converter o metanol seletivamente em olefinas leves.

Conversão do gás de síntese em metanol:  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$



Conversão do metanol em olefinas:  $5\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$

Assim, o processo GTO é uma combinação da produção de gás de síntese, produção de metanol. O metanol um combustível líquido facilmente transportável similar à gasolina. Pode ser transportado por navio para o local do consumidor definitivo onde haverá a conversão em olefinas ou o metanol pode ser convertido diretamente a olefinas nos próprios locais (figura 3.4).

As olefinas podem ser convertidas em polímeros ou em outros produtos químicos, assim como, etileno glicol (um componente chave dos anticongelantes) para entrega dos consumidores da Ásia.

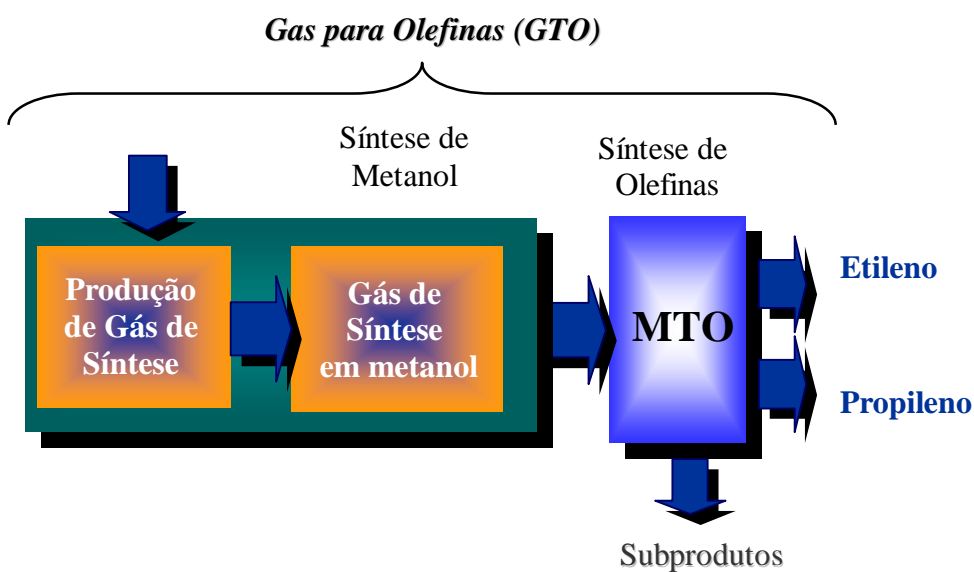


Figura 3.4. Esquema do Processo GTO.

Fonte: FJELLVAG, 2001.

De acordo com Doug Selman, vice-presidente do Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da *ExxonMobil Chemical Company* esse é o momento de excitação e eles estão inventando um novo processo de produção que seria algo completamente raro nessa indústria. Selman acrescenta que a tecnologia de craqueamento a vapor da ExxonMobil, perfeita nos últimos 60 anos, está atualmente entre os mais eficientes da indústria (Cunningham, 2004).

A tecnologia GTO não irá substituir a tecnologia de craqueamento a vapor, mas resultará em uma nova ferramenta para estreitar a possibilidade de novo negócio para as olefinas sob certas condições de mercados.

Segundo Gary Schmidt, gerente da tecnologia GTO, essa tecnologia não será utilizada em mercados maduros como Estados Unidos e Europa, onde a capacidade existente é bem balanceada com o crescimento de demanda esperada. Essa tecnologia está focalizada a um novo consumidor no mercado crescente da Ásia e é baseada na crescente disponibilidade de gás natural. Quando essa tecnologia for completamente desenvolvida, a meta definitiva da ExxonMobil será em utilizar o *stranded* gás como matéria-prima (Cunningham, 2004).

Nos últimos 15 anos, entretanto, a indústria tem respondido através do desenvolvimento da infra-estrutura para a entrega de gás natural liquefeito, GNL. Esse processo tem o custo de super-resfriamento do gás natural até torná-lo líquido, transportá-lo em navio em super tanques e converter o líquido de volta ao mercado de gás natural.

O processo MTO apresenta uma eficiência global de 80 %, com base no metanol utilizado, e permite uma produção de eteno e propeno em proporções que variam de 0,75:1 a 1,5: 1, modificando as condições do reator, visto na Figura 3.5. Estas características demonstram um processo de elevado rendimento com suficiente flexibilidade para atender às oscilações de demanda do mercado.

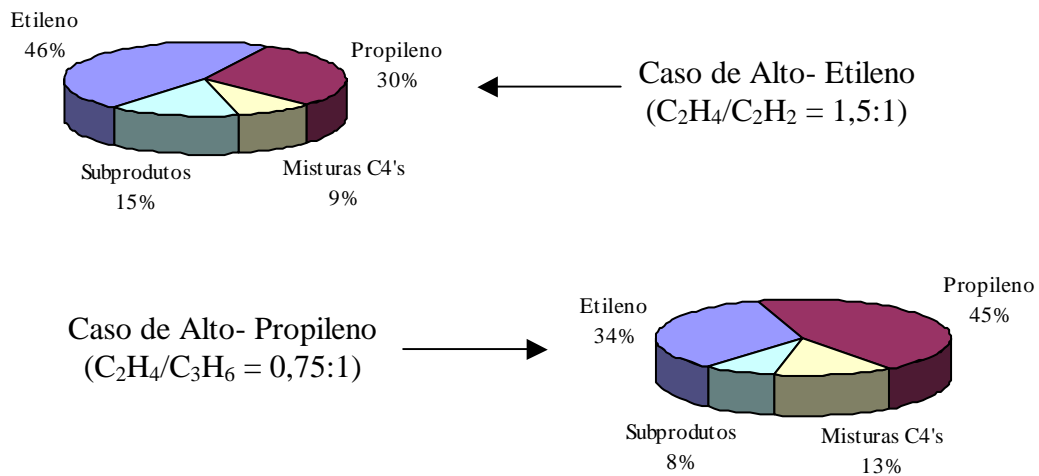


Figura 3.5. Proporção dos Produtos no Processo MTO.

Fonte: Pétrole e Techniques, n.º417, pag. 117

A conversão de gás natural em uma pequena cadeia de olefinas leves, como por exemplo, etileno e propileno via metanol, é uma via potencial para adicionar valor ao metano. A dificuldade é o metanol intermediário, uma valiosa *commodity*. Em anos recentes, estão sendo realizados desenvolvimentos na tecnologia metanol para olefinas (MTO) baseado em catalisadores alternativos para ZSM-5 que exibe uma alta seletividade para olefinas leves. Esses processos estão sendo desenvolvidos por UOP e Norsk Hydro, ExxonMobil e Lurgi.

### 3.4. Valorização do gás natural

Para monetizar o *stranded* gás natural e explorar essas oportunidades *downstream*, a economia de qualquer nova tecnologia de processo deve ser bastante efetiva para compensar o custo de transporte da entrega do produto de um local remoto para o mercado consumidor e poder competir com o produtor local do produto (Spitz, 2003).

Melhorar tecnologias para a reforma de metano, tecnologias gás para líquidos (GTL), plantas de metanol de mega escala e processos metanol para olefinas (MTO) têm sugerido a idéia da “refinaria de metano”. A figura 3.6 representa a idéia de construir uma enorme reforma de gás natural para alimentar as unidades de gás de síntese para produzir combustíveis líquidos e plantas de mega escala de metanol. O metanol pode ser usado como combustível ou produção de energia e para alimentar uma série de reações químicas complexas. Com isso, as complexas petroquímicas têm crescido junto com as refinarias de petróleo devido a grande economia de escala da produção de combustíveis (Spitz, 2003).

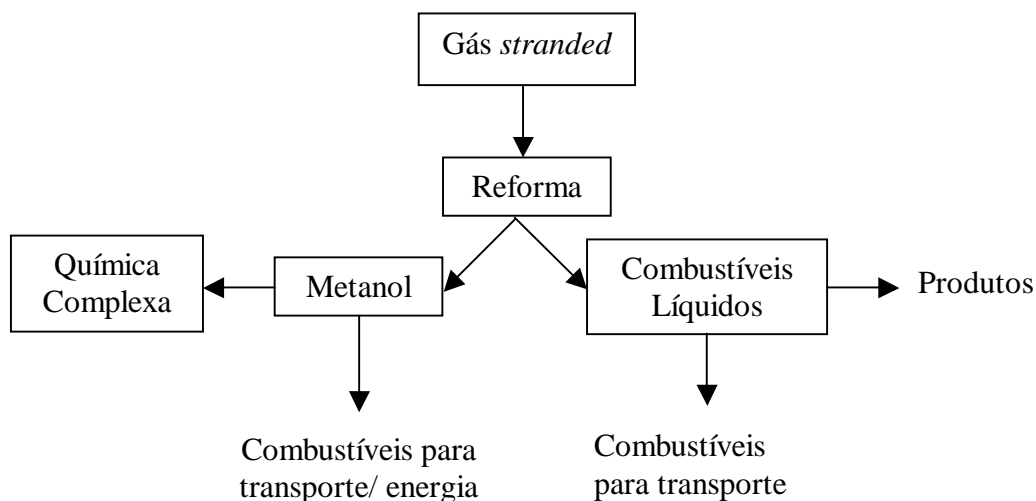


Figura 3.6. Refinaria de gás natural do futuro.

Fonte: Spitz, 2003.



A perspectiva do baixo custo de gás natural, o potencial para a enorme demanda de metanol para geração de energia - usado como um transportador de hidrogênio para células a combustível ou convertido em dimetil éter para uso como alternativo limpo ao diesel - e a possibilidade da tecnologia MTO se tornar comercial têm estimulado o desenvolvimento de megaplantas “single-train” de metanol. A capacidade das plantas de metanol em escala mundial é de 2.000 a 2.500 toneladas por dia. Alguns detentores de tecnologia, incluindo Lurgi, Toyo Engineering, Foster Wheeler, Kvaerner e Syntex, estão agora desenvolvendo a capacidade de oferecer uma planta de mega escala com única linha tão grande quanto 5.000 a 10.000 toneladas por dia (Spitz, 2003).

O termo mega planta de metanol é designado a plantas com capacidade maior que 1 milhão de toneladas por ano, a capacidade de tamanho padrão equivale a 5.000t/d (Kioes, 2004).

A enorme economia de escala de tais plantas combinadas com o baixo custo de gás natural remoto irá resultar em baixo custo de produção de metanol. A disponibilidade desse baixo custo de metanol irá sem dúvida estimular o desenvolvimento de esforços para adicionar valor ao metanol. Uma maneira para essa realização é o uso de tecnologia MTO (Spitz, 2003).

Se o baixo custo de *stranded* gás natural realmente estimular a comercialização da mega escala da planta de metanol e MTO, depois a próxima etapa lógica seria considerar a produção de uma larga quantidade de derivados de metanol. É claro que não é preciso olhar distante para imaginar a idéia de aumentar e valorizar a cadeia de metano (Spitz, 2003).

### **3.5. Conclusão do capítulo**

Este capítulo fez uma introdução da valorização da corrente C1 como fonte de matéria-prima para petroquímica levando em consideração o uso do gás conhecido como *stranded gas* e as reservas provadas de gás natural no mundo. Apresenta os métodos de conversão do gás natural destacando o processo que será discutido no próximo capítulo, o processo MTO.

# Capítulo 4

## 4. Caracterização Técnico-Econômica dos Processos MTO

### 4.1. Objetivo do capítulo

Este capítulo visa a caracterização técnico-econômica dos Processos MTO baseado em duas tecnologias existentes e desenvolvidas pela UOP e ExxonMobil.

### 4.2. Introdução

O desenvolvimento de novos métodos de conversão de gás natural, especialmente metano, em produtos de elevado valor é uma das chaves para o aumento da utilização das fontes abundantes de gás natural. A combinação de produção de metanol usando o estado da arte de tecnologia de metanol com o novo processo MTO desenvolvido pela UOP e Norsk Hydro fornece uma rota economicamente atrativa a partir de gás natural para produzir etileno e propileno (Vora et al, 1997). Essas olefinas leves são cargas para uma variedade enorme de petroquímicos e polímeros de alto valor.

### 4.3. Descrição do processo MTO

O processo de conversão de gás natural em olefinas ocorre em duas etapas. A primeira etapa, que converte o gás natural em metanol, tem sido disponível nas indústrias por algum tempo. Na segunda etapa ocorre a transformação do metanol resultante em olefinas que vem recentemente sendo introduzido pela UOP e HYDRO e pela ExxonMobil (figura 4.1).

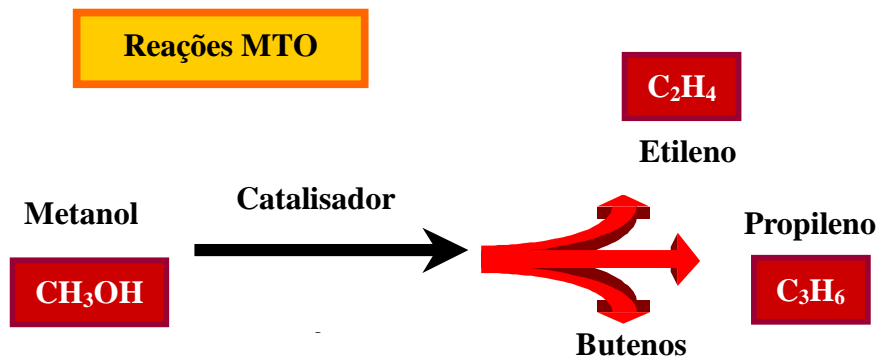


Figura 4.1. Esquema com demonstração de obtenção de olefinas a partir de metanol.

Fonte Adaptado de FJELLVAG, 2001

Outras companhias além de UOP, Norsk Hydro e Lurgi que têm atuado na pesquisa do processo MTO, baseadas na atividade de patente nos anos de 1990, são BP-Amoco, Philips e Dailim.

#### 4.4. Tecnologias desenvolvidas

##### 4.4.1. UOP e Norsk Hydro

##### 4.4.1.1. Características do processo

O processo UOP/HYDRO MTO primeiramente converte o metanol em etileno e propileno. Etileno e propileno estão em crescente demanda por todo mundo e tem um significativo valor financeiro no mundo comercial. UOP e HYDRO têm desenvolvido o processo UOP/HYDRO MTO para licenciamento por todo mundo (Figura 4.2). Outras tecnologias para conversão indireta de metano para produtos de alto valor têm surgido por existir. Esses processos possuem menores rendimentos comparados ao processo UOP/HYDRO MTO e, conseqüentemente, são menos econômicos (UOP, 2004). O processo UOP/HYDRO MTO oferece:

- Excepcional valor para conversão direta de metano para grau polímero etileno e propileno.

- Uso direto de etileno e propileno em produto grau químico com pureza maior que 98% usando um sistema de fluxo que não requer um separador caro de etileno/etano e propileno/ propano.
- Produção limitada de subprodutos quando comparado ao craqueamento térmico que resulta em um produto simplificado de uma seção de recuperação
- Fácil integração com o processo de craqueamento de nafta convencional destinado ao baixo rendimento de parafinas.
- Flexibilidade em transformar o peso do produto propileno para etileno numa razão entre 0,77 e 1,33.



Figura 4.2. Demonstração da Planta UOP/HYDRO MTO.

Fonte: UOP, 2004

#### 4.4.1.2. Produção de olefinas

O processo UOP/HYDRO MTO pode ser utilizado em locais de preço baixo e reserva abundante de gás natural. Através da integração do processo UOP/HYDRO MTO em um processo complexo de conversão de gás em olefinas (GTO), o preço do armazenamento pode ser derrubado e o gás natural pode ser convertido em uma forma que é mais facilmente transportado e de alto valor.

As vantagens do craqueamento de nafta ou etano-propano existentes podem aumentar a produção de olefinas e a flexibilidade de matéria-prima. Através de uma instalação de uma seção de reator MTO e alimentando uma seção de fracionamento no craqueador, o investimento de capital é minimizado. Devido ao processo UOP/HYDRO MTO produzir um efluente rico em olefinas contendo pequenas quantidades de parafinas, o equipamento de fracionamento existente pode oferecer facilmente um manuseio para recuperar as olefinas adicionais produzidas. Para alcançar as atividades downstream para uma planta de metanol com capacidade em excesso, é necessário encontrar o local com demandas de olefinas e poliolefinas.

No processo UOP/HYDRO MTO, metanol é convertido primeiramente em olefinas leves (etileno e propileno). O processo pode produzir uma larga faixa de proporção do produto propileno a etileno. As proporções aproximadas dos relativos produtos em relação ao total de olefinas leves ( $C_2+C_3$ ) são mostradas na tabela 4.1 para os modos de operação com alto etileno e alto propileno. Simplesmente mudando a severidade de operação do reator, o usuário do processo UOP/HYDRO MTO pode ajustar o modo operacional como dita a demanda do mercado.

Tabela 4.1. Proporções aproximadas dos produtos etileno e propileno obtidos através de olefinas leves.

<b>Produtos (Razão Mássica)</b>	<b>Modo Alto Etileno</b>	<b>Modo Alto Propileno</b>
Etileno	0,57	0,43
Propileno	0,43	0,57
Butenos & mais pesados	0,19	0,28
$C_3^-/C_2^-$	0,77	1,33

Fonte: UOP LLC, 2004

A longo prazo, a conversão de 99,8% de metanol e a estabilidade da seletividade do produto têm sido demonstrada pelo processo da HYDRO na planta na Noruega. Essa planta circula e regenera catalisador continuamente e usa metanol como matéria-prima em uma taxa maior que 0,75 t/dia.

#### 4.4.1.3. Processo Operacional

O processo comercial da UOP/HYDRO MTO utiliza reator de leito fluidizado com um regenerador contínuo de leito fluidizado como é ilustrado na figura 4.3. A composição do produto e a acidez do catalisador podem ser mantidas via regeneração contínua de uma porção de catalisador usada através da queima de coque com ar. A produção dos catalisadores em escala comercial tem demonstrado a seletividade requerida, boa estabilidade e resistência ao atrito. O reator de leito fluidizado também fornece flexibilidade ao ajuste das condições operacionais e melhores condições na recuperação de calor a partir da reação exotérmica de metanol-para-olefinas. Esse tipo de reator tem sido largamente usado na unidade de FCC – Craqueamento Catalítico Fluido (*Fluid Catalytic Cracking*), particularmente para regeneração de catalisadores.

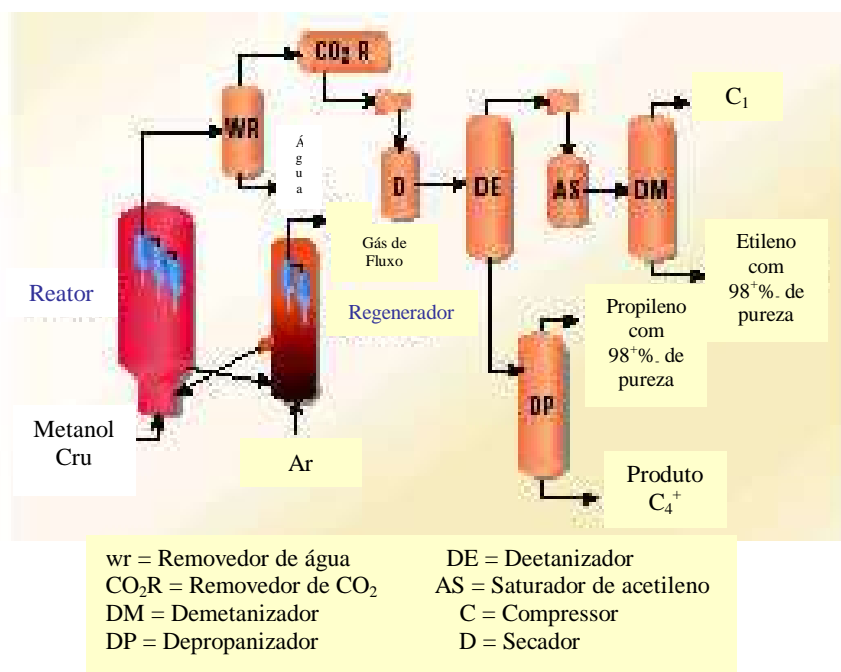


Figura 4.3 O esquema de fluxograma simplificado demonstra o uso do processo UOP/HYDRO MTO para produzir produtos de grau químicos.

Fonte: UOP, 2004.

As condições operacionais do reator podem ser ajustadas de acordo com as necessidades requeridas do produto. Pressão é normalmente definida através de considerações mecânicas. Quanto menor for a pressão parcial do metanol, melhor será a seletividade em olefinas leves especialmente etileno. Assim, há vantagem no rendimento com o uso de metanol como carga contendo cerca de 20% em peso de água. A temperatura também é uma variável de controle importante com alta temperatura conduzindo um alto rendimento de etileno. Temperaturas muito elevadas tendem a diminuir o rendimento total de olefinas leves devido a formação excessiva de coque (Chen et al, 2005).

A matéria-prima para o processo de UOP/HYDRO MTO é o metanol usualmente produzido por gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), que é produzido através de reforma de gás natural abundante. O gás de síntese pode também ser produzido por reforma a vapor de produtos de petróleo como nafta, oxidação parcial de gás natural e produtos de petróleo.

A reação MTO é exotérmica e catalisada através de peneira molecular sintética denominada MTO-100 silicoaluminofosfato fixado no catalisador. O catalisador é extremamente seletivo com respeito à produção de etileno e propileno. Carbono e coque acumulados no catalisador devem ser removidos para manter a atividade do catalisador. O coque é removido por combustão com o ar em um sistema de regeneração do catalisador. O efeito do coque é reduzido devido ao tamanho do diâmetro dos poros da zeólita. Outros co-produtos em pequenas quantidades de parafinas na faixa  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , hidrogênio, CO e  $\text{CO}_2$ , assim como oxigenados pesados em nível de ppm (parte por milhão) que são removidos para garantir que as olefinas produzidas estarão nas especificações de grau polímero.

A primeira geração dos processos MTO converte metanol em etileno e propileno com cerca de 75-80% de seletividade de carbono e a razão de etileno e propileno pode ser variada em torno de 0,50 e 1,50. O rendimento global de olefinas leves (etileno-propileno) varia levemente nessa faixa com os altos rendimentos ativados com quantidades equivalentes de etileno e propileno, em torno da faixa entre 0,75-1,25. Essa faixa fornece menores exigências de metanol, mas a relação pode ser ajustada para refletir a demanda relativa e preço de mercado para etileno e propileno.

#### 4.4.1.4. Catalisador

No início de 1990, UOP e Norsk Hydro juntas uniram essa linha de pesquisa MTO. O processo MTO da UOP-Hydro é baseado em um catalisador diferente daquele usado pela ExxonMobil. O Catalisador UOP-Norsk é uma peneira molecular de sílica-alumina-fosfato (SAPO-34) como é ilustrado na figura 4.4. O tamanho dos poros, cerca de 4 angstrom, da sílica-alumina-fosfato restringe a difusão de pesados e/ ou hidrocarbonetos ramificados permitindo a alta seletividade para produzir olefinas leves quando comparado com o catalisador ZSM-5. Entretanto, esse material não é termicamente e fisicamente robusto como o ZSM-5, e um dos desafios chaves vencidos com sucesso pela UOP foi a formulação SAPO-34 e mais tarde a geração de catalisadores com resistência e estabilidade para suportar a fluidização e contínua regeneração térmica. Essa característica é importante porque o coque deposita na superfície do catalisador durante a reação MTO (Spitz, 2003).

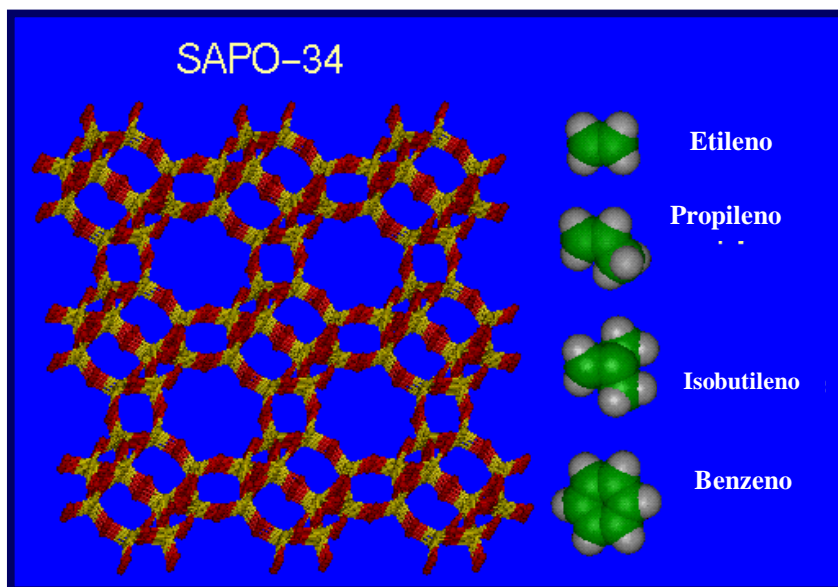


Figura 4.4 Esquema do catalisador SAPO-34.

Tamanho de poro que permite a conversão seletiva para olefinas e exclui compostos mais pesados.

Fonte: FJELLVAG, 2001.



O sítio molecular do catalisador ZSM-5 usado em outros processos produz um rendimento muito mais baixo de olefinas leves devido à maior largura dos poros, cerca de 5,5 angstrom (figura 4.5).

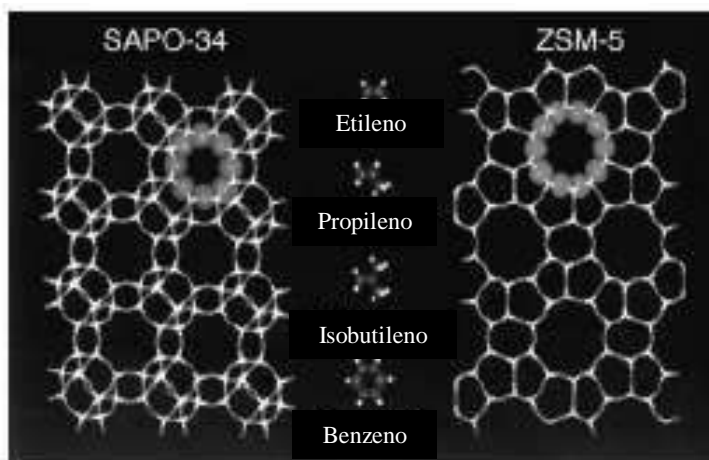


Figura 4.5. Comparação da estrutura do catalisador SAPO-34 e catalisador ZSM-5.

Fonte; CHEN, 2005.

Outra ferramenta chave do sítio molecular do catalisador SAPO-34 é a relativa acidez otimizada baseada nas zeólitas de sílicaalumina. A função ácida de catalisador SAPO-34 permite baixa formação de parafinas como subproduto devido a reação de transferência hídrica (figura 4.6).

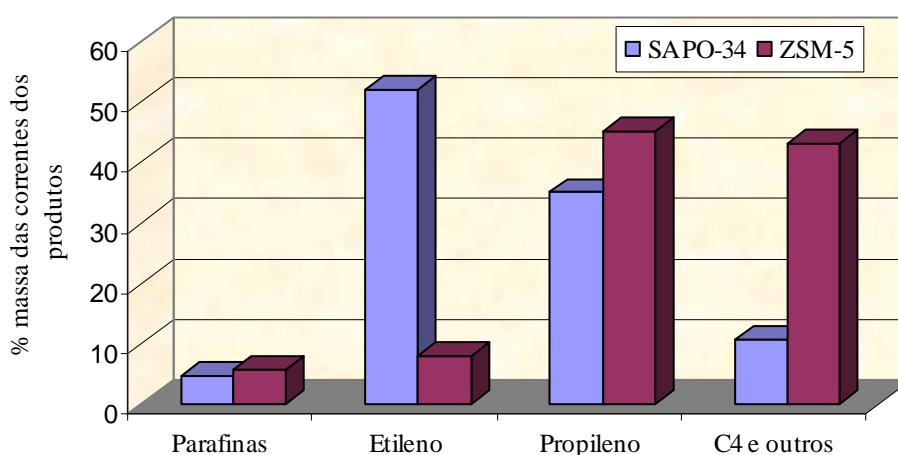


Figura 4.6. Comparação da performance dos catalisadores SAPO-34 e ZSM-5 com o modo de máxima produção de etileno.

Fonte: Adaptado de CHEN et al, 2005.

#### 4.4.1.5. Primeira Planta Piloto de MTO

A primeira planta utilizando a tecnologia MTO no mundo, desenvolvida pela UOP/ Norsk Hydro, está localizada em Lekki, Nigéria em uma companhia privada chamada *Eurochem Technologies* – Singapura (Figura 4.7). De acordo com o diretor da Eurochem, Werner Baumgartner, a planta foi projetada para produzir 7.500t/ dia de metanol que conseqüentemente produzirão 400.000 t/ano de propileno e 400.000 t/ano ed etileno de alta densidade. O complexo utiliza gás natural barato como fonte de matéria-prima e está estimado em um custo de 2 bilhões de dólares. No final de 2006, a planta estava em processo de finalização. Espera-se que em 2007, a planta piloto de MTO entre em operação.



Figura 4.7. Primeira planta utilizando tecnologia MTO localizada na Nigéria.

Fonte: FLEISCH, 2005

Segundo Alperowicz (2002), essa planta é esperada ser uma das mais baratas em utilidades na produção petroquímica. Eurochem está ainda negociando o contrato de fornecimento do gás. De acordo com Aperowicz, é esperado pagar 0,60 \$/milhão BTU por esse gás. Isto compara com os 0,75 \$/milhão de BTU que os produtores petroquímicos existentes pagam na Arábia Saudita e \$1/milhão de BTU no Kuwait. Nigéria queima 1,8 bilhão de  $\text{ft}^3$  por dia de gás associado a partir da produção de óleo o governo tem um alvo para parar de queimar a partir de 2010. A planta de Eurochem requererá 220 milhões de  $\text{ft}^3$  por dia de gás.

#### 4.4.1.6. Recentes avanços na tecnologia MTO

Avanços significativos têm sido feitos nos últimos anos incentivando a performance do processo MTO da UOP/Hydro. A tabela 4.2 apresenta o balanço material do processo MTO (7.080 t/dia de metanol requerem cerca de 6,5 milhões de m<sup>3</sup>/dia de gás natural).

Tabela 4.2. Balanço Material do Processo MTO  
800.000 MTA de olefinas leves

Correntes	Carga (t/dia)	Produtos (t/dia)
Metanol	7.080	-
Etileno	-	1.200
Propileno	-	1.200
Mistura de butenos	-	370
C <sub>6</sub> <sup>+</sup> hidrocarbonetos	-	137
Gás combustível	-	120
Outros (água, CO, coque)	-	4.053
Total	7.080	7.080

Fonte: PUJADO, 2003.

Por um lado do processo, o processo MTO pode ser integrado com o processo de craqueamento de olefinas (OC) baseado na tecnologia desenvolvida e demonstrada pela *Total Petrochemicals* e pela UOP. Essa integração pode ser utilizada para aumentar a seletividade de carbono do metanol para produção de etileno-mais-propileno em cerca de 85-90% (Figura 4.8).

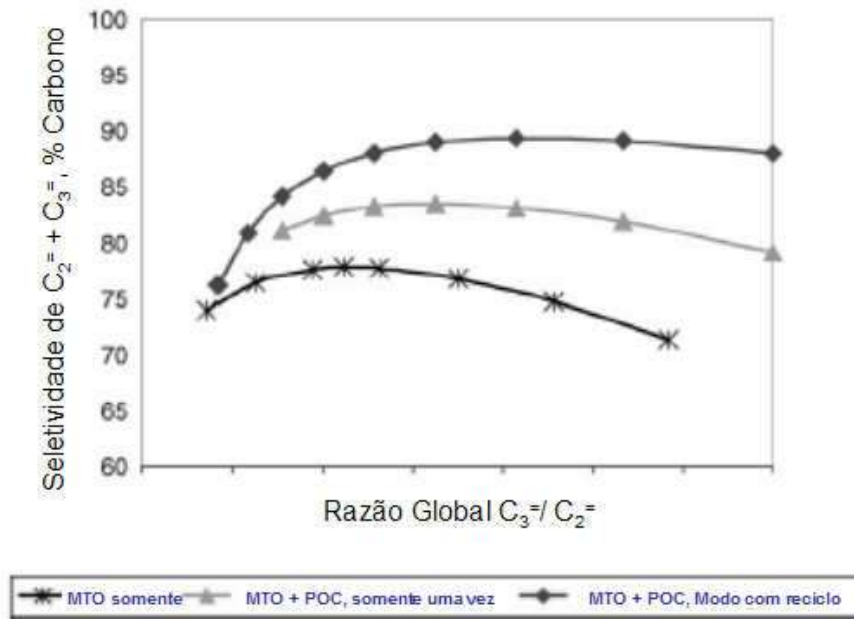


Figura 4.8. Seletividade das olefinas vs. Severidade de operação com se sem o processo de craqueamento de olefinas (OCP).

Fonte: CHEN, et al, 2005.

Com a integração do processo, as olefinas  $C_4$  até  $C_6^+$  geradas como subprodutos a partir da unidade de MTO podem ser agora alimentadas para a unidade de craqueamento das olefinas onde as olefinas pesadas são craqueadas em etileno-mais-propileno, porém com uma preponderância de propileno. O processo combinado tem grande flexibilidade em produzir um produto com uma faixa de razões de propileno/etileno acima de 1,75. Além disso, uma redução de 80% na formação de  $C_4^+$  como subproduto e aumento de 20% do rendimento de olefinas leves podem ser alcançadas (Chen, 2005).

A seção de recuperação de unidade de MTO permanece inalterada, exceto se tiver que ser dimensionada para acomodar a circulação para a unidade de craqueamento da olefina.

Em relação ao catalisador, desenvolvimento contínuo tem levado a um catalisador MTO com performance superior comparada com as formulações anteriores. O catalisador otimizado oferece maior flexibilidade para alcançar maior produção de propileno como razões de propileno-e-etileno podem ser quase 20% maior do que a disponível usando catalisadores atuais. Com o catalisador otimizado e em combinação com boa integração MTO e unidades de craqueamento de olefina, os processos MTO e

OC podem produzir razões propileno/ etileno acima de 2,0 para satisfazer o crescimento da demanda de propileno (Figura 4.9).

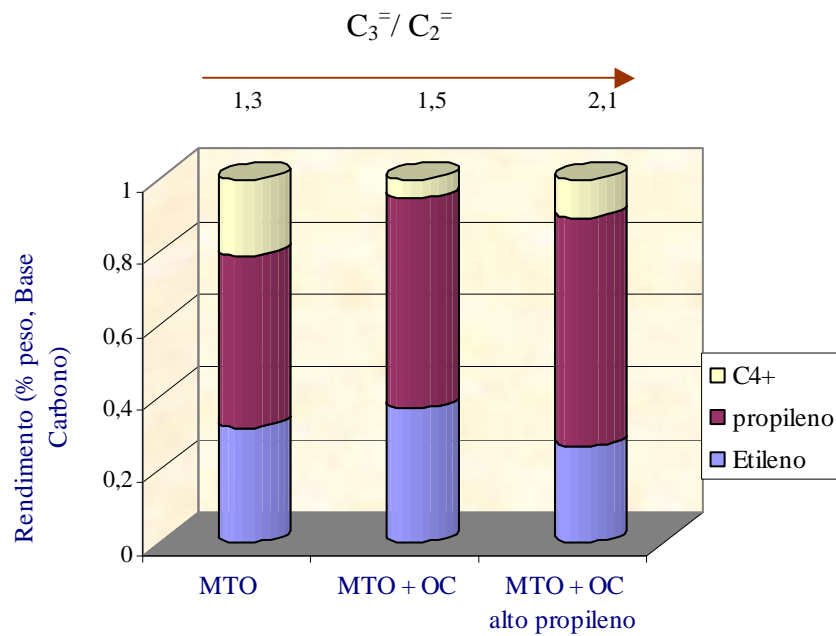


Figura 4.9 Combinação do catalisador otimizado e MTO e o progresso do processo de craqueamento de olefina fornece razões de propileno-e-etileno acima de 2,0 com formação reduzida de subprodutos.

Fonte: CHEN, et al, 2005

## 4.4.2. Processo EXXONMOBIL

### 4.4.2.1. Características do processo

Os cientistas da ExxonMobil estão inventando uma maneira de usar o gás natural para a produção de matérias-primas usadas na fabricação de plásticos. O método usado é o GTO, ou gás-para-olefinas.

As olefinas também representam um grande negócio para a *ExxonMobil Chemical Company*. De fato, ExxonMobil é uma das maiores empresas no mundo produtoras de olefinas, vendendo mais de 14 milhões de toneladas por ano.

O processo, por sua vez, também emite baixas emissões e possui um menor custo em relação à alta temperatura do vapor ou craqueamento térmico das naftas que é o método convencional para produzir olefinas a partir de óleo cru (figura 4.10). E ainda produz maior alto-valor de propileno do que as tecnologias antigas.

% vs Craqueamento da Nafta

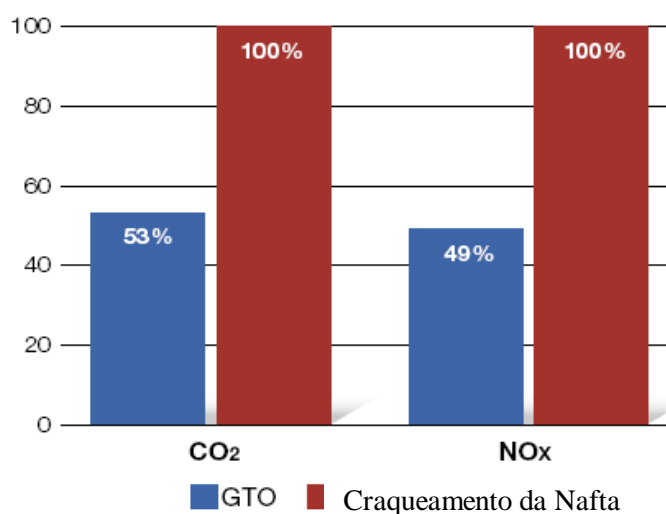


Figura 4.10. Processo GTO produz metade das emissões associadas para o ambiente com relação ao craqueamento convencional de nafta a vapor.

Fonte: CUNNINGHAM, 2004.

Diferente do craqueamento a vapor, que emprega altas temperaturas de trabalho, a tecnologia GTO da ExxonMobil utiliza catalisadores químicos para formação de olefinas. A figura 4.11 apresenta a unidade do processo MTO da ExxonMobil.



Figura 4.11. Demonstração da Unidade MTO da ExxonMobil.

Fonte: ExxonMobil, 2004.

A chave dessa tecnologia é a propriedade do catalisador segundo Kenneth Clem, cientista chefe o Departamento de Desenvolvimento Catalítico e de Processo. Craqueamento térmico quebra moléculas grandes para formar moléculas menores. Enquanto, o processo GTO, as moléculas pequenas são aumentadas, seletivamente, em exatos tamanhos requeridos.

ExxonMobil é detentora de 119 patentes americanas relacionadas ao seu catalisador, reator e o processo gás-para-olefinas (figura 4.12).



Figura 4.12. Produção de catalisador para processo GTO em escala de laboratório. O catalisador formado está na forma de microesferas.

Fonte: CUNNINGHAM, 2004.

#### 4.4.2.2. Produção de olefinas

Em meados de 1980, Mobil produziu em Montonui, Nova Zelândia, um novo processo que convertia metanol em gasolina. A chave para esse processo era o uso de forma seletiva de um catalisador zeólita, chamado ZSM-5. ExxonMobil descobriu que modificando as condições de reação, seria produzida uma quantidade substancial de olefinas leves. Essa descoberta levou a ExxonMobil a desenvolver um processo de conversão intencional de metanol em olefinas (Spitz, 2003).

Utilizando uma planta piloto, o catalisador da ExxonMobil gerou, como uma porcentagem total de hidrocarbonetos produzidos, aproximadamente 43% de etileno. Um dos problemas com o processo MTO para produção de olefinas é que mesmo que a reação processe com 100% de rendimento de olefinas, 56% do produto total é água. Embora esse produto nunca tenha sido comercializado pela ExxonMobil, isso demonstra o potencial rota  $C_1$  para olefinas e talvez um método econômico para obter um valor comercial a partir do *stranded* gás (Spitz, 2003).



O novo processo MTO produz mais propileno. Enquanto o craqueamento térmico convencional do óleo produz uma razão de 2:1 de etileno: propileno, o processo MTO da ExxonMobil produz um rendimento de quantidades iguais de cada.

De acordo com Cunningham (2004), essa equivalente proporção ajudará no crescimento dos negócios de propileno da ExxonMobil.

#### **4.4.3. Processo Lurgi**

Lurgi recentemente apresentou uma versão do processo MTO com uma diferença levemente modificada. O processo Lurgi produz, em maior parte, propileno ao contrário de etileno, e conseqüentemente é chamado de processo metanol para propileno (MTP). O processo Lurgi MTP é baseado em um tipo de catalisador zeólita pentasil e produz propileno em seletividade molar de 46% - somente 4,6% de seletividade ao etileno. Devido à pequena quantidade de etileno produzida, não é purificada, mas de preferência queimada para combustível. Os produtos mais pesados que propileno podem ser vendidos como fração de gasolina (Spitz, 2003).

#### 4.5. Conclusão do capítulo

A tabela 4.3 apresenta as semelhanças e diferenças entre o processo desenvolvido pela UOP/ HYDRO e ExxonMobil.

Tabela 4.3. Comparação dos processos MTO desenvolvido pela UOP e ExxonMobil.

<b>Características</b>	<b>UOP/ HYDRO</b>	<b>ExxonMobil</b>
Produção de subprodutos	Produção limitada de subprodutos.	Produção limitada de subprodutos.
Produção de propileno: etileno	Flexibilidade da proporção dessas olefinas.	Produz alto valor de propileno
Catalisador	Peneira molecular a base de silicoaluminofosfato. (SAPO-34)	Peneira molecular a base de silicoaluminofosfato. (SAPO-34)
Tipo de reator	Reator de leito fluidizado.	Reator de leito fluidizado.
Emissões de CO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub>	Baixa emissão.	Metade das emissões em relação ao craqueamento convencional da nafta a vapor.
Planta Industrial	Primeira planta piloto instalada em Lekki, Nigéria.	-

Fonte: Elaboração própria.

Dentre as duas tecnologias destacadas nesse projeto, o processo desenvolvido pela UOP/ HYDRO apresenta maiores vantagens. A característica principal dessa tecnologia está relacionada com a flexibilidade na determinação da proporção das olefinas leves produzidas (etileno e propileno). Essa flexibilidade é um fator preponderante para atender às exigências do mercado. Em um mercado onde há elevada demanda de etileno, por exemplo, não seria eficiente o processo da ExxonMobil que produz maior quantidade de propileno.

Outra característica do processo da UOP é a existência de uma planta piloto em operação representando que este processo se encontra em estado de desenvolvimento.

A tabela 4.4. apresenta uma publicação do estado de desenvolvimento dos processos derivados do metano.

Tabela 4.4. Comparação das características das tecnologias derivadas do metano.

<b>Derivados</b>	<b>Capacidade</b>	<b>Requerimento de gás bilhões m<sup>3</sup>/ ano</b>	<b>Custo de capital, \$bilhões</b>	<b>Estado da Tecnologia</b>
GNL	4.000.000 t/ ano	6,0	1,5	Maduro
GTL	33.000 bbl/ dia	3,2	1,0	Provado, em melhoramento
Metanol	5.000 t/ ano	1,5	0,5	Maduro porém em mudança de capacidade
MTO	300.000 t/ ano de etileno	1,3	0,3	Planta Piloto
MTP	500.000 t/ ano de propileno	1,2	0,2	Planta Piloto

Fonte: Baker, 2004.

O próximo capítulo apresenta a avaliação econômica do processo MTO através de um levantamento do estudo de sensibilidade em relação ao preço do petróleo, custo de metanol, custo de gás natural e custo do processo MTO.

# Capítulo 5

## 5. Avaliação econômica do processo de conversão de gás natural em olefinas leves

### 5.1. Objetivo do capítulo

Este capítulo tem como objetivo uma avaliação econômica do processo de obtenção de olefinas leves a partir do gás natural. Essa avaliação será realizada através de um estudo de sensibilidade a partir da variação do ROI (Retorno de Investimento) em função do:

- preço do petróleo x MTO
- preço de metanol
- custo de gás natural

O estudo está baseado nos dados apresentados por Chen et al (2005). Referentes a uma unidade MTO desenvolvida pela UOP/ Hydro.

### 5.2. Definição de ROI (retorno de investimento)

No processo de avaliação de investimentos uma medida financeira comumente utilizada por executivos e administradores é o chamado ROI (*Return on Investments* – Retorno sobre o Investimento), que relaciona investimento e resultado e apresenta o lucro ou o custo economizado com um investimento. Essa medida vem sendo muito aplicada ao processo de avaliação de investimentos e geralmente é utilizado como justificativa para aprovação de projetos. Dada às características dos projetos, a avaliação do ROI envolve a identificação e a classificação de benefícios tangíveis e intangíveis

associados ao investimento. Esses benefícios são posteriormente convertidos em fluxo de caixa permitindo assim a avaliação do investimento e o acompanhamento dos resultados.

Qualquer investimento realizado por uma empresa deve e será sempre visto como um desembolso feito com a finalidade de gerar um fluxo de benefícios futuros.

Em contabilidade ou finanças, ROI é definido como:

**Uma medida de renda líquida que uma organização pode ganhar com os seus ativos totais. O Retorno sobre Investimento é calculado dividindo lucros líquidos e taxas por ativos totais.**

Quando falamos em ROI na verdade buscamos respostas para duas perguntas importantes (Figura 5.1):

- Quanto ganharemos em troca (“*return*”) do dinheiro que será gasto (“*investment*”)?
- Quando? (“*ROP*”)?

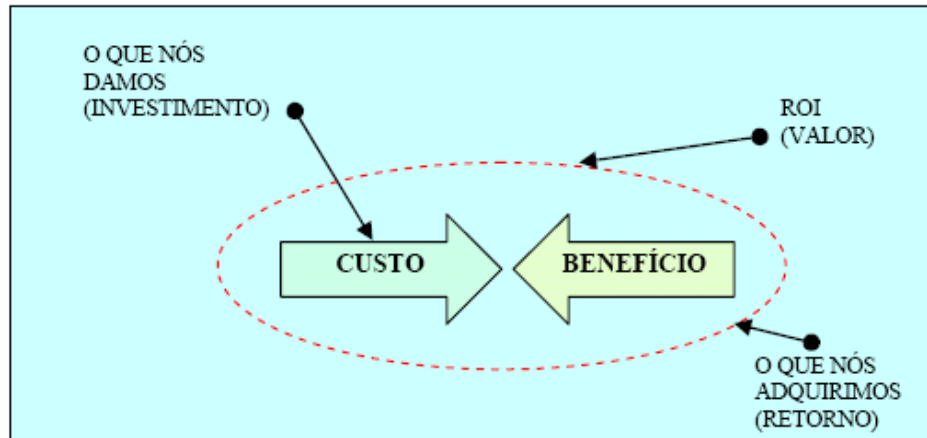


Figura 5.1. ROI (Retorno sobre Investimento).

Fonte: COTIA, et al, ANO)

Para um determinado uso de dinheiro em uma organização, ROI é entendido como quanto lucro ou custo economizado é alcançado. Um cálculo de ROI pode ser utilizado em conjunto com outras abordagens para se desenvolver um caso de negócio (*business case*) empresarial para uma determinada proposta.

Como uma medida quantitativa de investimento e resultado, o ROI oferece aos executivos uma ferramenta simples auxiliar na escolha entre alternativas para maximizar a produtividade, adicionar a valor e avaliar a performance da organização. Sozinho ou em combinação com outra medida, o ROI é o indicador de desempenho e produtividade mais utilizado nas organizações. É uma ferramenta compreensível que normaliza atividades distintas permitindo sua comparação.

Logo,  $ROI = \text{Lucro Líquido} / \text{Ativo Total}$ . No caso de um projeto específico, como o exemplo em estudo, ativo total corresponde ao investimento. Podemos chamar o Total de Ativos de Investimentos, o que facilita o processo. Assim ROI também pode ser definido pela equação 1.

$$ROI = \frac{\text{Lucro líquido}}{\text{Investimentos}} \quad (\text{Eq. 1})$$

### 5.3. Estudo de caso: competitividade de uma planta MTO

Este estudo de caso se baseia numa planta hipotética instalada na Europa com a tecnologia MTO da UOP/Hydro. Inicialmente, serão apresentados as avaliações propostas por Chen et al.

A tecnologia MTO pode representar um papel importante na indústria Européia de olefinas em relação a importantes resultados assim como:

- ✳ Situação da carga (alimentação).
- ✳ Aumento da demanda de propileno.
- ✳ Emissões de CO<sub>2</sub>.

Craqueamento da nafta é a principal fonte de olefinas leves na Europa e permanecerá como uma rota primária no futuro. Entretanto, os elevados preços do óleo representam um custo desafio para a indústria petroquímica e alternativa da Europa, menor custo de carga são gradualmente importante. Uma alternativa semelhante é o

conceito de GTO segregado. Esse conceito está baseado na produção de metanol em locais com preços baixos de gás natural comparados com a Europa Ocidental e o transporte de metanol em embarcações dedicadas, grandes vasos para a planta MTO localizada na Europa.

### 5.3.1. Comparação do mercado de óleo x ROI

A competitividade da planta MTO na Europa é dependente no custo de entrega de metanol entre outros fatores. A figura 5.2 ilustra uma comparação econômica genérica do craqueamento da nafta e a planta MTO, ambos situados na Europa.

As curvas da figura 5.2 estão baseadas no investimento do craqueamento, custos operacionais, e em relacionamentos históricos entre os preços do óleo, nafta, olefinas e subprodutos. A figura também mostra o ROI para uma unidade de MTO com diferentes custos de entrega para o metanol. Estas curvas são baseadas nos mesmos preços para olefinas e subprodutos usados na curva do craqueamento da nafta.

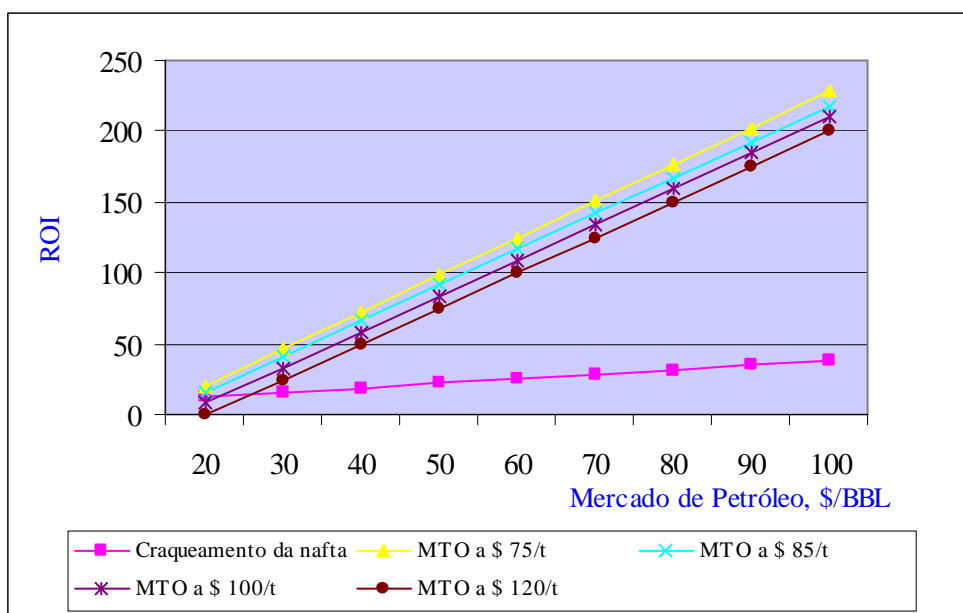


Figura 5.2. Produção de olefinas leves vs estudo econômico expandindo o valor de \$/BBL para o petróleo.

Fonte: Adaptado de CHEN, 2005.

O s resultados da figura 5.3 ilustram, com o craqueamento, com os custos de diferentes cargas de metanol dão diferentes pontos onde os custos totais se igualam aos rendimentos totais. Com os preços de óleo acima de US\$ 20-22/bbl, o processo de MTO

é competitivo baseado no preço da carga de metanol na ordem de US\$ 90-100/t. Caso a média de preços do óleo alcançar a faixa de US\$ 30-40/bbl, o processo de MTO seria muito mais atrativo. Esta avaliação econômica é genérica, mas não obstante ilustra como o metanol utilizando um conceito segregado do processo GTO pode representar um papel futuro como fonte alternativa, uma vantagem no custo de carga para a produção do olefina na Europa (Chen, 2005).

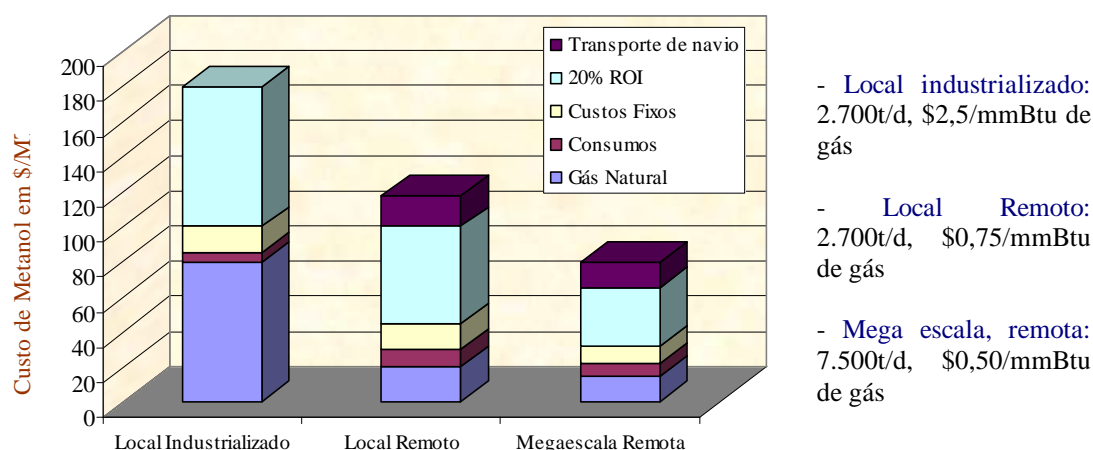


Figura 5.3. Efeito do preço do gás em diferentes localizações e custos de produção de metanol em escala.

Fonte: CHEN, et al, 2005

Uma planta típica de 2700 t/d em um local industrializado baseada em gás de preferência caro tem elevados custos de produção. Algumas dessas plantas foram desativadas em anos recentes. Uma planta com a mesma capacidade mas localizada em uma área remota com gás natural de custo baixo, tem significativamente menores custos de produção. Os custos específicos de produção são reduzidos devido à economia de escala se a capacidade da planta for dobrada ou triplicada, ainda assumindo planta tipo “single-train”<sup>2</sup>. Capacidades na faixa de 5000-10 000 t/d, e até maiores, estão sendo estudados ou sob construção. Realmente, a primeira planta com 5000 t/d deu partida em Trinidad em 2004 (Atlas). Plantas de mega-escala de metanol entregando baixo custo de metanol estão conseqüentemente tornando-se realidade. Deve-se notar que em grandes e em embarcações específicas, os custos de transporte do metanol foram também

<sup>2</sup> É um tipo de configuração da refinaria que contém uma de cada unidade desejada, por exemplo, uma unidade de petróleo, uma unidade a vácuo, etc.



reduzidos significativamente nos últimos anos. O metanol está sendo entregue na Europa com um custo abaixo de US\$ 85/t o que torna uma opção realista (Chen, 2005).

Uma unidade de MTO na Europa, baseada em metanol importado de baixo custo, necessitaria de um contrato a longo prazo para a fornecimento de metanol que requer também um contrato a longo prazo para a fornecimento de gás. Os modelos diferentes do negócio e de contrato podem ser desenvolvidos de uma corrente do processo gás-para-olefinas (GTO). Deve-se mencionar que um número de plantas de mega-escala parece realizar nos próximos anos, e que o mercado existente de metanol não pode absorver este aumento muito significativo da capacidade.

Um outro resultado onde o processo de MTO pode representar um papel na Europa é o forte crescimento da demanda de propileno comparada ao etileno.

Uma tendência do desenvolvimento na Europa como em diversas outras regiões é que as lacunas entre o consumo de propileno e a capacidade da produção irão desenvolver (Figura 5.4).

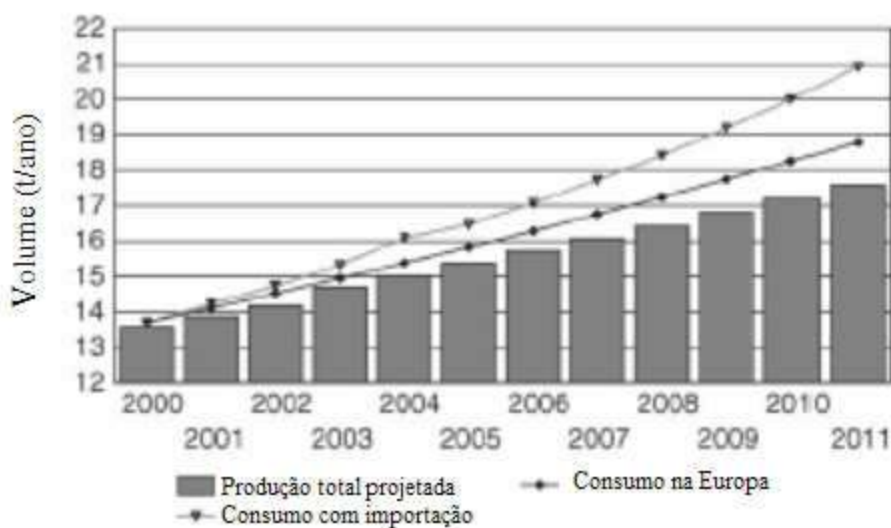


Figura 5.4. Abertura de propileno desenvolvidas na Europa.

Fonte: CHEN, et al, 2005

O craqueamento a vapor não pode atender essa necessidade devido à baixa relação de propileno/ etileno dessas unidades. Mesmo se as fontes alternativas de

propileno estão incluídas, como estão na Figura 5.5, a abertura do propileno irá desenvolver.

A capacidade da tecnologia MTO de variar a relação de propileno/ etileno sobre em uma larga escala, como discutido anteriormente, é conseqüentemente uma outra vantagem de uma planta de MTO localizada na Europa. As relações de propileno/ etileno acima de 2.1 podem ser obtidas em uma unidade de MTO integrada com uma unidade de craqueamento de olefina.

Finalmente, como as emissões de CO<sub>2</sub> se transformam cada vez mais em uma questão na Europa, as baixas emissões de CO<sub>2</sub> de uma planta de MTO adicionam atratividade a essa tecnologia, embora a produção do olefina não seja incluída ainda na quota de regulamento europeu. Hoje, o valor da quota de CO<sub>2</sub> é de aproximadamente 15/t. Comparando o craqueamento da nafta, uma unidade de MTO emite aproximadamente 1t do CO<sub>2</sub> menos por tonelada de olefinas leves produzidas (a maioria do CO<sub>2</sub> na cadeia de GTO está ligado à produção de metanol). O potencial benefício do CO<sub>2</sub> poderia conseqüentemente se tornar bastante significativo. Além disso, isto poderia também desenvolver um interesse em substituir fornos de craqueamento de nafta existentes por unidades de MTO, enquanto mantendo ou ligeiramente modificando a seção de recuperação *downstream* do produto.

#### 5.4. Análise de Sensibilidade

A avaliação econômica do processo de obtenção de olefinas leves a partir do gás natural será realizada através de um estudo de sensibilidade.

A elasticidade é uma medida da sensibilidade do fluxo de caixa em relação às suas variáveis. Pode ser entendida como a razão entre as **variações relativas do valor presente líquido** (ou da taxa interna de retorno) e as **variações relativas da variável** em estudo. Os valores da elasticidade são adimensionais e permitem comparar facilmente a influência de cada variável sobre o fluxo de caixa do projeto.

A elasticidade do valor presente líquido (VPL) em relação a uma variável  $x$  é definida através da equação 1.

$$E_{VPL,X} = \frac{dVPL/VPL}{dX/X} = \frac{dVPL}{dX} \times \frac{X}{VPL} \quad (\text{eq. 1})$$

É importante notar que a elasticidade pode ser negativa. Nesse caso, o sinal indica apenas que a variável e o valor presente líquido do projeto variam em sentidos opostos (por exemplo, valor presente líquido e preço da matéria prima ou custos em geral). A importância da variável será avaliada então pelo módulo da elasticidade.

#### 5.4.1. MTO x preço do petróleo

O cálculo da elasticidade do ROI de uma planta MTO em relação ao preço de petróleo é dada pela equação 2.

$$E_{ROI,preço} = \frac{\Delta ROI}{\Delta(\text{preço do petróleo})} \quad (\text{eq. 2})$$

Admitindo o preço atual do petróleo em torno de \$60/ BBL e considerando um aumento em até 10% no preço do petróleo, calculou-se a variação do ROI através da figura 5.3. para os respectivos preços de metanol admitidos por Chen. Esses dados estão disponíveis na tabela 5.1.

Tabela 5.1. Sensibilidade do ROI de uma planta MTO em função do preço do petróleo (\$60/t).

Plantas	ROI a 60\$/BBL	ROI a 66\$/BBL	ΔROI	Aumento de ROI (%)	Sensibilidade
MTO a \$75/t	124,42	140,05	15,63	12,56	1,26
MTO a \$85/t	116,83	131,95	15,13	12,95	1,29
MTO a \$100/t	108,90	124,05	15,16	13,92	1,39
MTO a \$120/t	99,62	114,91	15,29	15,35	1,53

Fonte: Elaboração própria;

De acordo com os preços de metanol admitidos por Chen, observa-se que a sensibilidade do ROI em relação ao preço do petróleo, sofrendo um aumento de 10% no preço de petróleo, não é significativa. Ou seja, o processo MTO não depende diretamente do preço do petróleo devido a pequena variação de sensibilidade com a variação dos preços de metanol observadas na tabela 5.1. Com isso, conclui-se que a

pequena variação em relação aos valores obtidos para a sensibilidade, o processo MTO não é afetado com o preço do petróleo.

#### 5.4.2. MTO x preço de metanol

O preço do metanol é um fator importante para determinação da viabilidade econômica do processo MTO. De acordo com a figura 5.5, observa-se que com o aumento do preço de metanol, maior será a sensibilidade.

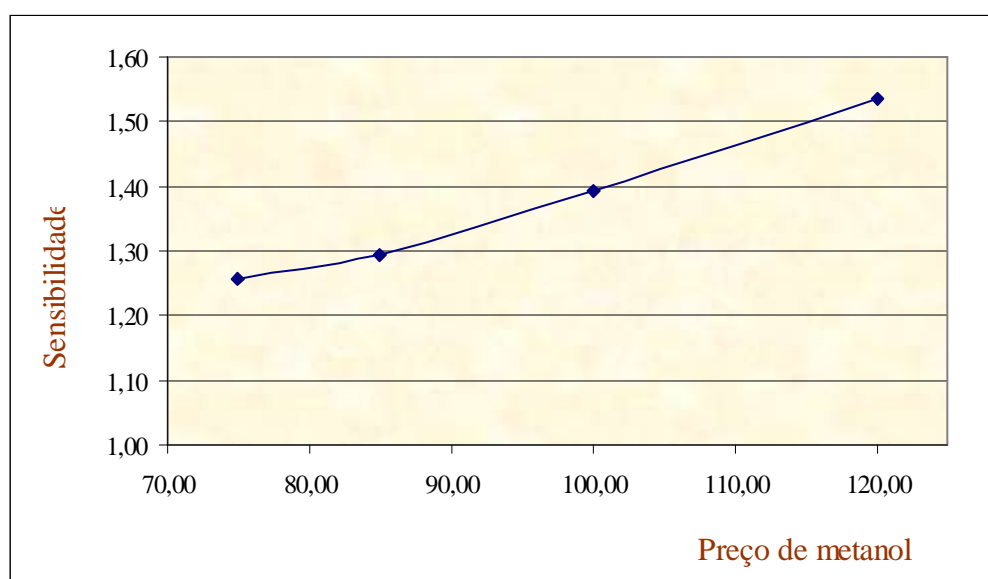


Figura 5.5. Produção de olefinas leves com a representação do preço de metanol em relação à sensibilidade obtida considerando um aumento de 10% no preço de petróleo.

Fonte: Elaboração própria.

Considerando esses preços de metanol, o processo teria um sucesso econômico. Porém, com a elevação excessiva no preço do metanol, esse não é o cenário atual. Com o grande aumento da demanda mundial de metanol, o preço alcançou um valor de \$516/tonelada em março de 2007, de acordo com a Methanex.

De acordo com Lerner (2006), o preço atual de metanol está sofrendo um colapso como aconteceu em 1995. Com as novas megaplantas de metanol esse problema será resolvido e acredita-se que os preços de metanol serão diminuídos. Cada mega-planta de metanol representa 4-5% da demanda global.

Historicamente, o metanol tem sido principalmente vendido como matéria-prima para a indústria petroquímica. Mas agora tem valor como fonte de energia. Com o aumento dos preços de petróleo, o valor de energia equivalente para o metanol é consideravelmente elevada em relação à média de preço do metanol. Se elevados preços de energia prevalecerem no futuro, então haverá um grande potencial no mercado de metanol.

A tabela 5.2 apresenta um acompanhamento histórico do metanol ao longo dos anos com previsão de 2006 a 2009. A tendência observada para o preço de metanol é que com o passar dos anos, esse valor tenderá a diminuir, o que tornará o processo MTO mais atrativo.

Tabela 5.2. Suprimento e demanda global de metanol em toneladas/ ano.

<b>Ano</b>	<b>Produção total</b>	<b>Demanda total</b>	<b>Capacidade total</b>	<b>Preço de metanol em \$/t</b>
2000	31.841	30.786	38.006	166
2001	30.798	31.083	38.113	178
2002	31.072	31.801	38.588	160
2003	31.864	32.223	29.802	224
2004	33.638	33.617	41.740	237
2005	35.900	33.900	45.000	254
2006 (p)	36.977	36.977	44.962	284
2007 (p)	38.086	38.086	47.440	268
2008 (p)	39.226	39.229	49.130	244
2009 (p)	40.406	40.406	52.080	200

(p) previsão realizada em 2006.

Fonte: Lerner, 2006.

### 5.4.3. MTO x preço de gás natural

A figura 5.6 sugere a importância da possibilidade em obter olefinas através do metano comparando os preços dos produtos, como metano, metanol, propileno, etileno e entre outros. Todo lucro é obtido quando partimos de matérias-primas mais baratas produzindo mercadorias com preços mais elevados. Isso pode ser observado na figura, onde nossa fonte de obtenção de olefinas seria o metano com menor valor em tonelada e olefinas com valor muito mais elevado.

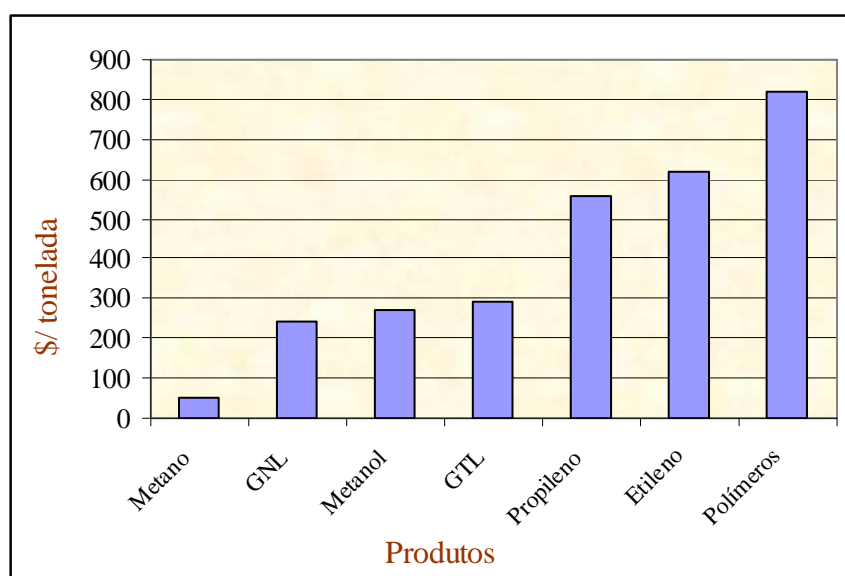


Figura 5.6. Comparação de produtos com o preço do metano. Baseado em \$0,75/mBtu de metano e preços dos produtos de 2003.

Fonte: Baker, 2004.

### 5.5. Comparação dos processos MTO desenvolvidos pela UOP, ExxonMobil e Lurgi

A figura 5.7 ilustra uma comparação dos custos de produção do processo MTO relacionando três diferentes companhias, no caso Lurgi, UOP e ExxonMobil. O maior custo de produção das três empresas está inserido no processo de síntese de metanol. No entanto, todas apresentam economias similares.

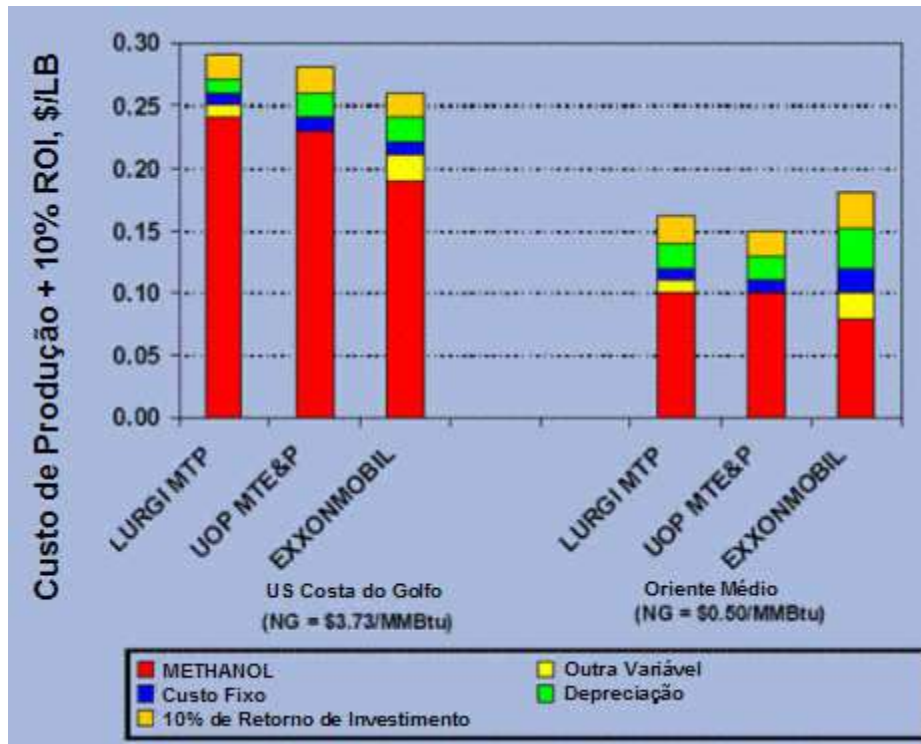


Figura 5.7. Tecnologias emergentes possuem economias similares.

Fonte: Burke, 2001

## 5.7. Conclusão do capítulo

Este capítulo apresentou a avaliação econômica do processo MTO tendo como base o estudo desenvolvido por Chen et al (2005) e finalizando com uma comparação dos três principais processos MTO existentes que são desenvolvidos pela Lurgi, UOP e ExxonMobil para posterior conclusão do projeto que será abordado no capítulo seguinte.

# Capítulo 6

## 6. Conclusão

A conclusão deste projeto está baseada no sucesso do processo MTO, ou seja, este processo fornece uma rota economicamente atrativa para converter matérias-primas com vantagem de custo como o gás natural em produtos de alto valor como etileno e propileno dependendo de uma série de fatores envolvidos assim como:

- \* A produção de mega escala de metanol em quantidades elevadas que atendam às exigências de mercado a um custo baixo. As avaliações econômicas dos processos MTO são altamente dependentes do custo de produção de metanol, que de um modo depende do preço do gás natural e da facilidade da escala de metanol.
- \* O progresso técnico da mega escala de produção de metanol em relação à operação (tipo de equipamentos, vida do catalisador, entre outros fatores).
- \* O fornecimento de metanol a um preço acessível que atenda ao mercado dependerá do custo de gás natural.
- \* Segurança e confiabilidade no fornecimento de gás natural. Segurança e confiabilidade no transporte de metanol para o local de produção de olefinas.
- \* Os problemas e/ ou desafios técnicos na conversão de metanol em olefinas devem ser solucionados pelas empresas que desenvolveram tais processos como descrito neste projeto que foram a UOP e ExxonMobil.
- \* A competitividade do metanol com os demais usos como geração de energia, como combustível e como fonte de matéria-prima para indústrias petroquímicas assim como produção de gasolina, hidrogênio e DME que podem afetar no preço do fornecimento de metanol.



\* O processo GTO/ MTO oferece uma fonte competitiva de olefinas leves utilizando uma nova tecnologia com pequena sensibilidade em relação ao preço do petróleo. O processo MTO compete com o preço da nafta.

\* O processo MTO é bastante flexível na determinação de razões de propileno/ etileno e pode sustentar a crescente demanda de propileno sem alcançar a capacidade de etileno em excesso e as baixas emissões de CO<sub>2</sub> de uma planta MTO também acrescentam atratividade à essa tecnologia.

\* As sínteses de metanol para olefinas são consideradas processos que estão sendo estudados por vários autores da indústria. Ainda é cedo para avaliar o potencial desse processo. Desafios tecnológicos, econômicos, marketing e ambiental estão, em toda parte, relacionados na conversão química do gás. Por exemplo, as emissões do CO<sub>2</sub> e a necessidade da eficiência de energia precisam ser avaliados cuidadosamente para cada processo da conversão.



BURKE, B. F. **Emerging Technologies to develop stranded gas.** Vice presidente, Energy and Refining. Chem Systems Inc. White Plains, NY. NPRA (National Petrochemical & Refiners Association). In: 2001 Annual Meeting. New Orleans, L.A, 2001.

CHEN, J. Q., BOZZANO, A. GLOVER, et al. **Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process.** Catalysis Today, v. 106. ps. 103-107. Agosto, 2005.

COTIA, M. L., SOUZA, J. M., OKAMATO, M., SOLUTION, S. **Avaliação do Retorno sobre Investimento em Projetos de Implementação de Sistema ERP.**

Disponível em <http://cronos.cos.ufrj.br/publicacoes/reltec/es65704.pdf>

Acessado em 27/02/2007.

CUNNINGHAM, R. GTO: a breakthrough in the petrochemical industry. It also promises expanded markets for the world's remote gas supplies. **The Lamp**, ExxonMobil, v.30, n.3, 2004

Disponível em:

[http://www.exxonmobil.com/Corporate/Newsroom/Publications/TheLamp\\_3\\_2005/story4.asp](http://www.exxonmobil.com/Corporate/Newsroom/Publications/TheLamp_3_2005/story4.asp)

Acessado em: 30/05/2005.

D'AURIA, J. H. **The role of Innovation in Improving Petrochemical Profitability.** UOP LLC. In: 7<sup>th</sup> International Petrochemical Technology. Conference & Exhibition. Atenas, 2005.

EASTLAND, P. **Methanol – Utility of the future?** Davy Process Technology (Londres, Inglaterra). In: World Methanol Conference. Phoenix, USA, 2001.

EUROCHEM TECHNOLOGIES. **Eurochem Technologies Natural Gas-to Petrochemical Complex, Nigéria.**

Disponível em: <http://www.chemicals-technology.com/projects/eurochem/>

Acessado em: 05/02/2007.

EXXONMOBIL. **Taking on the Toughest Energy Challenges with Technology.** Technology Webcast, 2004.

Disponível: [www2.exxonmobil.com/corporate/files/corporate/Technology\\_Webcast.pdf](http://www2.exxonmobil.com/corporate/files/corporate/Technology_Webcast.pdf)

FJELLVAG, H. **Overview of Norwegian Research on Materials Technology for Energy Applications.** University of Oslo. In: Science and Technology Seminars in Tokyo, 2001.

FLEISCH, Dr. T., SILLS, Dr. R. **Feedstocks of the future: The case for Syngas.** BP America. In: Innovation Day. Filadélfia, 2005.

HOUDEK, J. M., ANDERSEN, J. **“on-purpose” propylene – Technology developments.** UOP LC. In: ARTC 8<sup>th</sup> annual meeting. 29-april- 2005. Kuala Lumpur

GAMLIN, T. **Gas Monetization Options.** Davy Process Technology.

Artigo técnico disponível: <http://www.davyprotech.com/default.aspx?cid=344>.

Acessado em 02/02/2007.

KIOES, S.; LIEBNER, W. **Methane – the Promising Career of a Humble Molecule.** Journal of Natural Gas Chemistry. V. 13; ps 71-78, 2004.

LERNER, I. **Methanol’s big squeeze.** Markets commodities. ICIS Chemical Business Americas. V. 270,9; ps. 30-31, 2006.

MARTINS, M. P. **Setor de gás natural no Brasil.** Seminário internacional de Reestruturação do setor de energia elétrica e gás natural. Rio de Janeiro, 2006.

METHANEX. Methanex methanol price sheet.

Disponível em: [www.methanex.com/products/methanolprice.html](http://www.methanex.com/products/methanolprice.html)

Postado em 26/02/2007.

Portal Brasileiro de Informação Científica. Disponível: [www.periodicos.capes.gov.br](http://www.periodicos.capes.gov.br)

PRÉEL, X. **Gas conversion: Opportunities & Challenges from an E&P perspective.**

TotalFinaElf, France.

**PUJADO, P. R. MTO Assessing the economic benefits of a joint MTO/GTL project.**

UOP LLC USA. In: Annual World GTL, Summit. London, 2003.

Disponível: <http://www.uop.com/lightolefins/5033.html>

<http://www.uop.com/lightolefins/5010.html>

**RODRIGUEZ, R. C. Comparação Técnico-Econômica das alternativas tecnológicas para processos GTL.** Projeto Final de Curso. Escola de Química/ UFRJ. Outubro, 2006.

**SCHUCK, H. L. Alianças Estratégicas para o suprimento de matérias-primas na Indústria Petroquímica de Primeira Geração no Brasil.** Dissertação de Mestrado Escola de Administração/ Programa de Pós-Graduação em Administração/ UFRGS, 2002.

**SOUZA, B. F. Scale-up das Unidades de Geração de Gás de Síntese para Tecnologias Gas to liquids - GTL.** Projeto Final de Curso. Escola de Química/ UFRJ. Março, 2005.

**SPITZ, P. H. The Chemical Industry at the Millenium: Maturity, Restructuring, and Globalization.** USA, New York: Hamilton Printing Company, 2003.

**SUTTON, M.; SCARLETT, C. Challenges in the Era of “Super-Mega” Methanol Plant.** Davy Process Technology Limited.

Artigo técnico disponível: <http://www.davyprotech.com/pdfs/wmc03.pdf>

Acessado em outubro de 2006.

**UOP/HYDRO MTO Process. Methanol to Olefins Conversion, Process Technology and Equipment.** UOP LLC, 2004.

Disponível em: [www.uop.com/objects/26%20MTO%20process.pdf](http://www.uop.com/objects/26%20MTO%20process.pdf)

Acessado em 15/05/2005.

UOP LLC and Total Petrochemicals to integrate Methanol-to-Olefins and Olefin Cracking Process. UOP LLC. News Release

VORA, B.V., MARKER, P.T., BARGER, et al. **Economic route for natural gas conversion to ethylene and propylene.** Natural Gas Conversion IV. Studies in Surface Science and Catalysis. V. 107. ps. 87-98,1997.

ZAMAN, Jasimuz. **Oxidative processes in natural gas conversion.** Fuel Processing Technology. v. 58, ps 61-81, 1999.

ZHONGMIN, L., SUN, C., WANG, et al. **New progress in R&D of lower olefin synthesis.** Fuel Processing Technology. v. 62. ps. 161-172, 2000.