

Projeto Final



Separação do *Syncrude* Para Obtenção de Diesel na Tecnologia GTL

Ana Paula Palhares Simoncelli

Leonardo Vieira Teixeira

Mylene Marques Fernandes

Orientador:

Prof^a Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Fevereiro de 2012

SEPARAÇÃO DO *SYNCRUDE* PARA OBTENÇÃO DE DIESEL NA TECNOLOGIA GTL

Ana Paula Palhares Simoncelli

Leonardo Vieira Teixeira

Mylene Marques Fernandes

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Andressa Nakao, M.Sc.

Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

Raquel Massad Cavalcante, M.Sc.

Orientado por:

Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2012

Simoncelli, Ana Paula Palhares. Teixeira, Leonardo Vieira. Fernandes, Mylene Marques.

Separação do *Syncrude* Para Obtenção de Diesel na Tecnologia GTL/ Ana Paula Palhares Simoncelli; Leonardo Vieira Teixeira; Mylene Marques Fernandes. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ,2012. xvi, 89 p.

Orientador: Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

1. Palavra chave. 2. GTL. 3. Destilação. 4. Projeto. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva. I. D.Sc.

Dedicatória

Dedicamos este trabalho a nossa família e aos nossos amigos que sempre estiveram ao nosso lado.

Citação

“A amizade desenvolve a felicidade e reduz o sofrimento, duplicando a nossa alegria e dividindo a nossa dor.”

Joseph Addison

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Deus pelas oportunidades e vitórias concebidas.

A nossa família que nos amou e nos apoiou em todo o percurso de nossas vidas.

Aos amigos que compartilharam alguns dos nossos momentos mais importantes, com companheirismo e amor.

A professora e orientadora Sílvia Maria pelos ensinamentos, pelo suporte e pela paciência tanto nas aulas como na realização do projeto final.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro e todos os seus colaboradores, que nos permitiram uma formação sólida, além de momentos inesquecíveis e maravilhosos.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

SEPARAÇÃO DO SYNCRUDE PARA OBTENÇÃO DE DIESEL NA TECNOLOGIA GTL

Ana Paula Palhares Simoncelli

Leonardo Vieira Teixeira

Mylene Marques Fernandes

Fevereiro, 2012

Orientador: Prof^a. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

A tecnologia *Gas-To-Liquid* (GTL) envolve a transformação química do gás natural em combustíveis líquidos sintéticos e limpos. O diesel produzido é isento de enxofre e aromáticos, o que atende aos principais desafios da indústria de refino, como a regulamentação ambiental cada vez mais exigente e a necessidade de menor dependência dos combustíveis fósseis. No presente trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica dos processos envolvidos pela tecnologia GTL e foi proposto o estudo dos sistemas de separação para o produto oriundo da síntese de Fischer-Tropsch, chamado de *syncrude*. As configurações estudadas envolvem a separação do *syncrude* em suas frações básicas (leves, nafta, querosene, diesel e resíduo) através de uma coluna de destilação, analisadas em dois *layouts* diferentes. O *Layout* II difere do *Layout* I pela presença de vasos de pressão (*flash*) na corrente de entrada da coluna, com o objetivo de retirar frações mais pesadas.

O simulador *UniSim* foi empregado para análise dos sistemas em estudo. Os parâmetros pertinentes à avaliação econômica foram as dimensões principais da coluna (diâmetro e altura), as cargas térmicas (condensador e refeedor), o custo de utilidades e o custo fixo total. Já os parâmetros variados, para ambos os *layouts*, foram a razão de refluxo externa e a fração vaporizada. Além da análise econômica, foram desenvolvidas considerações qualitativas, como a recuperação do diesel, que possibilitaram, por fim, propor a melhor configuração estudada.

ÍNDICE

Capítulo I - Introdução	1
I.1 - Motivação para o Estudo e Escolha do Diesel	1
I.2 - Objetivo do Estudo	1
I.3 - Estrutura do Projeto	2
Capítulo II - Revisão Bibliográfica	3
II.1 - A tecnologia XTL	3
II.2 - Histórico da Tecnologia XTL	4
II.3 - Vantagens da Tecnologia GTL	5
II.3.1 - Logística	5
II.3.2 - Questões Ambientais	6
II.3.3 - Questões Econômicas	8
II.4 - Desvantagens da Tecnologia GTL	9
II.5 - Plantas GTL no mundo e suas respectivas situações	10
II.6 - Processo GTL	11
II.6.1 - Processamento do Gás Natural	12
II.6.2 - Reação de Fischer-Tropsch	14
II.6.3 - Recuperação de Produtos	19
II.7 - Processos de separação	19
II.7.1 - Destilação atmosférica	19
II.7.2 - Internos de Colunas: Dispositivos para Transferência de Massa	21
II.7.3 - Caracterização da carga	24
II.7.4 - Pontos de corte e frações	26
Capítulo III - Processo GTL	27
III. 1 - Descrição do Processo	27

III.1.1 - Reforma Autotérmica (ATR) (HALSTEAD, K., 2006, e DYBKJAER, I., 2006)	28
III.1.2 - Síntese de Fischer-Tropsch	28
III.2 - Definição da Carga: Distribuição de Cadeias na Reação de FT	30
III.2.1 - Distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF)	30
III.2.2 - Distribuições Não-ASF	33
III.2.3 - Caracterização das Frações	35
Capítulo IV - Metodologias de Simulação e Avaliação Econômica	37
IV.1 - Introdução	37
IV.2 - Análise Econômica	37
IV.2.1 - Coluna de Destilação, Condensador e Refervedor	37
IV.2.2 - Vaso de Pressão (Flash)	38
IV.2.3 - Utilidades: Vapor e Água de Resfriamento	39
IV.3 - Obtenção das Dimensões da Coluna a partir do UniSim: “Tray Sizing Utility”	40
IV.3.1 - Descrição	40
IV.4 - Simulação	40
IV.4.1 - Unidades de Separação	40
IV.4.2 - Vazão da Carga	43
IV.4.3 - Composição da Carga	43
IV.4.4 - Curva PEV	44
IV.4.5 - Definição dos Pseudo-Componentes	45
IV.4.6 - Especificação da Coluna de Destilação	47
IV.4.7 - Variáveis de Projeto	52
Capítulo V - Avaliação de Resultados	54
V.1 - Introdução	54
V.2 - Resultados	54

V.2.1 - <i>Layout</i> I	54
V.2.2 - <i>Layout</i> II	56
V.3 - Razão de Refluxo	57
V.3.1 - <i>Layout</i> I	57
V.3.2 - <i>Layout</i> II	60
V.4 - Influência da Fração Vaporizada (β)	63
V.4.1 - <i>Layout</i> I	63
V.4.2 - <i>Layout</i> II	66
V.5 - Comparação entre <i>Layouts</i>	69
V.6 - Configurações Ótimas	72
V.6.1 - Custos e Recuperação de Diesel	72
V.6.2 - Propriedades dos Produtos	75
Capítulo VI - Conclusões	77
VI.1 - Tecnologia GTL na Produção de Diesel	77
VI.2 - Resultados do Projeto	77
Capítulo VII - Bibliografia	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II-1 - Esquema do Processo XTL.....	3
Figura II-2 - Comparação de combustíveis	7
Figura II-3 – Sumário de Custos em Plantas de GTL	10
Figura II-4 - Diagrama Esquemático de uma Planta Produtora por GTL	12
Figura II-5 - Reator de Leito Fluidizado (FBR)	16
Figura II-6 - Reator Multitubular de Leito Fixo (MTFBR).....	16
Figura II-7 - Reator de Lama (SBCR).....	17
Figura II-8 - Esquema de uma Coluna de Destilação Atmosférica.....	21
Figura II-9 - Pratos <i>RippleTrays</i>	22
Figura II-10 - Exemplo de um prato perfurado com <i>downcomers</i>	22
Figura II-11 - Pratos com borbulhadores	23
Figura II-12 - Recheio Estruturado	23
Figura III-1 - Fluxograma do Processo GTL	27
Figura III-2 - Distribuição de Produtos em Função da Probabilidade de Crescimento da Cadeia (α), Calculado pela Equação do Modelo ASF	31
Figura III-3 - Relação entre Diesel e α	32
Figura III-4 - Representação de Distribuição ASF e seus Desvios	33
Figura III-5 –Distribuição Experimental para Síntese de FT.....	34
Figura III-6 –Distribuição Corrigida para Síntese de FT	35
Figura IV-1 – Disposição dos Equipamentos no <i>Layout I</i>	41
Figura IV-2 - Disposição dos Equipamentos no <i>Layout II</i>	42
Figura IV-3 - Curva PEV à 1atm.....	45
Figura IV-4 – Distribuição de Cortes do Syncrude (Temp. de Ebulição (°C) x Fração Mássica)	47
Figura IV-5 - Condições de Operação da Coluna de Destilação do <i>Layout I</i>	50

Figura IV-6 - Condições de Operação da Coluna de Destilação do <i>Layout II</i>	52
Figura V-1 - Perfil de Temperatura da Coluna de Destilação do <i>Layout I</i>	55
Figura V-2 - Perfil de Temperatura da Coluna de Destilação do <i>Layout II</i>	56
Figura V-3 – Influência da Razão de Refluxo Externa no Diâmetro da Coluna (<i>Layout I</i>) ...	57
Figura V-4 – Influência da Razão de Refluxo Externa nas Cargas do Condensador e do Refervedor (<i>Layout I</i>)	58
Figura V-5 – Influência da Razão de Refluxo Externa no Custo de Utilidades (<i>Layout I</i>)	59
Figura V-6 – Influência da Razão de Refluxo Externa no Custo Fixo Total (<i>Layout I</i>)	60
Figura V-7 – Influência da Razão de Refluxo Externa e Diâmetro da Coluna (<i>Layout II</i>)	61
Figura V-8 – Influência da Razão de Refluxo Externa e Cargas do Condensador e Refervedor (<i>Layout II</i>)	61
Figura V-9 – Influência da Razão de Refluxo Externa e Custo de Utilidades (<i>Layout II</i>)	62
Figura V-10 – Influência da Razão de Refluxo Externa e Custo Fixo Total (<i>Layout II</i>)	63
Figura V-11 – Influência da Fração Vaporizada (β) no Diâmetro da Coluna (<i>Layout I</i>)	64
Figura V-12 - Influência da Fração Vaporizada (β) e Cargas do Condensador e Refervedor (<i>Layout I</i>)	64
Figura V-13 - Influência da Fração Vaporizada (β) e Custo de Utilidades (<i>Layout I</i>)	65
Figura V-14 - Influência da Fração Vaporizada (β) e Custo Fixo Total (<i>Layout I</i>)	66
Figura V-15 - Influência da Fração Vaporizada (β) e Diâmetro da Coluna (<i>Layout II</i>)	67
Figura V-16 - Influência da Fração Vaporizada e Cargas do Condensador e Refervedor (<i>Layout II</i>)	67
Figura V-17 - Influência da Fração Vaporizada (β) e Custo de Utilidades (<i>Layout II</i>)	68
Figura V-18–Influência da Fração Vaporizada (β) e Custo Fixo Total (<i>Layout II</i>)	69
Figura V-19 – Configurações de Menor Custo de Capital	70
Figura V-20 - Configurações de Menor Custo de Operação	71
Figura V-21 – Análise Global de Custo Fixo Total (<i>Layout I</i>)	72
Figura V-22 – Análise Global de Custo Fixo Total (<i>Layout II</i>)	73

Figura V-23 – Configurações mais Econômicas para o <i>Layout I</i>	73
Figura V-24 - Configurações mais Econômicas para o <i>Layout II</i>	74
Figura V-25 – Propriedades do Diesel das Configurações mais Econômicas (<i>Layout I</i>).....	75
Figura V-26 – Propriedades do Diesel das Configurações mais Econômicas (<i>Layout II</i>)	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II-1 –Projetos Industriais em Operação	11
Tabela II-2 - Resumo Comparativo das Principais Tecnologias para Produção de Gás de Síntese	13
Tabela II-3 - Performance de Tecnologias de Syngas	14
Tabela II-4 - Aplicação de Tecnologias Fischer-Tropsch	15
Tabela II-5 - Faixas de temperatura de ebulição para as frações conforme ASTM D86	26
Tabela III-1 - Distribuições de Produtos no Processo SPD	29
Tabela III-2 - Características do Processo FT SPD	30
Tabela III-3 - Composição dos Produtos da Síntese de Fischer-Tropsch	36
Tabela IV-1 - Fator de Correção para a Pressão de Projeto	38
Tabela IV-2 - Fator de Correção para o Material do Casco da Coluna	38
Tabela IV-3 – Parâmetros de Estimativa de Custos para Vaso de Pressão	39
Tabela IV-4 - Fatores para o Cálculo de Custo de Utilidades	39
Tabela IV-5 – Composição do Syncrude	44
Tabela IV-6 – Distribuição Molar de Pseudo-componentes	46
Tabela IV-7 - Distribuição de Cortes	46
Tabela IV-8 – Parâmetros Fornecidos e Obtidos no <i>Shortcut Design</i>	48
Tabela IV-9 – Operação de Coluna de Separação	48
Tabela IV-10 – Resultados do <i>ShortCut Distillation</i> para o <i>Layout I</i>	49
Tabela IV-11 – Condições de Operação da Coluna de Destilação do <i>Layout I</i>	50
Tabela IV-12 – Resultados do <i>Shortcut Distillation</i> para o <i>Layout II</i>	51
Tabela IV-13 – Condições de Operação da Coluna de Destilação do <i>Layout II</i>	52
Tabela IV-14 – Valores das Variáveis de Projeto	53
Tabela V-1 – Parâmetros Obtidos da Simulação do Caso-Base (<i>Layout I</i>)	55
Tabela V-2 - Propriedades Físico-Químicas do Diesel	56

Glossário

ASF	Anderson-Schulz-Flory
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	AutothermalReforming
BTL	Biomass-to-Liquid
CTL	Coal-to-Liquid
FBR	FluidizedBedReactor
FT	Fischer-Tropsch
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GN	Gás Natural
GTL	Gas-to-Liquid
HC	Hidrocarbonetos
HCC	Hidrocraqueamento
HDS	Hidrodessulfurização
HIDW	Hidroisomerização
HTFT	High Temperature Fischer-Tropsch
LNG	Liquified Natural Gas
LTFT	LowTemperature Fischer-Tropsch
MTFBR	MultitubularFixedBedReactor
NBP	Normal Boiling Point
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro
PFE	Ponto Final de Ebulição
PIE	Ponto Inicial de Ebulição

POX	PartialOxidation
SBCR	Slurry Bubble Column Reactor
SMR	SteamMethaneReforming
SPD	SlurryPhaseDistillate

Capítulo I - Introdução

I.1 - Motivação para o Estudo e Escolha do Diesel

A tecnologia GTL (*Gas-to-Liquid*), apesar de ter tido suas bases tecnológicas iniciadas na década de 1920 e constituir uma das principais alternativas nos dias atuais à prospecção de petróleo para obtenção de combustíveis líquidos, ainda não demonstra destaque no cenário da indústria petroquímica mundial. Devido ao seu alto custo quando comparado ao refino de petróleo e dificuldades relacionados à tecnologia em si, poucos empreendimentos de larga-escala têm demonstrado êxito na produção desses combustíveis.

Apesar de tais limitações, a tecnologia GTL apresenta grandes vantagens, como a capacidade de gerar combustíveis de menor impacto ao meio ambiente e ter como matéria-prima principal o gás natural, recurso ainda subutilizado em muitos países. Além disso, a conversão de gás natural em produtos líquidos se mostra uma alternativa válida para contornar as dificuldades de transporte do gás, que deve ser transportado por gasodutos ou condensando (LNG).

No caso do Brasil especificamente, a consolidação dessa tecnologia poderia trazer vantagens, sobretudo, em relação à produção de diesel. A dependência de importações de diesel atingiu 175 mil barris/dia em 2011, 84% acima do valor referente a 2010. Embora o desenvolvimento da produção de biodiesel esteja em curso, essa também é uma alternativa incipiente (Petrobras firma acordo com Kuwait Petroleum para a compra de diesel, 2011).

Frente ao *déficit* brasileiro por diesel e à oportunidade de obtenção desse pela tecnologia GTL, o presente estudo será desenvolvido em torno da recuperação do diesel a partir do chamado *syncrude*. O *syncrude* é a mistura de hidrocarbonetos obtidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch, etapa do processo GTL capaz de gerar combustíveis líquidos sintéticos semelhantes ao petróleo bruto.

I.2 - Objetivo do Estudo

O objetivo do presente projeto é avaliar o processo produtivo de combustíveis líquidos através da tecnologia GTL e propor sistemas de separação para o chamado *syncrude*, mistura de hidrocarbonetos oriunda da síntese de Fischer-Tropsch, direcionando para a produção de diesel. A análise do sistema é realizada no simulador UniSim da Honeywell, indicando qual configuração se mostra mais vantajosa do ponto de vista econômico. Considerações

qualitativas também são desenvolvidas, analisando a recuperação de diesel e fatores que possam levar à escolha de um determinado sistema de separação.

I.3 - Estrutura do Projeto

O projeto, a partir desta seção, é estruturado em um total de seis capítulos.

No Capítulo II, é apresentada revisão bibliográfica a cerca da tecnologia GTL e de processos de separação. Em linhas gerais, constam nesse capítulo: Um histórico da tecnologia, suas vantagens e desvantagens, uma revisão de suas etapas e uma revisão relacionada aos equipamentos empregados em destilação.

No Capítulo III é descrito o fluxograma do processo, bem como a caracterização da carga (distribuição das cadeias) e das frações obtidas (pontos de corte).

No Capítulo IV, é introduzida a metodologia de simulação e de avaliação econômica, explicitando como os dados foram obtidos a partir do UniSim e quais foram as diretrizes de simulação utilizadas, tais como a definição da corrente de carga, especificação da coluna de destilação, diferentes *layouts* de separação e as variáveis que serão avaliadas no projeto.

No Capítulo V, são apresentadas as avaliações dos resultados, discutindo a influência das variáveis estudadas - razão de refluxo e fração vaporizada - para os casos simulados. Por fim, foi efetuada comparação entre os *layouts* propostos e as características referentes às configurações ótimas obtidas.

O Capítulo VI, por sua vez, apresenta as conclusões acerca do trabalho desenvolvido, tratando especialmente da competitividade da tecnologia GTL e de quais configurações para o sistema de separação de *syncrude* possuem maior potencial de implementação em escala industrial.

Capítulo II - Revisão Bibliográfica

II.1 - A tecnologia XTL

A tecnologia XTL consiste em processos que envolvem a transformação química do gás natural (gas-to-liquid, GLT), do carvão mineral (coal-to-liquid, CTL) ou de biomassa (biomass-to-liquid, BTL) em combustíveis líquidos e produtos especiais de elevada pureza e alto desempenho (FALABELLA, 2011).

A grande vantagem da tecnologia XTL é que os produtos formados são sintéticos e limpos. O diesel gerado não possui enxofre e nem aromáticos, substâncias altamente poluentes. Os lubrificantes se equivalem aos sintéticos de mais alto desempenho. Assim, essa tecnologia atinge os principais desafios da indústria do refino atual, como a regulamentação ambiental cada vez mais restritiva, a exigência de combustíveis mais limpos e as pressões para redução dos gases que causam o efeito estufa (FALABELLA, 2011).

O processo pode ser dividido em três etapas. A primeira é a geração de gás de síntese (Gaseificação ou Reforma), seguida da síntese de Fischer-Tropsch e, por fim, a etapa de hidrobeneficiamento, que pode ser realizada por hidrocraqueamento (HCC) ou por hidroisomerização (HIDW) (FALABELLA, 2011).

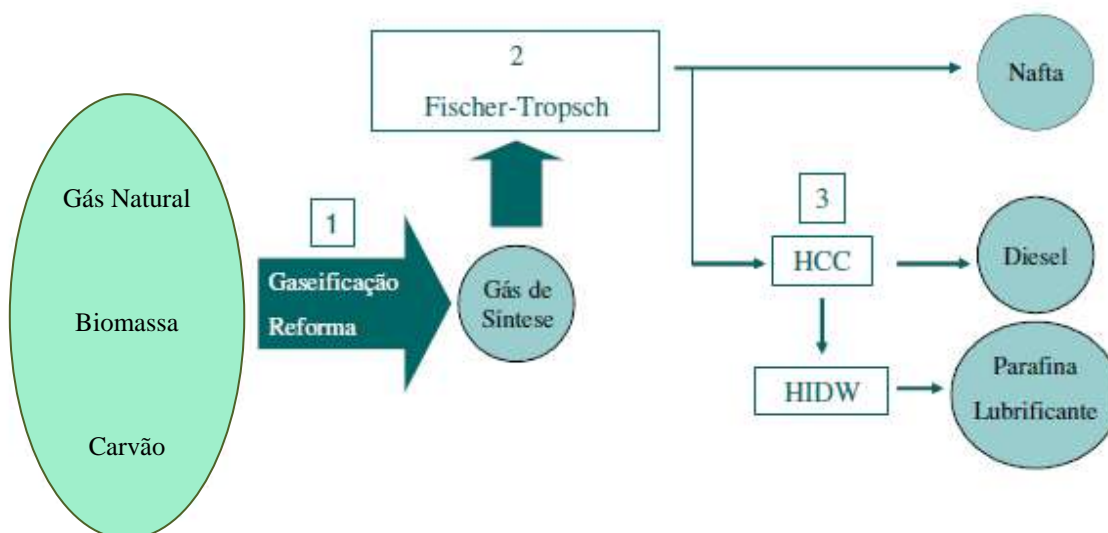


Figura II-1 - Esquema do Processo XTL

(COSTA, 2007)

II.2 - Histórico da Tecnologia XTL

A tecnologia XTL floresceu na Alemanha, que devido ao seu perfil geográfico, apresenta uma notável escassez de petróleo. Dessa forma, buscava-se uma alternativa à produção de combustíveis que não utilizasse o óleo bruto como principal insumo e, devido à sua disponibilidade, o carvão foi empregado.

Foram testados dois processos para a conversão de carvão para combustíveis líquidos. O primeiro consistia na liquefação direta, envolvendo uma hidrogenação completa do carvão para líquidos, que posteriormente seriam refinados. Em contra partida, a liquefação indireta envolvia a conversão do carvão por oxidação parcial na presença de vapor, resultando em gás de síntese, que posteriormente era purificado e sofria uma reação catalítica para formar os hidrocarbonetos líquidos (SAMUEL, 2003).

Os alemães empregaram a tecnologia CTL em escala industrial, produzindo 600.000ton/ano de combustíveis, alimentando, principalmente, os motores da máquina bélica nazista durante a 2ª Guerra Mundial.

A tecnologia GTL básica foi proposta em 1923 por dois cientistas alemães, Franz Fischer e Hans Tropsch, os quais descobriram a possibilidade da conversão catalítica de monóxido de carbono e hidrogênio, constituintes do gás de síntese, em produtos de cadeia longa. Nesse processo, foram obtidos hidrocarbonetos com cadeias carbônicas que variavam desde etano até parafinas sólidas. Em 1928, utilizando catalisadores de ferro-cobre a uma temperatura de 190°C e à pressão atmosférica, os pesquisadores obtiveram uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, como etano, propano e butano, e líquidos, como octano, nonano e isononano(CALLARI, 2007).

A partir da década de 50, os líderes do *apartheid* na África do Sul adaptaram os métodos a fim de obter combustível para transporte, como forma de sobreviver ao isolamento econômico. A África do Sul não possuía reservas relevantes de óleo cru que fossem capazes de suprir as demandas internas do país, mas detinha em seu território uma abundante reserva de carvão mineral.

Os Estados Unidos desenvolveram essa tecnologia também na década de 50. O potencial desse método de produção só foi reconhecido após os choques do petróleo dos anos 70, mas grande parte dos recursos destinados à pesquisa de combustíveis sintéticos foi retirada quando os preços do petróleo caíram.

Como a produção de combustíveis via tecnologia XTL dos anos 50 foi fomentada apenas em estratégias de segurança e garantia de abastecimento de combustíveis em situações de contingência, a tecnologia passou pelos períodos seguintes sob pouco avanço. Entretanto, já na década de 90, uma transformação radical no ambiente de aplicação dessa tecnologia abriu espaço para o retorno da utilização comercial da conversão química do gás natural para combustíveis líquidos convencionais. O aumento das reservas de gás que não são aproveitáveis com a utilização de tecnologias tradicionais de transporte (gasodutos e GN liquefeito), incertezas críticas que cercam grandes zonas produtoras do Oriente Médio, a persistente alta do preço do petróleo nos últimos anos, além da crescente demanda mundial por combustíveis menos poluentes em função da legislação ambiental, impulsionaram a renovação do interesse de empresas de petroquímicas por essa tecnologia. O resultado foi aumento dos investimentos na construção, ampliação e aperfeiçoamento de plantas de GTL pelo mundo.

Assim, o gás natural representa a introdução de um novo insumo para os processos de produção de combustíveis sintéticos, deixando em segundo plano o uso do carvão mineral. A evolução do conhecimento relacionado à síntese de FT como base para a tecnologia GTL se mostra, então, elemento fundamental para a presente fase de investimento e interesse em combustíveis sintéticos (COSTA, 2007).

II.3 - Vantagens da Tecnologia GTL

As vantagens da tecnologia GTL para a obtenção de hidrocarbonetos líquidos ou *syncrude* podem ser observadas em diferentes esferas, envolvendo fatores econômicos, estratégicos, de logística e ambientais.

II.3.1 - Logística

Uma das motivações para o estudo desta tecnologia é a substituição do LNG (*Liquefied Natural Gas*). A opção por GTL se dá quando as reservas e os mercados de GN são distantes uns dos outros e quando o volume das vendas e/ou a existência de barreiras geográficas tornam a opção pelo transporte duto-viário impraticável. O produto, quando transformado quimicamente, ocupa volume inferior do que em estado natural, o que o torna apto a transporte em navios adaptados à carga de derivados.

O custo de transporte de combustíveis sintéticos é muito menor do que o do gás natural. O transporte de gás natural exige meios específicos, como gasodutos, navios

metaneiros ou via LNG. A vantagem logística da tecnologia GTL consiste na utilização da infra-estrutura já existente para o transporte de petróleo e seus derivados, uma vez que seus produtos são muito similares aos obtidos a partir do refino (COSTA, 2007).

Nos países do Oriente Médio, por exemplo, existem grandes reservas de gás natural e um mercado muito pequeno para o consumo dessa matéria prima na forma gasosa. Além disso, esses países não apresentam infra-estrutura de gasodutos para o transporte do mesmo para outras localidades. Uma alternativa é transportar o gás natural na forma de LNG, porém, essa ainda oferece desafios aos países, pois envolve um grande custo de capital devido às temperaturas baixas que devem ser mantidas no armazenamento do LGN. Com isso, uma alternativa que vem ganhando espaço é a tecnologia GTL, que converte o gás natural em *syncrude*. Esse *syncrude* contém produtos que variam de gasolina até óleos lubrificantes (SHALCHI, 2006).

II.3.2 - Questões Ambientais

Atualmente, pressões da sociedade, incentivos e imposições dos organismos governamentais no uso de combustíveis mais limpos para a redução de danos ao meio ambiente se tornaram presentes. Portanto, fazer uso do gás natural para produzir um combustível mais limpo utilizando a tecnologia GTL é uma opção que deve ser levada em consideração. A produção de hidrocarbonetos sintéticos de alta qualidade, que podem ser usados diretamente como combustíveis ou misturados com derivados de petróleo de baixa qualidade, alia a questão ambiental às especificações de desempenho características desse tipo de produto.

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

Conforme ilustrado na Figura II-2, o diesel de XTL oferece, além desvantagens ambientais, eficiência energética no consumo veicular, colocando-se como opção preferencial na otimização dessas duas qualidades (COSTA, 2007).

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

>> Benefícios Ambientais >>

Figura II-2 - Comparação de combustíveis

(COSTA, 2007)

O produto GTL apresenta características altamente desejáveis, tanto em termos energéticos quanto ambientais, conforme mostram os resultados a seguir comprovados pelo *U.S. Department Of Energy*:

- Índice de Cetano¹ elevado: acima de 70, enquanto o diesel convencional está entre 48 e 50;
- Emissão de enxofre: <1ppm;
- Emissão de aromáticos: <1% em volume;
- Ponto de névoa: -10°C;
- Comparativo de emissões entre o diesel sintético e o diesel de refinaria:
 - 8% menos NOx, 38% menos HC e 46% menos CO
 - 30% menos particulados

Além disso, o GTL ajudará a eliminar a necessidade de queimar ou reinjetar gás natural nos poços, permitindo o desenvolvimento e a produção de campos de petróleo limitados pela incapacidade de lidar como gás associado e reduzir o negativo impacto ambiental da queima na boca-do-poço. Na verdade, as restrições à queima em campos de gás associado, através da aplicação de multas ou mesmo de uma carga tributária mais elevada, fizeram surgir uma grande oferta de gás a preços muito baixos. Surge, então, um nicho de mercado importante para projetos de GTL, visando o aproveitamento de reservas que têm custos atrativos (COSTA, 2007).

¹O índice de cetano indica o quão rápido o combustível entra em auto-ignição e quão uniformemente ele vai queimar. A maioria dos países requer um número mínimo de cetanos entre 45 a 50. Um número maior de cetanos representa uma temperatura de chama menor, promovendo uma redução na formação de óxidos de nitrogênio os quais contribuem para a *urbansmog* e ôzônio no nível do chão.

Por exemplo, o volume de gás natural queimado mundialmente é de 1,076 trilhões de m³/ano, equivalente a cerca de 295 milhões de m³/dia. Isso significa que diariamente queima-se através dos *flares*, o equivalente a 10 GASBOL (gasoduto Brasil-Bolívia cuja capacidade nominal de transporte é de 30,08 milhões de m³/dia) operando em sua capacidade máxima. Se fosse possível utilizar 100% do volume total queimado para a produção de GTL, cerca de 1,072 milhão de bl/dia de produtos Fischer-Tropsch seriam obtidos. Esse resultado já leva em consideração a energia despendida no processo de transformação química do gás natural para GTL, bem como considera as emissões de carbono dos processos inerentes à transformação (CALLARI, 2007).

Estendendo essa análise para o ponto de vista de qualidade do produto, a nafta obtida via tecnologia GTL é considerada excelente matéria prima para a indústria petroquímica, devido ao grande conteúdo de parafinas. O diesel, por sua vez, possui excelente características de escoamento a frio (PATEL, 2005).

II.3.3 - Questões Econômicas

O GTL temo potencial de converter uma significativa percentagem das reservas de gás mundiais. Quanto à questão de oportunidade de valorização de reservas e de investimentos estratégicos, o advento do GTL tem mudado a natureza regional da indústria de gás natural, possibilitando o desenvolvimento e a comercialização de reservas antes consideradas isoladas em função do saltos custos de transporte. Analistas colocam entre 50 e 80% o percentual das reservas de GN do mundo que podem ser classificadas como isoladas. Com a aplicação de métodos alternativos, elas poderão ser acessadas pelos mercados consumidores (COSTA, 2007).

No âmbito nacional, também existem diversas reservas de gás natural que ainda não estão com uma forma econômica estabelecida para monetizá-las. As reservas *offshore* de gás da Bacia de Campos e da Bacia de Santos, bem como as reservas de gás do Espírito Santo ainda estão entre esses casos. Agrega-se a esses volumes as reservas *onshore* de gás na bacia sedimentar do Rio Amazonas, ao norte do país, e também as reservas *offshore* espalhadas pelo litoral do nordeste. Para qualquer dessas situações, a implementação de projetos voltados para os produtos da tecnologia GTL seria um impulsionador da tecnologia no país, abrindo caminho para a geração de produtos ambientalmente limpos e para a monetização de campos de gás natural *offshore* (CALLARI, 2007).

Refinarias do futuro terão que processar resíduos cada vez mais pesados e produzir compostos mais puros. A tecnologia GTL pode ser uma alternativa ao investimento em plantas de hidrodessulfurização (HDS). A HDS reduz a concentração de enxofre nos combustíveis a até 50 ppm. Essas plantas, na verdade, custam bem menos que as de GTL, mas, em longo prazo, a diferença não será tão significativa. Estimativas do CENPES revelam que o custo de instalação de uma planta GTL, hoje na faixa de US\$ 25 mil/barril diário, pode cair para até US\$ 20 mil/barril diário com o domínio da tecnologia. "Seria o custo de uma refinaria de petróleo com uma unidade de hidrodessulfurização", resume o coordenador do projeto GTL, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar. Outra vantagem é que os níveis de redução de enxofre obtidos em uma HDS nunca atingem os alcançados em uma planta GTL, que podem ser virtualmente nulos (VIGLIANO, R, 2005).

II.4 - Desvantagens da Tecnologia GTL

Apesar de apresentar muitas vantagens, a tecnologia GTL ainda não é o caminho escolhido para a produção dos derivados do petróleo. Um dos fatores mais importantes que impedem a utilização da tecnologia é o seu custo, que ainda limita sua competitividade com refinarias tradicionais.

Um dos aspectos que podem ser ressaltados nesse âmbito é a obtenção do gás de síntese (*syngas*), o qual utiliza aproximadamente 2/3 da energia total utilizada no processo (SAMUEL, 2003). Os custos de capital e de operação dessa etapa do processo são elevados e acabam sendo responsáveis por inibir projetos para plantas de GTL. A Figura II-3, adaptada de Patel (2005), corrobora esses dados e mostra como se dá a divisão de investimento em uma dessas plantas.

Por essa razão, muitas empresas do setor estão buscando alternativas para reduzir esses custos através de aumentos de temperatura e pressão na obtenção de gás de síntese.

Um exemplo de como essa etapa influencia no custo total do processo são as rotas tecnológicas para a produção de *syngas*, que podem seguir duas linhas distintas: utilização de oxigênio ou ar. Na primeira, o custo de investimento aumenta consideravelmente, pois é necessária uma planta de oxigênio, no entanto, essa é capaz de produzir um *syngas* mais puro (LAPENA e SHARIF, 2004).

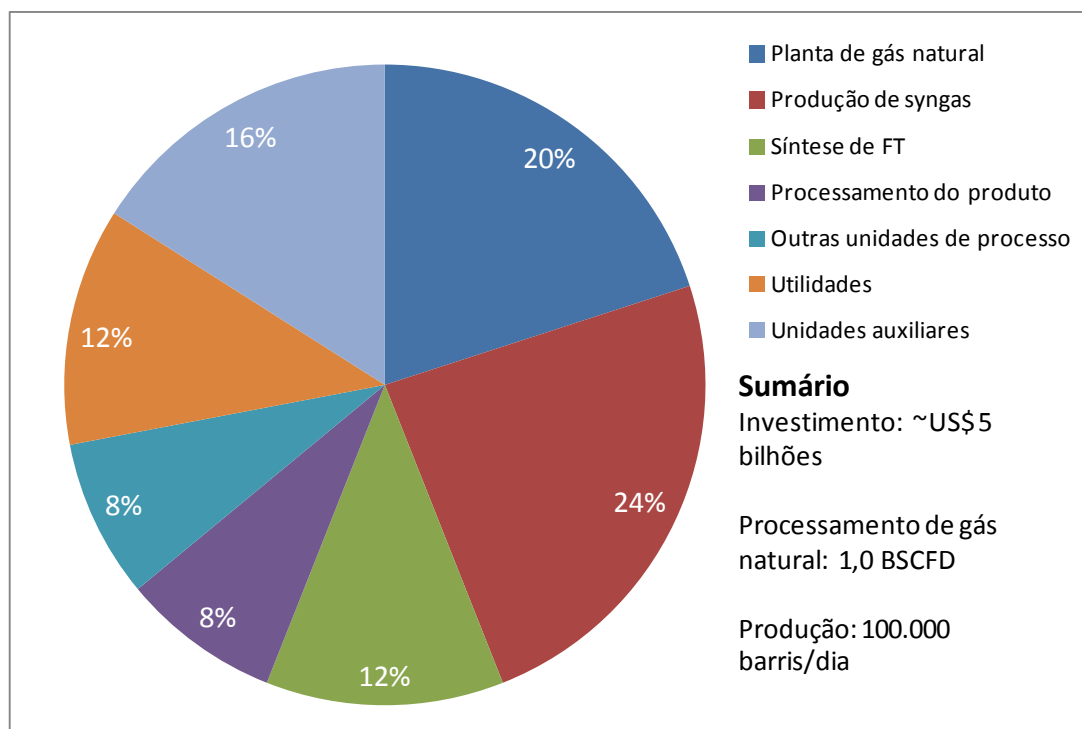


Figura II-3 – Sumário de Custos em Plantas de GTL

(Adaptado de PATEL, 2005)

Em projetos de refinaria os indicadores de custo capital oscilam entre US\$ 12 mil e US\$ 15 mil para cada barril produzido. Já para os projetos GTL, os indicadores de custo capital podem variar de US\$ 20 mil até US\$ 50 mil por barril, a depender dos insumos, dos fatores tecnológicos, e dos cenários econômicos de médio prazo (CALLARI, 2007).

II.5 - Plantas GTL no mundo e suas respectivas situações

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

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

Atualmente, existem três plantas de GTL produzindo comercialmente. Ade Bintulu, na Malásia, pertencente à Shell, que é um dos pioneiros na indústria. As outras duas

constituem uma empresa sul-africana (PetroSA) e uma *joint venture* entre a sul-africana Sasol e a Qatar Petroleum. A Tabela II-1 apresenta um resumo dessas unidades produtoras (COSTA, 2007).

Tabela II-1—Projetos Industriais em Operação
(COSTA, 2007)

Companhias	Local	Produto	Capacidade (bpd)	Carga	Processo	Ano
PetroSA	MosselBay, África do Sul	Combustíveis e Produtos Especiais	30.000	Gás Natural	Sasol	1992
Sasol I, II, III	Sasolburg, África do Sul	Combustíveis e Produtos Especiais	170.000	Carvão	Sasol	1995, 1999
Shell	Bintulu, Malásia	Produtos Especiais	12.500	Gás Natural	Shell - SDMS	1993, Reiniciando 2000
Sasol/Qatar Petroleum	Qatar	Combustíveis e Produtos Especiais	34.000	Gás Natural	Sasol	2006

Existem, ainda, diversas plantas pilotos espalhadas pelo mundo, como, por exemplo, uma pertencente à ExxonMobil, com produção de 200 barris por dia (Bpd) e localizada em Baton Rouge (USA), e uma oriunda da parceria entre BP e Davy, localizada em Nikiski, no Alaska, com capacidade de 300 bpd, entre outras. (COSTA, 2007)

II.6 - Processo GTL

O conceito básico que norteia o processo GTL é a transformação de gás natural em cadeias mais longas de hidrocarbonetos de maior valor agregado, formadores dos combustíveis líquidos (diesel e gasolina, por exemplo) e outros produtos líquidos. O processo engloba três etapas principais: (i) geração de gás de síntese (*syngas*) a partir do gás natural, (ii) síntese de Fischer-Tropsch (FT) e (iii) separação e processamento dos produtos. A figura seguinte apresenta um diagrama simplificado, mostrando suas principais etapas.

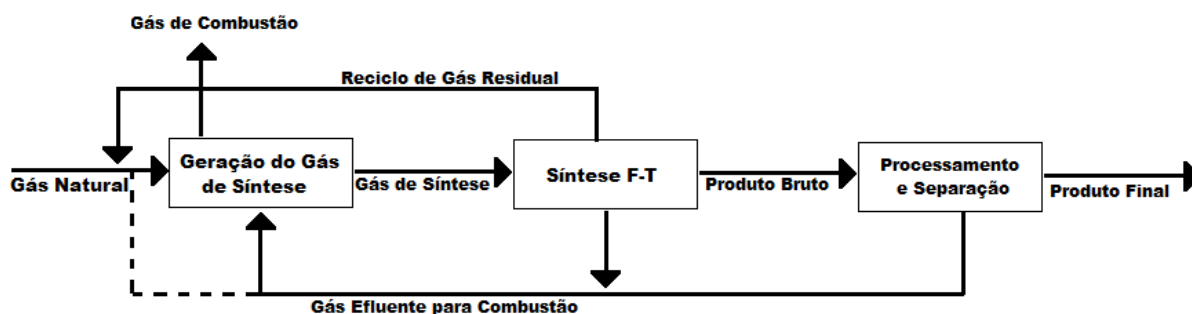


Figura II-4 - Diagrama Esquemático de uma Planta Produtora por GTL

(AASBERG-PETERSEN *et al*, 2003)

GTL baseada em síntese de Fischer-Tropsch reúne tecnologias advindas de processamento de gás, refino, produção industrial de gás, geração de energia e tratamento de efluentes. Investimentos para esse tipo de planta podem exceder os verificados para refinarias “grassroots”, i.e., aquelas nas quais todas as instalações OSBL (*Outside Battery Limits*) devem ser construídas (DRY E STEYNBERG, 2004). Esse dado é reforçado pelo exposto na Figura II-3.

Contudo, a tecnologia GTL se mostra mais atrativa em termos econômicos e ambientais do que CTL, a qual utiliza carvão como matéria prima básica – em torno de 25 % do carbono presente no gás natural é convertido em CO₂ (subproduto), enquanto carvão gera aproximadamente 50 %. Além disso, apresenta menor custo de capital (DRY E STEYNBERG, 2004).

II.6.1 - Processamento do Gás Natural

A reforma do gás natural para geração do gás de síntese corresponde à maior parte do custo de capital em uma planta GTL, bem como à maior demanda de energia. Dada sua importância para a viabilidade do processo como um todo, verifica-se a intensificação dos esforços para se otimizar as rotas disponíveis, as quais são baseadas na reforma a vapor e/ou oxidação parcial, catalítica ou não-catalítica (DYBKJÆR E CHRISTENSEN, 2001).

No processo, a fonte de hidrocarbonetos, no caso, gás natural, reage com vapor e oxigênio para formar hidrogênio e óxidos de carbono (CO e CO₂). Previamente, o gás natural é submetido a processos de tratamento para remoção de H₂S e outros compostos sulfonados, os quais podem envenenar catalisadores empregados nas etapas subsequentes (AASBERG-PETERSEN *et al*, 2011). As principais tecnologias utilizadas são comparadas na tabela a seguir.

Tabela II-2 - Resumo Comparativo das Principais Tecnologias para Produção de Gás de Síntese(Adaptado de AASBERG-PETERSEN *et al*, 2011).

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Oxidação Parcial (Partial Oxidation, POX)	- Possibilidade de não utilizar catalisadores, o que resulta em menor geração de CO ₂	- Requer oxigênio - Alta temperatura de saída do reator, que exige materiais mais caros e leva a formação de fuligem (“soot”)
Reforma a Vapor do Metano (Steam Methane Reforming, SMR)	- Não requer oxigênio - Processo extremamente produtivo	- Razão H ₂ /CO de carbono maior do que a necessária, na faixa de 3-5 - Alta temperatura de saída do reator, que exige materiais mais caros e formação de fuligem
Reforma Autotérmica (Autothermal Reforming, ATR)	- Razão H ₂ /CO mais favorável, para catalisadores baseados em cobalto ² - Syngas produzido a pressão mais elevada, em relação a SMR	- Exige oxigênio para ser conduzida - Formação de grandes quantidades de CO ₂ - Topo da câmara de combustão atinge até 2000 °C

POX é uma tecnologia que possui baixo consumo de energia, já que a reação presente é exotérmica.



A reforma a vapor, por sua vez, é essencialmente endotérmica, levando a um alto consumo de energia. Calor é fornecido na parte externa de reatores tubulares, os quais são preenchidos com catalisador.



Na maioria dos casos, a reforma autotérmica é o processo escolhido comercialmente por ser capaz de lidar com maiores cargas. ATR combina as reações presentes na oxidação parcial e na reforma a vapor. A oxidação de parte da alimentação de hidrocarbonetos segundo a reação (01) gera energia para as demais, levando a uma reação global adiabática (perda de calor para o exterior considerada limitada). Por essa razão, ATR é muitas vezes referida como reforma adiabática oxidativa (KESHAV E BASU, 2007). A quantidade de oxigênio admitida ao reator é sub-estequiométrica e esse é o reagente limitante.

A composição do gás de síntese gerado varia de acordo com a tecnologia empregada. A razão H₂/CO deve ser ajustada de acordo com a aplicação do gás de síntese. No caso da produção de amônia, prefere-se uma razão maior, enquanto que para produção de metanol ou síntese Fischer-Tropsch, essa deve ser menor (AASBER-PETERSEN *et al*, 2011).

² Os tipos de catalisadores são abordados nas seções seguintes.

Tabela II-3 - Performance de Tecnologias de Syngas
(KESHAV E BASU, 2007)

% CO, Rendimento	Razão H ₂ / CO			
	SMR	ATR	POX	Ideal para GTL
70	3	-	-	-
85	-	2.4	-	-
92	-	-	1.8	-
96	-	-	-	-
100	-	-	-	2.2

II.6.2 - Reação de Fischer-Tropsch

Uma das principais características da síntese de Fischer-Tropsch é a inevitável formação de uma grande gama de produtos, aliado a um processo altamente exotérmico. A seletividade para seus diferentes produtos é influenciada pela composição da alimentação (razão H₂/CO), pressão, temperatura e tipo de catalisador empregado.

A escolha da tecnologia empregada para a reação de Fischer-Tropsch a partir do gás de síntese, contudo, não se restringe apenas ao custo associado. Muitas vezes, a geração de subprodutos de maior valor agregado assume papel importante (DRY E STEYNBERG, 2004).

A principal reação (04) é apresentada a seguir. Em determinada extensão, as reações (05) e (06) também estão presentes – a reação de deslocamento da água (water-gas shift) e formação de álcoois a partir de gás de síntese, respectivamente. A importância relativa delas depende de muitos fatores, como o tipo de catalisador e de reator empregado, e a composição do gás de síntese.



Tecnologias Fischer-Tropsch empregadas atualmente são apresentadas a seguir. Na Tabela II-4, LTFT significa *Low-Temperature* Fischer-Tropsch, reação conduzida à baixa temperatura (entre 220-250 °C), enquanto que HTFT significa *High-Temperature* Fischer-Tropsch, nos quais a reação é conduzida em temperaturas em torno de 320-350° C (STEYNBERG *et al*, 2004).

Tabela II-4 - Aplicação de Tecnologias Fischer-Tropsch

(DRY E STEYNBERG, 2004)

Matéria Prima	Tecnologia FT	Produtos	Local de Aplicação
Carvão (alto conteúdo de cinzas)	Catalisador de ferro (LTFT)	Ceras, parafinas, GLP, amônia, hidrogênio e subprodutos do gaseificador	Sasolburg, África do Sul
Coque de petróleo	Catalisador de ferro (LTFT)	Diesel, nafta, óleos para lubrificantes e energia	Proposta da Chevron Texaco e Rentech
Carvão (baixo conteúdo de cinzas)	Synthol (HTFT)	Primários: diesel e energia elétrica Subprodutos: nafta, GLPe outros químicos	Proposta para aplicação na China
Gás associado	Catalisador de cobalto (LTFT)	Primários: diesel Subprodutos: nafta e GLP	Escravos, Nigéria
Gás natural	Catalisador de ferro (LTFT)	Ceras, parafinas, GLP, amônia e hidrogênio	Sasolburg, África do Sul
Gás natural	Synthol (HTFT)	Primários: gasolina Subprodutos: diesel, GLP e oxigenados	MosselBay, África do Sul Brownsville, Texas, USA
Gás natural	Catalisador de cobalto (LTFT)	Ceras, parafinas, diesel, nafta, GLP	Bintulu, Malaysia
Gás natural	Catalisador de cobalto (LTFT)	Primários: diesel Subprodutos: nafta, GLP, químicos e energia elétrica	RasLaffan, Qatar Outras propostas: Iran Austrália Indonésia
Gás natural	Synthol (HTFT)	Primários: gasolina Subprodutos: diesel, querosene, GLP, olefinas e oxigenados	Proposta para Oman

II.6.2.1 Tipos de Reatores

O desenvolvimento e projeto de reatores comerciais para o processo de Fischer-Tropsch têm como principais fatores os altos calores de reação e o vasto número de produtos gerados com variadas pressões de vapor.

Os principais tipos de reatores propostos e desenvolvidos são: Reator de Leito Fluidizado, Reator Tubular de Leito Fixo e Reator em Lama.

Reator de Leito Fluidizado (FBR)

Este tipo de reator opera na síntese de Fischer-Tropsch em altas temperaturas, em regime de borbulhamento e o calor é removido através de tubos de resfriamento localizados no interior do reator. Como a transferência de calor é favorecida no leito fluidizado, a remoção do calor é facilitada e a homogeneização da temperatura é assegurada.

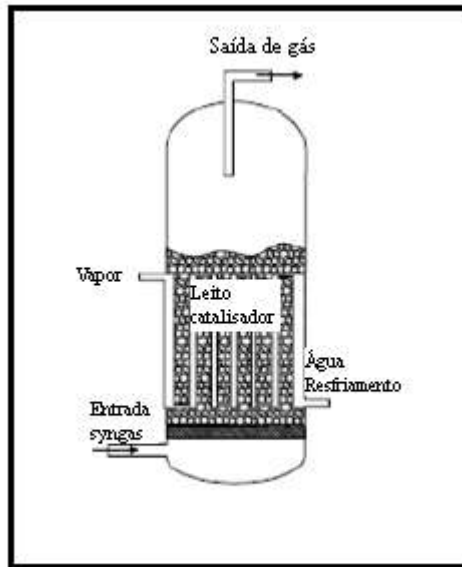


Figura II-5 - Reator de Leito Fluidizado (FBR)

(STERN, 2009)

Reatores Multitubulares de Leito Fixo (MTFBR)

Os reatores de leito fixo consistem em milhares de tubos de pequenos diâmetros com catalisador como agente de superfície-ativa nos tubos. Para obter um perfil linear de temperatura, a operação adiabática no reator de leito fixo para a reação de FT deve ser limitada para baixas conversões por passo. Além disso, há circulação de água ao redor dos tubos para regular a temperatura (SANTANA, 2006).

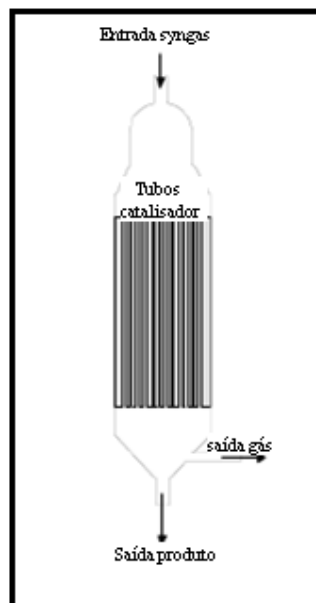


Figura II-6 - Reator Multitubular de Leito Fixo (MTFBR)

(STERN, 2009)

Reatores de Lama – Slurry Bubble Column Reactor (SBCR)

Este reator é utilizado comercialmente para a produção de destilados médios. O gás de síntese é borbulhado através da lama formada por produtos líquidos pesados e partículas de catalisador. O gás de síntese não reagido e os produtos leves deixam o reator na fase gasosa, enquanto os produtos líquidos são removidos como uma parte da lama. O calor é removido por bobinas refrigeradas que se encontram dentro do reator (SANTANA, 2006).

A principal vantagem do reator de lama é que a homogeneização da fase líquida é uma operação quase isotérmica. Uma desvantagem associada é o retorno do fluxo da fase gasosa que é borbulhada através da lama, o que ocasiona decréscimos na conversão e na produtividade do reator.

Os reatores de leito de lama estão se tornando a alternativa preferida, sendo atualmente utilizada pela Exxon, Mobil, Rentech, Syntroleum, Sasol e Shell. Isso se deve ao melhor controle de temperatura que implica em menores gastos e maior eficiência (PINHEIRO, 2002).

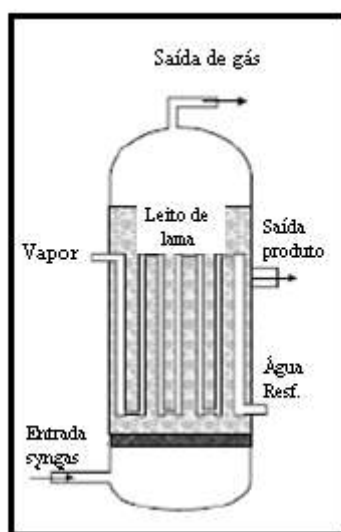


Figura II-7 - Reator de Lama (SBCR)

(STERN, 2009)

II.6.2.2 Catalisadores

Os catalisadores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch têm a função de hidrogenar o CO, convertendo-o nos produtos desejáveis. Os catalisadores tradicionais são feitos de Fe, Co, Ni, Ru ou Rh suportados em diversos óxidos. Esses catalisadores a base de metais de

transição conseguem converter H_2/CO em uma mistura de hidrocarbonetos de longa cadeia de forma direta, ou seja, reações intermediárias não acontecem na superfície do catalisador.

O catalisador a base de níquel (Ni), a elevadas pressões, tende a formar níquel carbonil, e com o aumento da temperatura de reação, se torna mais seletivo para a formação de metano com níquel (favorece a reação de metanação), produzindo excessivas quantidades desse hidrocarboneto.

O catalisador de rutênio (Ru) é o mais ativo para a reação em estudo, obtendo produtos de alto peso molecular em temperaturas mais baixas. Embora haja estudos para a fabricação de catalisadores compostos de cobalto e rutênio, onde a alteração de composição altera de forma significativa o produto obtido. Seu alto custo e sua relativa raridade ainda o excluem das aplicações industriais atuais (SANTANA, 2006).

Embora haja muita pesquisa de catalisadores no processo Fischer-Tropsch, há somente duas opções viáveis comercialmente: catalisadores de ferro e de cobalto.

Catalisadores a Base de Ferro (Fe)

Catalisadores de ferro têm sido aplicados industrialmente na síntese de Fischer-Tropsch durante muitos anos.

Catalisadores de ferro são utilizados preferencialmente aos de cobalto para lidar com gás de síntese produzido a partir de carvão, devido ao maior custo desses últimos e a dificuldade de prevenir envenenamento do catalisador (BAO *et al*, 2010).

Catalisadores a Base de Cobalto (Co)

O catalisador de cobalto possui o metal ativo localizado próximo à superfície da partícula, a fim de evitar reações menos seletivas no meio da partícula do catalisador, o que pode ocorrer por causa da elevada taxa H_2/CO , devido à alta difusividade do hidrogênio, e desse modo, neutralizando o bloqueio do poro por produtos de peso molecular alto. A atividade realçada tem sido atingida por pequenas adições de rutênio aos quais torna mais fácil e rápida a redução do cobalto, além de interagir com o cobalto metálico.

Os catalisadores à base de cobalto são a melhor escolha para a síntese FT, pois possuem uma melhor relação custo/conversão do CO, favorecem a formação de C_{5+} e têm uma maior resistência à desativação (RAMOS, MARQUES E SANTOS 2010).

II.6.3 - Recuperação de Produtos

O fato da reação de Fischer-Tropsch não demonstrar seletividade acurada e resultar na formação de subprodutos exige processos de recuperação e também de *upgrading*. O produto da síntese, chamado de *syncrude* ou óleo cru, engloba principalmente hidrocarbonetos líquidos, com pequena quantidade de água. A fração vaporizada (*tailgas*) é reciclada ou queimada (BAO *et al*, 2010).

Para converter frações pesadas (com pontos de ebulição acima de 370 °C) em gasolina ou diesel, a síntese de Fischer-Tropsch pode ser seguida por etapas de hidrocraqueamento. Além disso, n-parafinas devem ser isomerizadas de forma a melhorar suas propriedades de escoamento a frio e número de cetanos (GAMBA *et al*, 2010). Na verdade, hoje em dia, considera-se que a rota mais efetiva para aumentar a seletividade de frações mais leves em processos GTL é gerar ceras de cadeia longa na síntese de FT e, a seguir, quebrar as cadeias na faixa desejada (BÖHRINGER *et al*, 2007). Numa próxima etapa, as frações são separadas por destilação atmosférica, maximizando-se o produto de interesse.

II.7 - Processos de separação

Os processos de separação são etapas essenciais na indústria química e afins, sendo fundamentados em mecanismos físico/químicos. Processos de separação são processos de transferência de massa baseados em equilíbrio de fases, pois envolvem a criação de uma segunda fase pela adição de calor, como na destilação, ou pela adição de massa, como na adsorção e extração. (HENLEY E SEADER, 1981).

Para obtenção das frações do *syncrude*, esse deve ser submetido a uma série de operações unitárias, com grande destaque para o processo de destilação.

II.7.1 - Destilação atmosférica

A separação por destilação só é possível se os diferentes componentes da mistura a separar tiverem volatilidades diferentes, ou seja, pontos de ebulição diferentes. Essas diferenças estão necessariamente relacionadas com diferenças nas forças intermoleculares de cada componente, dependentes das respectivas estruturas moleculares, o que conduz a pressões de vapor diferentes para os vários componentes da mistura. A pressão de vapor de um líquido a uma dada temperatura é a pressão na situação de equilíbrio exercida pelas moléculas que passam através da superfície livre. Um líquido entra em ebulição quando a sua

pressão de vapor se iguala à pressão ambiente. Os líquidos com pressões de vapor elevadas entram em ebulição a temperaturas mais baixas para uma dada pressão.

A destilação é responsável pelo fracionamento do óleo em diversos produtos, tais como GLP, nafta, querosene, diesel, gasóleos, entre outros. O termo coluna atmosférica é dado a colunas de destilação que operam com pressão atmosférica (em torno de 1atm).

Devido à complexidade do óleo, comparável à do petróleo, a coluna atmosférica torna-se extremamente complexa. Os produtos da destilação do óleo são misturas de vários hidrocarbonetos, especificadas em termos de suas temperaturas de destilação dentro de normas estabelecidas (ensaio de destilação ASTM D86) (YAMANISHI, 2007).

A coluna de destilação é constituída por um recipiente cilíndrico dentro do qual se encontra uma série de dispositivos internos entre os quais circulam vapor e líquido em contracorrente. As duas fases presentes em cada prato sofrem transferência de massa e calor e assume-se que se encontram em equilíbrio ao deixar o prato. Essa coluna deve operar com um condensador, onde o vapor do topo da coluna é condensado e parte do líquido condensado volta à coluna como refluxo externo. Normalmente, em colunas de processamento de óleo dessa natureza, não há refeedores devido às altas temperaturas em que os estágios da seção de esgotamento podem alcançar. Além disso, as correntes laterais são enviadas para colunas de esgotamento. Dessa forma, os componentes mais leves da corrente lateral são removidos pelo vapor de água do fundo dessa coluna e retornam à coluna principal no estágio acima da corrente lateral. O produto é retirado na corrente de fundo das colunas de esgotamento.

Cada uma das unidades onde se promove o contato entre as correntes de líquido e de vapor em circulação na coluna de destilação, que visa a produzir duas novas correntes de líquido e de vapor em equilíbrio, é designada como estágio de equilíbrio.

Entretanto, como o óleo obtido pela reação FT é um óleo mais leve, e de menor viscosidade, a coluna não terá as mesmas características de uma coluna usada normalmente em processamento de petróleo. A especificação da coluna será discutida posteriormente.

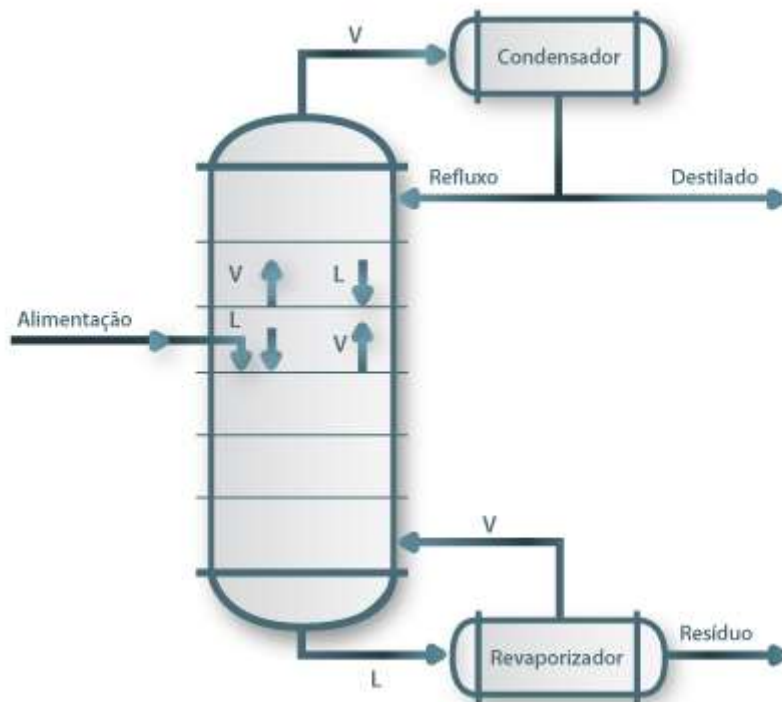


Figura II-8 - Esquema de uma Coluna de Destilação Atmosférica

(URL02, 2011)

II.7.2 - Internos de Colunas: Dispositivos para Transferência de Massa

Os pratos ou recheios são os dispositivos de contato líquido-vapor de uma coluna de destilação. Os dispositivos podem ser separados em três grandes grupos.

II.7.2.1 Pratos sem *downcomers* (dispositivo de descida de líquido)

São geralmente planos e contém furos através dos quais o vapor ascende e o líquido desce, circulando em contra-corrente. Os tipos mais usados são: Pratos *Turbogrid*, Pratos Perfurados, *RippleTrays* e *KittleTrays*.

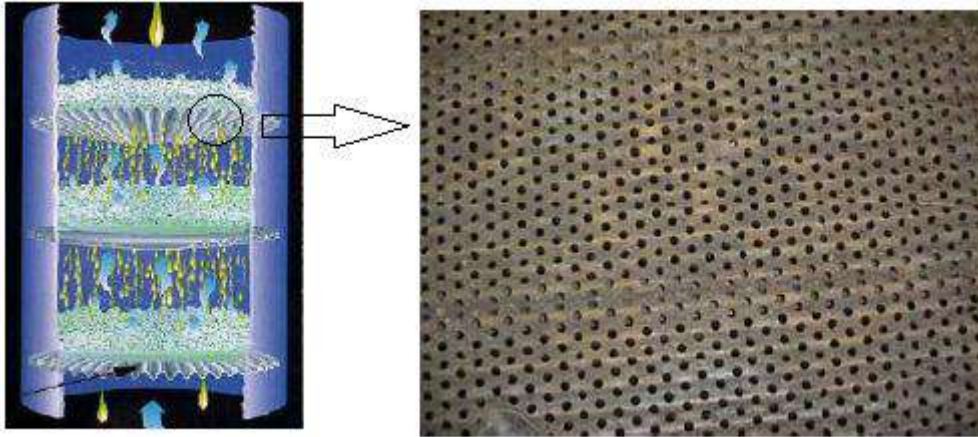


Figura II-9 - Pratos *RippleTrays*

(URL01, 2011)

II.7.2.2 Pratos com *downcomers*

Reservam parte da área transversal da coluna para a descida de líquido ao prato imediatamente inferior, por gravidade. O nível de líquido é, geralmente, mantido por vertedores. Os pratos com *downcomers* se subdividem em: Pratos com borbulhadores (*Bell Caps*, *TunnelCaps*, *Uniflux* e *Montz*) e Pratos Perfurados (*SieveTray* e *Jet Tray*).

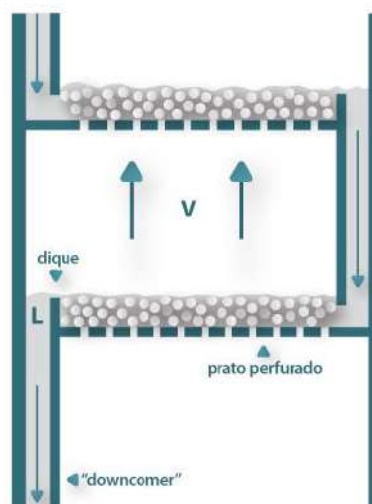


Figura II-10 - Exemplo de um prato perfurado com *downcomers*

(URL02, 2011)

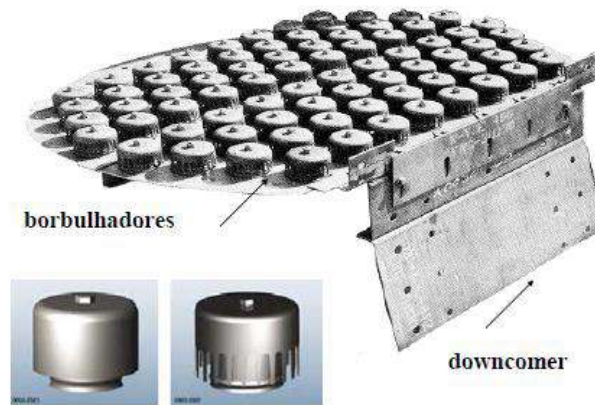


Figura II-11 - Pratos com borbulhadores
(URL01, 2011)

II.7.2.3 Recheios

Recheios são peças sólidas projetadas para aumentar a área de contato líquido-vapor. Os mais comuns são: Anéis de Rasching, Selas e Anéis de Pall.

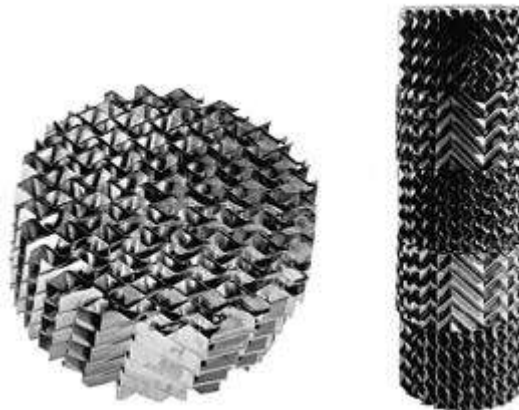


Figura II-12 - Recheio Estruturado
(URL01, 2011)

II.7.2.4 Comparação entre Dispositivos de Separação

Pratos são sempre usados em colunas de grande diâmetro e em torres que tenham mais que 20 ou 30 estágios, por isso são usados na coluna atmosférica do presente trabalho.

Os pratos perfurados apresentam concepção simples, constituídos por orifícios circulares. Devido ao seu baixo custo, os pratos perfurados têm sido a primeira escolha, mas esta tendência está invertida em favor aos pratos valvulados que são mais flexíveis.

Os pratos valvulados apresentam uma série de vantagens em relação aos pratos perfurados, como menor arraste de gotículas da fase líquida para o prato superior, maior capacidade, maior eficiência e maior resistência aos depósitos.

Os pratos com borbulhadores apresentam uma chaminé e a campânula que é toda perfurada, como componentes principais. Esses pratos possuem algumas vantagens quando comparados a outros sistemas de pratos (valvulados e perfurados), como a ótima distribuição da fase gás sob o leito líquido do prato, evitando o gotejamento da fase líquida ao prato inferior e não apresenta partes móveis no prato. Entretanto, devido ao seu elevado custo e dificuldades de limpeza estão sendo gradualmente substituídos.

Quando os pratos são projetados corretamente, é garantido uma operação estável e um desempenho bom do equipamento, desde que sejam observadas as seguintes condições: o vapor deve somente circular pelos furos ou regiões abertas dos pratos; o líquido deve circular prato a prato através dos *downcomers*; o líquido não deve gotejar ou ser arrastado pelo vapor; e o vapor não deve borbulhar e nem ser transportado pelo líquido que deixa o *downcomer*.

II.7.3 - Caracterização da carga

A caracterização do óleo é feita através de ensaios de destilação. Com o objetivo de se avaliar o fracionamento entre os diversos produtos, utilizam-se as curvas de destilação dos referidos produtos, comparando-se o ponto final de ebulição (PFE) e o ponto inicial de ebulição do respectivo produto (PIE).

Para entender melhor a curva, a introdução de dois conceitos faz-se necessária:

- a) Ponto Inicial de Ebulição (PIE) ou IBP (*Initial Boiling Point*): é a temperatura na qual a fração ou o óleo cru começa a vaporizar.
- b) Ponto Final de Ebulição (PFE) ou EP (*End Point*): é a temperatura na qual a fração ou o óleo cru é completamente vaporizado (100%).

II.7.3.1 Curvas ASTM (American Society for Testing and Materials)

Neste método, os vapores formados em decorrência do aquecimento do balão de destilação são continuamente removidos do aparelho e condensados, sem refluxos externos para a coluna. Por causa das perdas de calor do equipamento para o exterior, existe uma pequena condensação de vapores formados, gerando gotas de condensado que retornam ao balão, vindo daí o pequeno e grosseiro fracionamento deste método (comparando com a PEV). Ao decorrer do ensaio, vão-se registrando progressivamente o volume de destilado e a temperatura correspondente.

A curva obtida com a metodologia ASTM é a mais fácil de ser obtida em laboratório, tendo como desvantagem não fornecer grande precisão nos resultados, em grande parte devido ao fracionamento pobre que é obtido. A curva ASTM fornece basicamente porcentagens vaporizadas de volume de 5% em 5%, e é utilizada basicamente para controle de qualidade das frações de petróleo. Existem vários tipos de padronizações diferentes, conforme o produto e a pressão utilizados.

O método ASTM D-86 é para produtos com PFE até 400°C, sendo realizado na pressão atmosférica, enquanto o ASTM D-1160 é para produtos com PFE acima deste valor, sendo realizado o teste em uma coluna a vácuo (SILVESTRE, 2005).

II.7.3.2 Curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro)

Esta curva de destilação é levantada em uma coluna especial, dotada de um grande número de estágios ideais de equilíbrio e trabalhando com uma razão de refluxo elevada. Tem como objetivo se aproximar da condição na qual cada ponto da curva representa o ponto de ebulição de seus componentes na pressão da destilação. É necessário, para isso, operar com um volume razoável de amostra, além de recolher o destilado em frações reduzidas de volume, para se estreitar a faixa dos componentes obtidos.

Este ensaio se inicia pela remoção de hidrocarbonetos mais leves que o butano a uma temperatura constante de -20°C no condensador, além da pesagem e análise dos gases em cromatografia gasosa. Depois se inicia a destilação, ajustando a retirada do produto de acordo com critérios pré-estabelecidos. Caso sejam necessárias altas temperaturas por causa de componentes pesados, continua-se a destilação a pressões menores que a pressão atmosférica, evitando assim o craqueamento. Corrige-se as temperaturas obtidas em pressões sub-atmosféricas para a pressão atmosférica, plotando-se o gráfico caso seja preciso.

A destilação PEV fornece uma separação mais precisa dos componentes do petróleo ou de uma fração de petróleo, com isso se obtendo uma alta precisão e exatidão de seus resultados. Em contrapartida, é uma análise muito demorada, além de ser de alto custo e difícil execução. Por esse motivo, raramente é realizada, a não ser para avaliação do petróleo e suas frações, para determinar sua qualidade e possíveis rendimentos. Este método permite separar porcentagens vaporizadas em faixas bem estreitas, por exemplo, 1%, 2%, 3%, etc.

Será usada a curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) como forma de caracterização por ensaios de destilação. A curva PEV (ou TBP – *True Boiling Point*) de

destilação é representada em um gráfico de temperatura em função de porcentagem vaporizada de uma amostra do óleo. Para construção da curva PEV, a carga (com a devida composição e condições) foi simulada no UniSim, para fornecer os valores de porcentagem vaporizada, dada a temperatura.

II.7.4 - Pontos de corte e frações

O nível de fracionamento entre dois cortes destilados é um dos parâmetros mais importantes de otimização na operação de uma torre. O fracionamento entre dois cortes destilados é dito perfeito quando não existem componentes comuns entre os destilados. Para definir o ponto de corte (*cutpoint*), define-se PFE_L como a temperatura do ponto final de ebulição da fração mais leve (caracterizada pela curva PEV-TPB), isto é, a temperatura na qual 100% do volume da fração é vaporizada, e PIE_P como a temperatura do ponto inicial de ebulição da fração mais pesada (caracterizada pela curva PEV-TPB). A temperatura de ponto de corte será a média de PFE_L e PIE_P .

As principais frações obtidas como produto da destilação são: GLP, Nafta, Querosene, Diesel e Gasóleo. As faixas de temperatura variam de acordo com a refinaria ou a especificação do produto. A faixa de temperatura definida pela ASTM D86 é mostrada na tabela abaixo:

Tabela II-5 - Faixas de temperatura de ebulição para as frações conforme ASTM D86
(YAMANISHI, 2007)

Frações	Faixa de temperatura de ebulição ASTM D86
Nafta	Até 400°F (204°C)
Querosene	325°F - 550°F (163-288°C)
Diesel	350°F - 675°F (177-357°C)
Gasóleo Atmosférico	Maior que 675°F (357°C)

Capítulo III - Processo GTL

O objetivo do Capítulo III é apresentar um fluxograma simplificado do processo GTL e sua descrição, sendo baseado em informações disponíveis para processos comerciais. A parte final do capítulo, por sua vez, visa caracterizar a carga que chega à etapa de separação.

III. 1 - Descrição do Processo

Uma planta de GTL típica segue o exposto no fluxograma abaixo, adaptado de Bao et al, 2010.

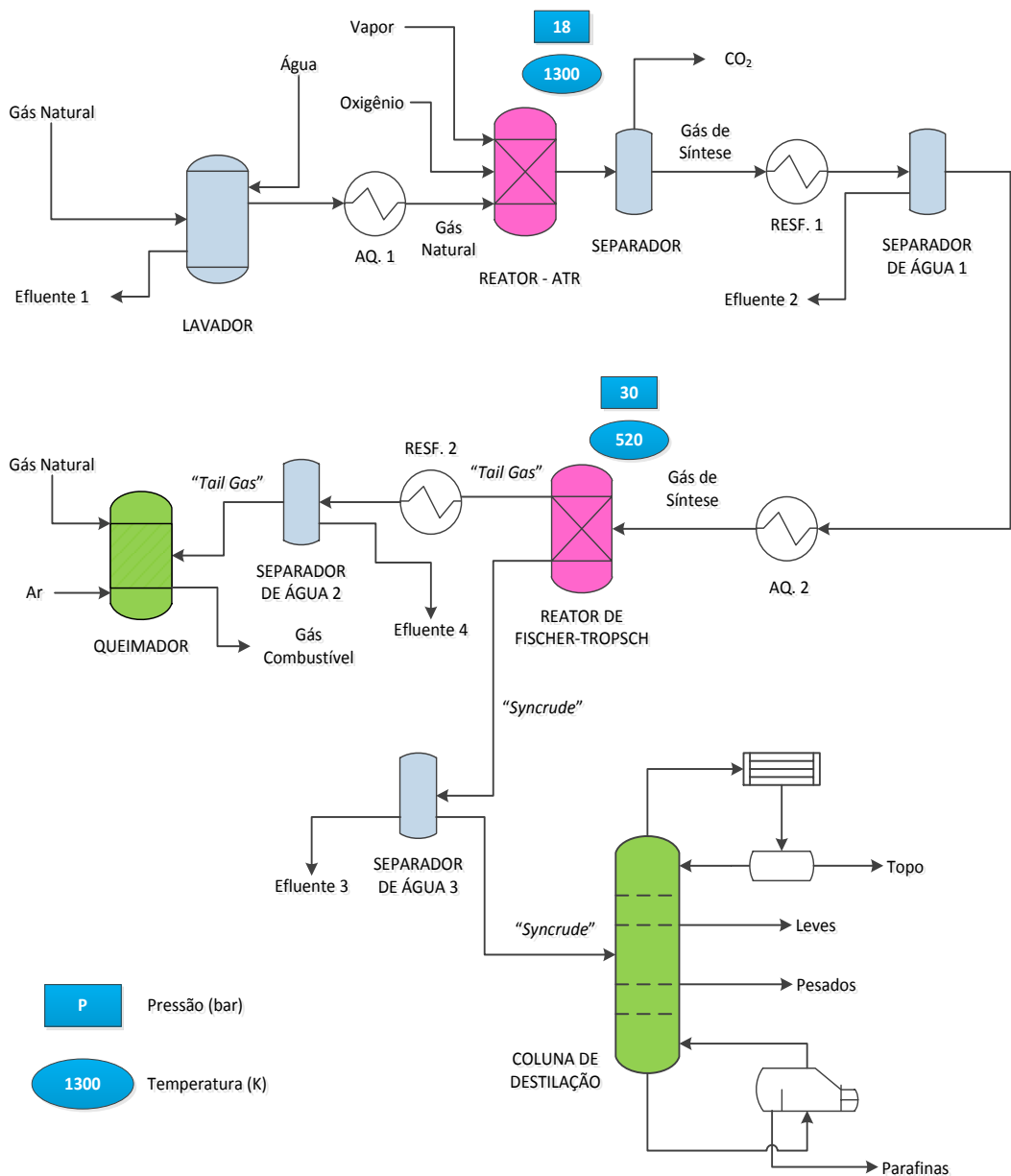


Figura III-1 - Fluxograma do Processo GTL

(Adaptado de BAO *et al*, 2010)

O processo descrito nas próximas seções terá como base aquele utilizado pela Sasol em seus projetos mais recentes. O “Sasol *Slurry Phase DistillateTM Process*” é descrito resumidamente em Sasol GTL Brochure e teve suas informações aprofundadas por pesquisa na literatura. Esse é considerado um processo simples, indicado para aplicação em localizações remotas. Foi instalado em Ras Laffan, no Qatar, e também em Escravos, na Nigéria (DANCUART E STEYNBERG, 2007).

III.1.1 - Reforma Autotérmica (ATR) (HALSTEAD, K., 2006, e DYBKJAER, I., 2006)

A síntese de Fischer-Tropsch pela SPD é precedida pela formação do gás de síntese a partir do gás natural, licenciada pela empresa HaldorTopsøe. O gás natural passa por etapa de dessulfurização, para evitar o envenenamento do catalisador na reforma a vapor. Essa etapa consiste na mistura do gás com pequena quantidade de hidrogênio na presença de catalisador de hidrogenação, seguida da absorção do sulfeto de hidrogênio formado por óxido de zinco.

O gás isento de enxofre é pré-aquecido e, então, conduzido para uma etapa de pré-reforma a vapor. Essa última atua na conversão adiabática de hidrocarbonetos mais elevados em catalisador de níquel, além de promover o equilíbrio das reações de reforma do metano e *Shift*.

A mistura de metano, hidrogênio, vapor, dióxido e monóxido de carbono é aquecida e misturada com gás de reciclo, de forma a se obter a proporção correta entre hidrogênio e monóxido de carbono. O gás é enviado para o reator de reforma autotérmica (ATR), juntamente com vapor e oxigênio. Esse último é produzido em unidade de separação de ar, a qual também gera nitrogênio.

A etapa de mistura com oxigênio e queima parcial ocorre na região do reator acima do leito de catalisador. A seguir, a reforma do vapor/metano é continuada no referido leito, gerando gás de síntese a alta temperatura (cerca de 1000 °C). Esse gás é utilizado para gerar vapor saturado à alta pressão, que pode ser empregado nos compressores da unidade de separação de ar. Resfriamento adicional pode ser conduzido por água e/ou ar.

O gás de síntese é, então, enviado para o reator de síntese de Fischer-Tropsch.

III.1.2 - Síntese de Fischer-Tropsch

Durante a síntese de Fischer-Tropsch, o gás de síntese é alimentado pelo fundo do reator SPD, no qual é borbulhado em uma mistura (lama) de parafinas líquidas e partículas do

catalisador de cobalto. A conversão do gás de síntese em *syncrude* se dá pela difusão do mesmo nas partículas de catalisador.

A seguir, método proprietário da Sasol é utilizado para separar o produto da lama que ainda contém partículas de catalisador, enquanto compostos leves na forma gasosa deixam o reator pelo seu topo. Essa fase gasosa é resfriada para recuperação de hidrocarbonetos e água e, segundo o fluxograma apresentado na Figura III-1, é utilizada como combustível.

No processo descrito por Bao *et al*, foram utilizadas temperatura de 247 °C e pressão igual a 30 bar em reator de lama. Tais condições se assemelham àquelas empregadas no processo Sasol SPDTM (*Slurry Phase Distillate*), o qual é um LTFT baseado em catalisador de cobalto suportado, que produz principalmente diesel, além de nafta como subproduto.

Uma distribuição de produtos possível para a tecnologia SPD é apresentada por Dry e Steynberg (2004) e é mostrada na tabela a seguir. Tais valores são comparados com a produção divulgada para a planta de GTL da Sasol em Ras Laffan, Qatar (HALSTEAD, K., 2006), a qual também utiliza hidrocrackeamento.

Tabela III-1- Distribuições de Produtos no Processo SPD

Frações	Composição (%) (DRY e STEYNBERG, 2004)	Produção (barris/dia) (HALSTEAD, K., 2006)	Composição (%) (HALSTEAD, K., 2006)
GLP	2	1.000	3
Nafta	30	9.000	26
Diesel	68	24.000	71
TOTAL	100	34.000	100

O uso de catalisadores de cobalto é considerado a escolha ideal em processos LTFT por sua maior estabilidade, maior produtividade, maior conversão por passe (na ordem de 60 - 70%), sensibilidade a água relativamente baixa (altas pressões parciais de água tendem a limitar a cinética da síntese) e maior resistência a atrito, especialmente em reatores de lama com coluna de bolhas (KHODAKOV, 2009).

Os catalisadores a base de cobalto são combinados com a tecnologia de reatores de lama com coluna de bolhas da Sasol (SPD), já consolidada no uso de catalisadores a base de ferro. Para esse último caso, tem-se como exemplo a planta em operação em Sasolburg, África do Sul. Parâmetros para o processo utilizando catalisadores de cobalto são expostos por Vliet *et al* (2009).

Tabela III-2- Características do Processo FT SPD(VLIET *et al*, 2009)

Parâmetros	Valores
α (aferido)	0.92
Razão H ₂ /CO (mol/mol)	2.1
Temperatura (°C)	230
Pressão (bar)	25.2
Conversão do Gás de Síntese (%)	92
Seletividade para o Diesel (% mássica)	70
Tamanho do Reator (m ³)	362

III.2 - Definição da Carga: Distribuição de Cadeias na Reação de FT

Como a síntese de FT faz uso de espécies químicas mínimas para gerar seus produtos, uma grande gama pode ser obtida com diferentes pesos moleculares, desde metano até parafinas de elevada massa molar. Além desses, pode-se obter olefinas, álcoois, ácidos e oxigenados.

Para maximizar a quantidade de um determinado produto de interesse, parâmetros como catalisador (estrutura e composição), forma de conduzir a reação (fase gasosa, líquida, gasosa/líquida ou supercrítica), temperatura, pressão parcial de reagentes e razão H₂/CO na alimentação devem ser levados em consideração (LIU *et al*, 2010). O ajuste desses fatores de uma maneira ótima, contudo, passa pelo conhecimento do mecanismo reacional envolvido.

III.2.1 - Distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF)

Schulz e Flory foram os responsáveis pela formulação de modelo matemático empregado para descrever a distribuição de produtos em polimerizações homogêneas. Nos anos 50, o trabalho de Friedel e Anderson o estendeu para descrever a síntese de FT, levando ao chamado modelo Anderson-Schulz-Flory (ASF). A distribuição de produtos neste caso segue a equação abaixo.

$$\frac{W_n}{n} = (1 - \alpha)^2 \alpha^{(n-1)} \quad (07)$$

Na equação (07), (n) é o número de átomos de carbono nos produtos, (W_n) é a fração mássica de produtos contendo (n) carbonos e (α), a probabilidade de crescimento da cadeia (SHI e DAVIS, 2004). Esse último reflete a probabilidade de uma molécula continuar

reagindo e, conseqüentemente, formar cadeias mais longas. O crescimento ocorre passo a passo pela inserção ou adição do intermediário C_1 com a probabilidade de crescimento (α) constante. A distribuição teórica para o modelo é apresentada na Figura III-2.

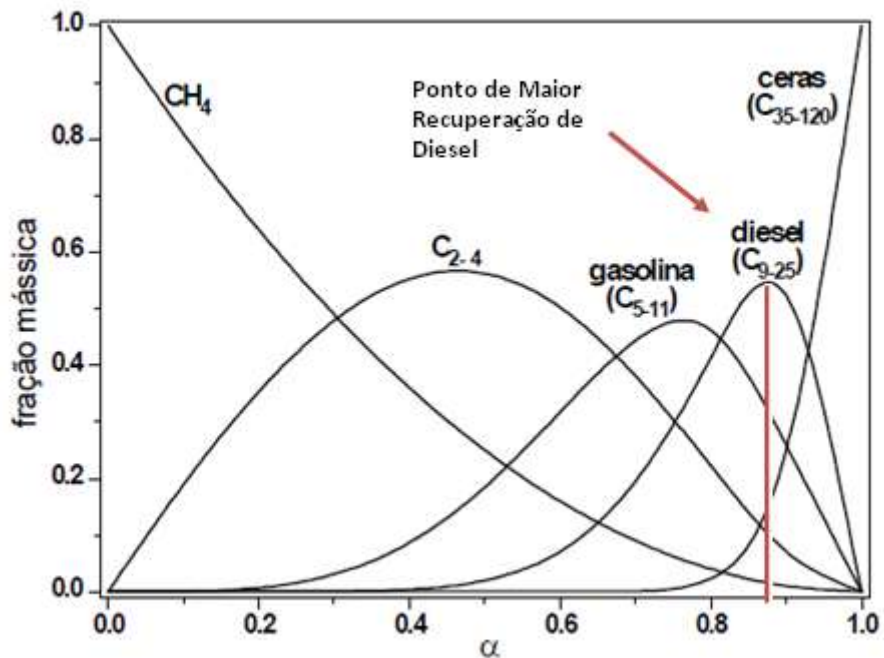


Figura III-2 - Distribuição de Produtos em Função da Probabilidade de Crescimento da Cadeia (α), Calculado pela Equação do Modelo ASF

(SILVA, 2008)

Para favorecer a produção de diesel, deve-se obter a constante α que gere uma distribuição de cadeias com maior porcentagem na fração C_{13} - C_{25} , correspondente ao diesel. Utilizando a distribuição ASF, é possível correlacionar a geração de diesel com o parâmetro de probabilidade de crescimento da cadeia (α). Como pode ser observado na Figura III-3, o pico de diesel é encontrado para $\alpha \approx 0,875$.

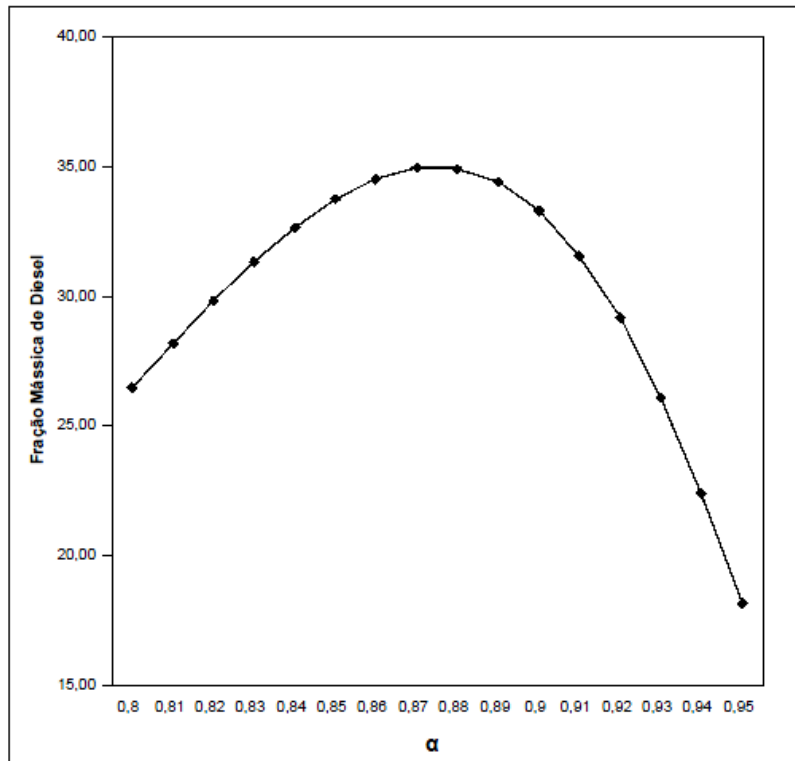


Figura III-3 - Relação entre Diesel e α

(SOUZA, 2008)

No entanto, a seletividade para qualquer produto será intrinsecamente limitada, devido à reação ser similar a uma polimerização. Como pode ser observado na distribuição teórica ASF (Figura III-2), a seletividade para gasolina ou diesel gira em torno de 40-60%. Em aplicações comerciais, contudo, a seletividade verificada é ainda mais reduzida.

Essa é a razão principal pela qual, muitas vezes, opta-se por estender a reação para valores mais elevados de α (acima de 0,9), resultando em uma seletividade razoável para gasolina ou diesel e submetendo produtos mais pesados a hidrocraqueamento (De Deugd, 2004). Esse é o caso da maioria dos processos LTFT, que utilizam catalisadores de cobalto. O hidrocraqueamento, por sua vez, é tipicamente conduzido com auxílio de catalisadores a base de zeólitas e a nafta resultante é convertida a diesel por outros processos (Bao *et al*, 2010).

O fator (α), teoricamente independente de (n), é dependente das condições reacionais (pressão, temperatura e relação CO/H₂), da natureza do catalisador e do suporte que está sendo utilizado no processo. A forma linearizada da equação (07) resultaria em uma linha reta, sendo (α) seu coeficiente angular. A equação linearizada é mostrada a seguir.

$$\ln \frac{Wn}{n} = n \ln \alpha + \ln \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} \quad (08)$$

III.2.2 - Distribuições Não-ASF

Apesar do trabalho citado anteriormente e outros subsequentes serem o ponto de partida para modelagens do processo de síntese de Fischer-Tropsch, a distribuição ASF é reconhecidamente limitada. Dados experimentais demonstram que o modelo só apresenta comportamento razoavelmente linear na região entre C₄-C₁₂. Puskas e Hurlbut (2003) expõem em seu artigo diversas suposições para os desvios (positivos e negativos) verificados no modelo ASF, a partir de levantamento na literatura. Dentre elas, podem-se destacar:

- Reações secundárias de 1-olefinas;
- Catalisadores de ferro contendo dois sítios ativos com diferentes características de crescimento de cadeia;
- Incorporação de olefinas pesadas nos produtos (readsorção).

Além dessas considerações, a dificuldade de controlar experimentos e possíveis falhas na análise de produtos podem levar a conclusões errôneas a cerca da distribuição real dos produtos. Os mesmos autores, a seguir, desenvolvem suposições próprias que questionam aquelas previamente relatadas, como a incorporação de olefinas pesadas. De Deugd (2004) apresenta comparação entre a distribuição teórica e desvios típicos.

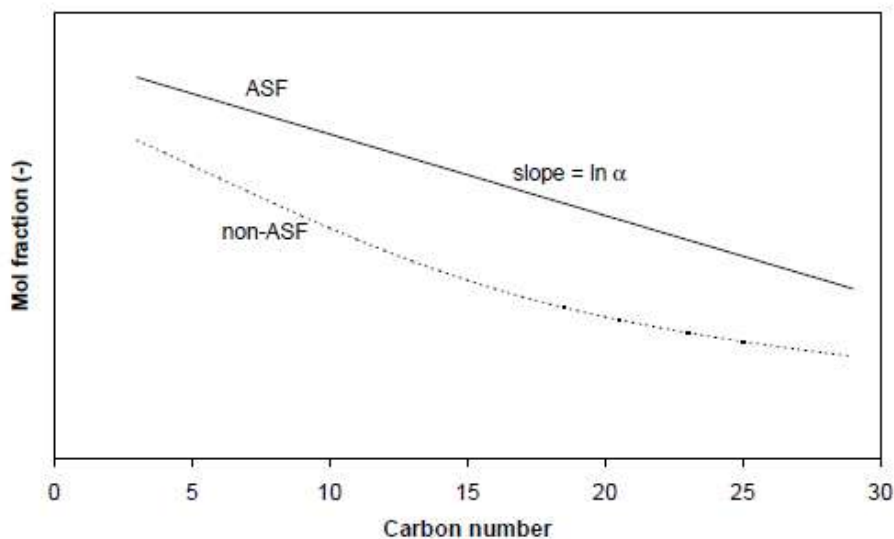


Figura III-4 - Representação de Distribuição ASF e seus Desvios

(DE DEUGD, 2004)

Dessa forma, fica claro que modelos de previsão “completos” não estão disponíveis. Uma maneira de estimar a composição dos produtos da síntese de FT que pode se aproximar daquela obtida industrialmente consiste na utilização de dados experimentais. A figura a seguir mostra uma curva de distribuição obtida em escala piloto para catalisador à base de cobalto, temperatura de 240°C e pressão de 20 bar, na Universidade Técnica de Viena.

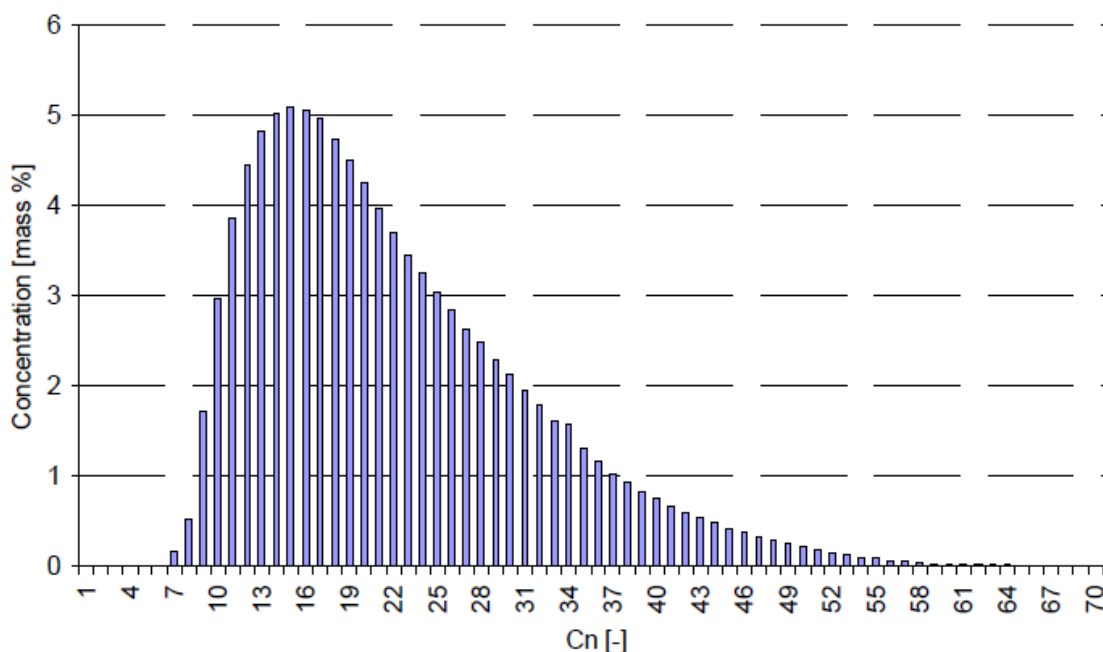


Figura III-5–Distribuição Experimental para Síntese de FT
(SAUCIUC *et al*, 2011)

A distribuição obtida engloba apenas produtos líquidos ou sólidos que puderam ser retidos após a reação, excluindo produtos gasosos, os quais foram perdidos. Por essa razão, os autores propuseram correção dessa distribuição utilizando o modelo ASF para os componentes não quantificados.

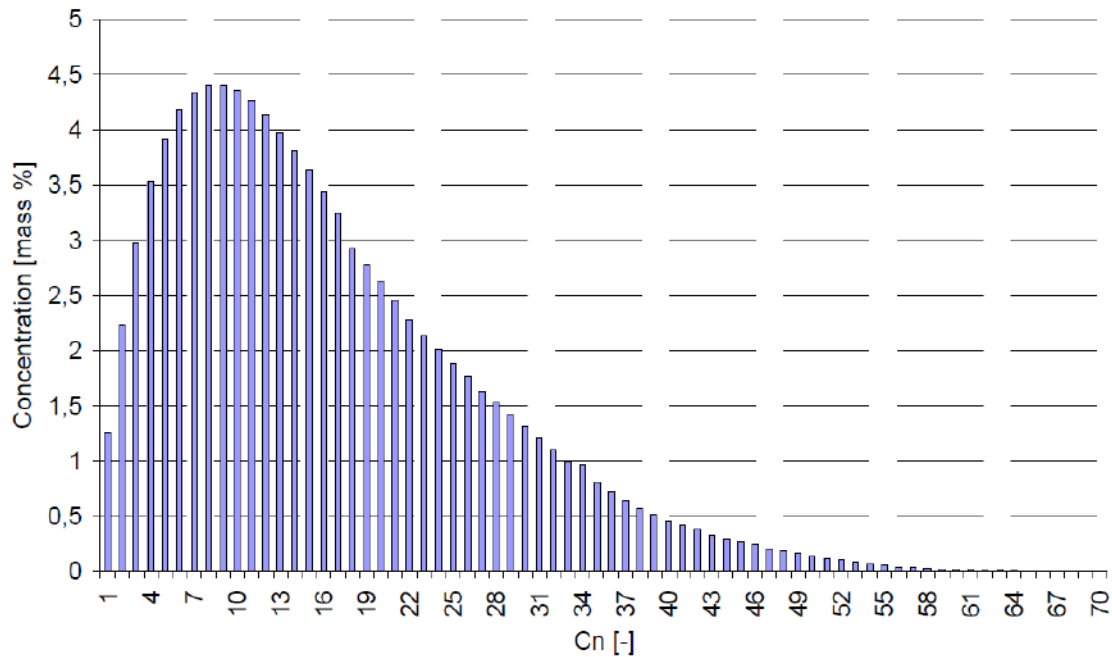


Figura III-6–Distribuição Corrigida para Síntese de FT

(SAUCIUC *et al.*, 2011)

Apesar da distribuição obtida pelo uso de catalisador de cobalto não estar tão restrita a faixa de número de carbonos do diesel e apresentar considerável conteúdo de pesados, essa será a empregada para caracterizar a carga do processo de separação. Como mencionado anteriormente, esse catalisador possui propriedades que o tornam mais interessante do ponto de vista operacional.

Contudo, o uso de catalisadores a base de ferro também seria viável. Isso pode ser comprovado por estudo de viabilidade realizado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos em parceria (também) com a Sasol, no qual a síntese de Fischer-Tropsch é conduzida com catalisadores de ferro. Dado que tal estudo é datado de 2001 e que somente os projetos mais recentes da Sasol usam catalisadores de cobalto, fica claro que os mesmos constituem uma melhoria recente.

III.2.3 - Caracterização das Frações

A reação de FT gera produtos na fase vapor e líquida. O gás residual (ou “*tailgas*”) é separado a partir do próprio reator e pode ser queimado para a geração de energia. Esse gás é composto por espécies não reagidas e produtos leves, como C_2 e C_3 .

Já o líquido (“*syncrude*”) pode ser considerado composto por frações maiores do que C₄, sendo a água residual removida anteriormente a sua entrada na coluna de destilação (BAO *et al*, 2010). Para nortear o processo de separação, as frações de produtos serão delimitadas de acordo com a tabela apresentada a seguir. Dessa forma, o corte separado na coluna deve se aproximar o máximo possível da faixa de C₁₃-C₁₈.

Tabela III-3 - Composição dos Produtos da Síntese de Fischer-Tropsch
(BAO *et al*, 2010)

Fração	Composição
GLP	C ₂ -C ₄
Gasolina	C ₅ -C ₁₂
Diesel	C ₁₃ -C ₁₈
Parafinas	C ₁₉₊

Capítulo IV - Metodologias de Simulação e Avaliação Econômica

IV.1 - Introdução

Neste capítulo serão apresentados os fluxogramas referentes às unidades de separação propostas e considerações realizadas para a condução das simulações. Além disso, a metodologia de estimativas de custos empregada também será exposta.

IV.2 - Análise Econômica

A avaliação de custos para a coluna de destilação e equipamentos auxiliares (condensador e refeedor) foi realizada de acordo com o exposto no livro de C.A. Perlingeiro, de 2005, adaptado de Douglas (1988). Os custos relacionados a utilidades (vapor e água de resfriamento) e vasos *flash* são estimados por intermédio de outras fontes, apresentadas mais a frente.

Para a atualização de valores para o ano de 2011, foi utilizado o Índice Marshall & Swift (M&S) igual a 1.533,3, divulgado pela revista *Chemical Engineering* em Novembro de 2011.

IV.2.1 - Coluna de Destilação, Condensador e Refeedor

O custo do casco da coluna é dado por:

$$C_{casco} = \frac{M\&S}{280} 101,9 D^{1,066} H^{0,802} (2,19 + F_C) \text{ [US\$]} \quad (09)$$

Onde D é o diâmetro (ft), H a altura (ft), M&S o índice Marshall&Swift e F_C um fator de correção calculado a partir de fatores que levam em conta a pressão de projeto (F_p) e o material do casco da coluna (F_m).

$$F_C = F_p F_m \quad (10)$$

Cabe ressaltar que a altura da coluna será estimada a partir de *design* preliminar da coluna (*Short cut Distillation*), o qual prevê o número total de pratos necessários para a separação.

Os valores para os fatores de correção F_C e F_m seguem o exposto na Tabela IV-1 e Tabela IV-2, respectivamente.

Tabela IV-1 - Fator de Correção para a Pressão de Projeto

Pressão de Projeto (psi)	até 50	até 100	até 200	até 300	até 500	até 700	até 1000
F_p	1,00	1,05	1,15	1,20	1,45	1,80	2,50

Tabela IV-2 - Fator de Correção para o Material do Casco da Coluna

Material do casco	Aço Carbono	Aço Inoxidável	Monel	Titânio
F_m	1,00	2,25	3,89	4,25

Os valores atribuídos a esses valores foram $F_p = 1,00$ e $F_m = 1,00$, já que a coluna de destilação irá operar à pressão atmosférica e a carga separada não ser corrosiva (não há a presença de enxofre).

Após o cálculo do custo do casco pela equação (09), o custo instalado dos internos pode ser calculado como 20% desse valor. Dessa maneira, obtém-se o custo total da coluna de destilação acrescentando-se 20% do custo do casco.

O custo do condensador é dado pela equação (11), mostrada a seguir.

$$C_{cond} = \frac{M\&S}{280} (328) \left(\frac{Q_c}{3000} \ln \frac{T_b - 90}{T_b - 120} \right)^{0,65} \quad [US\$] \quad (11)$$

Onde Q_c é a carga térmica do condensador (BTU/hr) e T_b , a temperatura de bolha do destilado (°F).

Para o refeedor, o custo é dado pela equação (12):

$$C_{ref} = \frac{M\&S}{280} (328) \left(\frac{Q_R}{11250} \right)^{0,65} \quad [US\$] \quad (12)$$

Onde Q_R é a carga térmica do refeedor (BTU/hr).

IV.2.2 - Vaso de Pressão (Flash)

Para estimativa do custo do vaso de pressão, foi utilizado método exponencial, de acordo com *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Os custos apresentados se referem aos Estados Unidos, com índice M&S igual a 1000, os quais são corrigidos pelo índice referente a 2011 (1.533,3).

Tabela IV-3– Parâmetros de Estimativa de Custos para Vaso de Pressão

Equipamento	Vaso de Pressão (Horizontal, 150psig, Aço Carbono)
Dimensão Base (q1, m ³)	3,8
Custo Aproximado (C1, US\$ 1.000)	6,3
Faixa de Dimensão Aplicável (m ³)	0,4 – 302
Expoente (n)	0,62

$$C2 = \frac{M\&S}{1000} \times C1 \times \left(\frac{q2}{q1}\right)^n \quad (13)$$

O dimensionamento do vaso seguiu o proposto por Wankat (1988). Devido à grande vazão da carga³ e à limitação de volume imposta pela estimativa de custo (302 m³, segundo a Tabela IV-3), foi calculado que cinco vasos seriam necessários. O custo dos vasos de pressão será fixo, já que não houve variação de parâmetros.

IV.2.3 - Utilidades: Vapor e Água de Resfriamento

Para a estimativa dos custos relacionados ao consumo de utilidades quente e fria no refeedor e condensador da coluna, respectivamente, optou-se por usar os valores empregados por Queirós (2007). Essa metodologia simplificada permite a estimativa de custos a partir das cargas dos trocadores de calor obtidas pelas simulações.

Tabela IV-4- Fatores para o Cálculo de Custo de Utilidades
(Queirós, 2007)

Descrição	Valor
Custo do vapor	60.000 \$/MW ano
Custo da água	6.000 \$/MW ano

As cargas obtidas para o condensador e refeedor foram multiplicadas pelos valores contidos na Tabela IV-4.

³ Apresentada no item IV.4.2.

IV.3 - Obtenção das Dimensões da Coluna a partir do UniSim: “Tray Sizing Utility”

IV.3.1 - Descrição

Conforme descrito anteriormente, o UniSim foi o *software* empregado na simulação da separação do *syncrude*. Um dos recursos disponíveis é o “*Tray Sizing Utility*”, o qual disponibiliza o projeto preliminar de colunas de destilação, seja de pratos ou recheadas. Os dados fundamentais para os cálculos econômicos foram o diâmetro e a altura da coluna.

A obtenção desses dados a partir do simulador constitui apenas estimativas preliminares. Contudo, tendo em vista a natureza simplificada da metodologia de estimativa de custos, considera-se o uso do *Tray Sizing Utility* como sendo satisfatório para indicar as dimensões “ótimas” para a coluna de destilação proposta.

O recurso “*Autosection*” foi empregado para gerar seções das colunas de destilação. Essa ferramenta faz uso de valores padrão do UniSim para determinar se a área dos estágios varia suficientemente para exigir aumento/redução de diâmetro e criação de novas seções, resultado de variações na vazão da fase líquida e vapor no interior da coluna. Caso sejam geradas mais de uma seção durante o projeto das colunas, o maior diâmetro será utilizado no cálculo da viabilidade econômica.

Para a utilização dessa ferramenta é necessário definir o tipo de interno (pratos perfurados, valvulados, borbulhadores ou recheios) empregado na coluna. Devido a sua maior flexibilidade em termos de vazão de vapor e custo apenas ligeiramente elevado, os pratos valvulados foram escolhidos para todas as simulações realizadas. Esse tipo de prato também é aquele recomendado para o projeto de colunas de destilação atmosférica de petróleo bruto (IPS-E-PR-491, 2006).

IV.4 - Simulação

IV.4.1 - Unidades de Separação

Foram propostos dois *layouts* para a avaliação do custo do sistema de separação. Ambos, contudo, têm como ponto de partida a mesma carga, corrente oriunda do reator SPD ($T = 230^{\circ}\text{C}$ e $P = 25,2$ bar).

O primeiro *layout* (*Layout I*) consiste em utilizar uma válvula para reduzir a pressão do *syncrude* até pouco acima da atmosférica. Com essa redução, conseqüentemente, a

temperatura da corrente também é reduzida e um trocador de calor se faz necessário para o aquecimento da corrente. O trocador tem por objetivo ajustar a fração vaporizada da corrente que alimenta a coluna de destilação. Esse diagrama é mostrado na Figura IV-1.

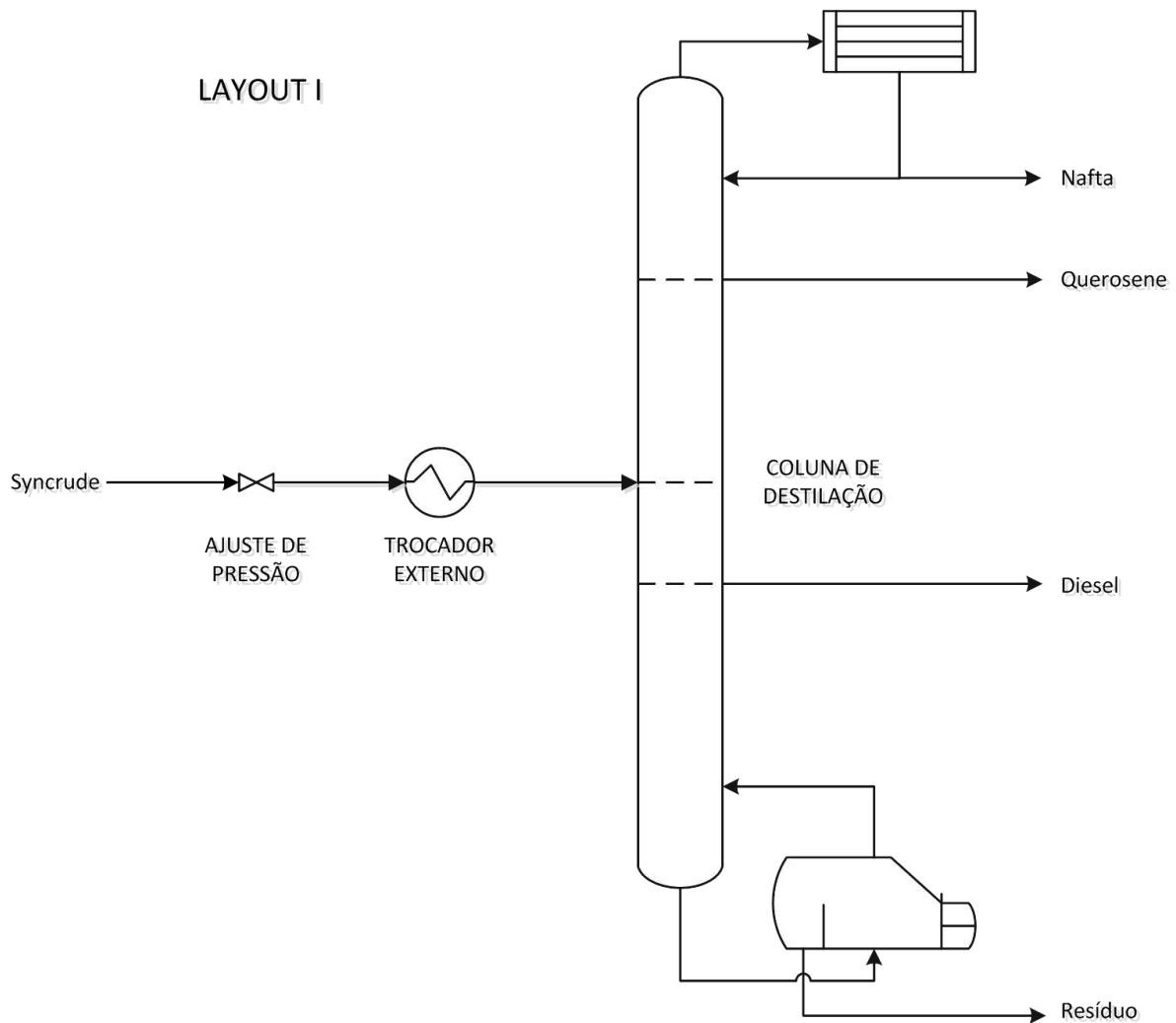


Figura IV-1 – Disposição dos Equipamentos no *Layout I*

O segundo *layout* proposto (*Layout II*) consiste em utilizar uma válvula para redução de pressão, seguida de vasos de pressão adiabáticos (*flash*) para pré-separação de uma das fases do *syncrude*, a qual é retirada do processo. Os vasos de pressão não terão seus parâmetros variados e, portanto, terão custo fixo.

Foram avaliadas, quanto à composição, as duas correntes que deixam o *flash* (topo e fundo), por intermédio de ajuste de sua pressão de operação. Quanto menor a pressão, maior a vazão do produto de topo.

Usando pressão reduzida ($P = 0,05 \text{ atm}$), o resíduo foi separado na corrente de fundo, contendo, ainda, certa quantidade de diesel. Usando pressão atmosférica, por outro lado, a corrente de topo é uma fração leve contendo, somente, nafta e querosene. Comparando esses dois casos extremos, o primeiro caso apresenta uma perda de diesel (diesel que sai junto com o resíduo) igual a 7.000 kg/h abaixo do segundo caso. Mas, ao usar a pressão atmosférica, uma nova separação seria necessária para recuperar nafta e querosene da corrente de topo do vaso.

Optou-se, então, usar uma pressão de operação de $0,05 \text{ atm}$, retirando no produto líquido do flash o resíduo, o qual seria enviado para a unidade de hidrocraqueamento. Essa última etapa já era esperada para a planta de GTL e tem potencial para a recuperação de mais diesel (BÖHRINGER *et al*, 2007).

A corrente de topo do *flash* contendo diesel é enviada para um compressor e trocador de calor, para ajustara pressão e temperatura, respectivamente. A coluna de separação será projetada para processar essa corrente. O diagrama correspondente também é mostrado, representando apenas um dos vasos de pressão.

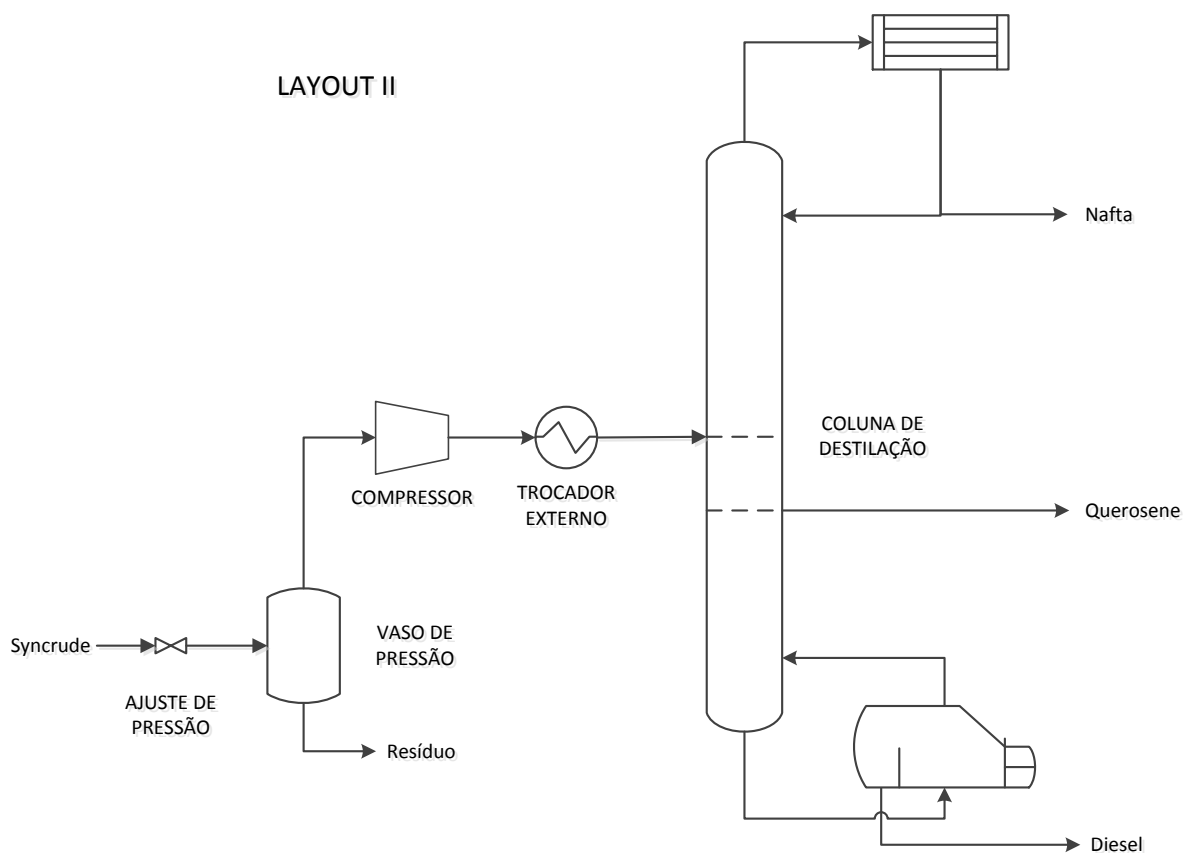


Figura IV-2 - Disposição dos Equipamentos no *Layout II*

IV.4.2 - Vazão da Carga

Inicialmente, a vazão de *syncrude* seria determinada através da estimativa da demanda brasileira por diesel no ano período 2011-2012 e comparada a valores de produção reais em plantas de GTL disponibilizados na literatura. O *déficit* brasileiro por diesel para esse período é estimado em 170-175 mil barris por dia, maior do que o valor referente a 2010 de 95 mil barris por dia (Petrobras firma acordo com Kuwait Petroleum para a compra de diesel, 2011).

Considerando que a produção da planta de GTL da Sasol em Ras Laffan, Qatar, que produz até 34.000 barris/dia, fica evidente que o *déficit* brasileiro não pode ser sanado apenas por uma planta produtora e, assim, não faz sentido projetar sistemas de recuperação capazes de gerar de 170-175 mil barris/dia de diesel. Dessa maneira, a vazão de *syncrude* considerada será próxima a da referida planta, de 40.000 barris/dia ou aproximadamente 230.000 kg/hr.

IV.4.3 - Composição da Carga

A composição da carga que deixa o reator segue o exposto na Figura III-6, sendo que as frações de C_1 - C_3 não são consideradas por se tratar do já mencionado *tailgas*. Dessa maneira, as porcentagens são recalculadas de C_4 - C_{55} e são apresentadas na Tabela IV-5.

Como a biblioteca do UniSim contempla apenas hidrocarbonetos até C_{30} , os demais compostos tiveram que ser obtidos por intermédio de pseudo-componentes, os quais tiveram suas propriedades críticas estimadas pelo Método de Joback. Esse método utiliza as chamada “contribuições de grupos” para compor tais propriedades. Para mais informações ver Reid *et al*, 1987.

Tabela IV-5– Composição do Syncrude

Componente	% Mássica	Componente	% Mássica	Componente	% Mássica
C ₄	3,640	C ₂₂	2,435	C ₄₀	0,605
C ₅	4,020	C ₂₃	2,225	C ₄₁	0,575
C ₆	4,325	C ₂₄	2,135	C ₄₂	0,520
C ₇	4,475	C ₂₅	2,035	C ₄₃	0,480
C ₈	4,525	C ₂₆	1,875	C ₄₄	0,435
C ₉	4,505	C ₂₇	1,735	C ₄₅	0,415
C ₁₀	4,475	C ₂₈	1,625	C ₄₆	0,370
C ₁₁	4,425	C ₂₉	1,525	C ₄₇	0,325
C ₁₂	4,275	C ₃₀	1,425	C ₄₈	0,305
C ₁₃	4,105	C ₃₁	1,325	C ₄₉	0,295
C ₁₄	3,975	C ₃₂	1,235	C ₅₀	0,285
C ₁₅	3,825	C ₃₃	1,135	C ₅₁	0,230
C ₁₆	3,575	C ₃₄	1,075	C ₅₂	0,220
C ₁₇	3,375	C ₃₅	0,935	C ₅₃	0,180
C ₁₈	3,025	C ₃₆	0,825	C ₅₄	0,170
C ₁₉	2,925	C ₃₇	0,775	C ₅₅	0,150
C ₂₀	2,735	C ₃₈	0,705		
C ₂₁	2,585	C ₃₉	0,625		

IV.4.4 - Curva PEV

A confecção da curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) tem por objetivo fornecer ao simulador dados da mistura de hidrocarbonetos. Para isso, a composição de *syncrude* obtida foi implementada no UniSim e o ajuste de temperatura foi empregado para se obter determinadas frações vaporizadas (β).

O primeiro ponto obtido na determinação da curva PEV à 1,0 atm corresponde a 56,9°C (fração vaporizada igual a zero), enquanto o último deles corresponde a 726,8°C (mistura totalmente vaporizada). A curva é mostrada a seguir.

Curva PEV (P = 1,0 atm)

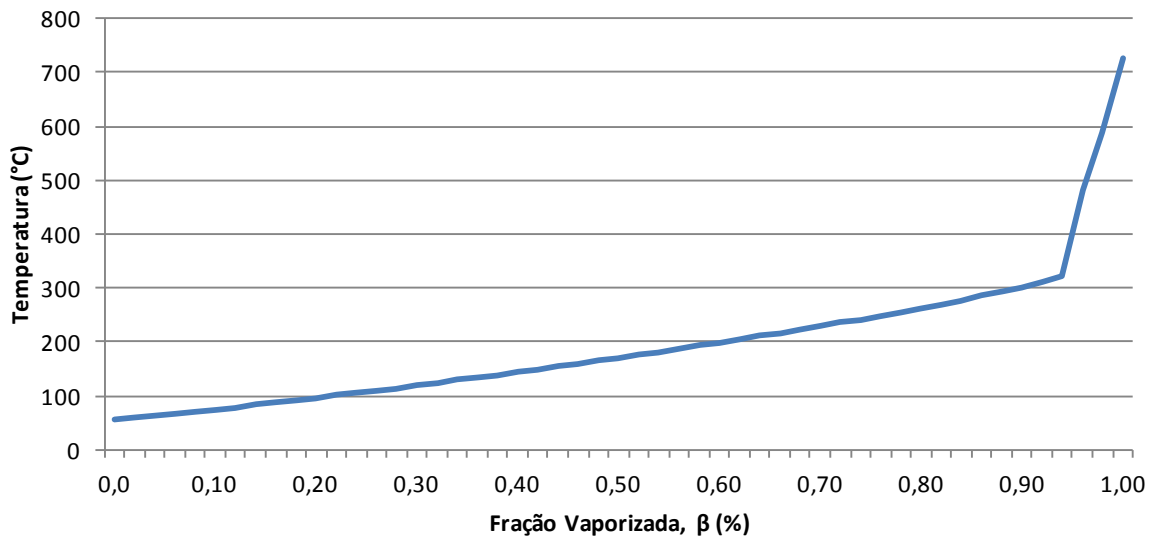


Figura IV-3- Curva PEV à 1atm

IV.4.5 - Definição dos Pseudo-Componentes

Ao utilizar os dados de ponto de ebulição oriundos da curva PEV, o UniSim gera pseudo-componentes. Os pseudo-componentes, segundo o UniSim, são mostrados a seguir como NBP (*Normal Boiling Point*).

A partir de tais componentes, a opção *Autocut* do UniSim fornece a distribuição de produtos baseada em faixas de ponto de ebulição. As frações consideradas para este projeto são mostradas na Tabela IV-7.

Tabela IV-6 – Distribuição Molar de Pseudo-componentes

Pseudo-componente	% Molar	Pseudo-componente	% Molar
NBP_64	8,20	NBP_316	0,85
NBP_78	7,06	NBP_333	0,32
NBP_92	6,51	NBP_347	0,30
NBP_107	6,16	NBP_361	0,29
NBP_121	5,90	NBP_376	0,27
NBP_135	5,69	NBP_391	0,24
NBP_149	5,49	NBP_407	0,21
NBP_164	5,29	NBP_421	0,20
NBP_178	5,11	NBP_442	0,38
NBP_192	4,93	NBP_469	0,38
NBP_206	4,75	NBP_498	0,45
NBP_221	4,58	NBP_525	0,51
NBP_235	4,39	NBP_552	0,52
NBP_249	4,17	NBP_579	0,48
NBP_263	3,95	NBP_607	0,46
NBP_277	3,70	NBP_635	0,45
NBP_292	3,55	NBP_680	1,03
NBP_305	3,23		

Tabela IV-7 - Distribuição de Cortes

Nome	Temperatura de corte (°C)		Fração Mássica
	Inicial	Final	
Leves	-	-	-
Nafta	56,41	180,00	0,347
Querosene	180,00	240,00	0,198
Diesel	240,00	340,00	0,275
Resíduo	340,00	774,61	0,180

Essa distribuição condiz em parte com o exposto na Tabela II-5, que mostra a faixa de ponto de ebulição do diesel como sendo de 180-357°C.

Embora a porcentagem total de “resíduo” e de diesel no *syncrude* atinja apenas 45,5%, enquanto nafta aparece com 34,7%, cabe ressaltar que não necessariamente a distribuição utilizada como base condiz com o que ocorre em uma planta de GTL focada na produção de diesel, como mostrado na Tabela III-1. Assim, possivelmente catalisadores de cobalto seriam utilizados para gerar quantidades maiores de frações pesadas e operações de hidrocrackeamento seguiriam a separação por destilação.

O gráfico seguinte sumariza as frações apresentadas pelo UniSim.

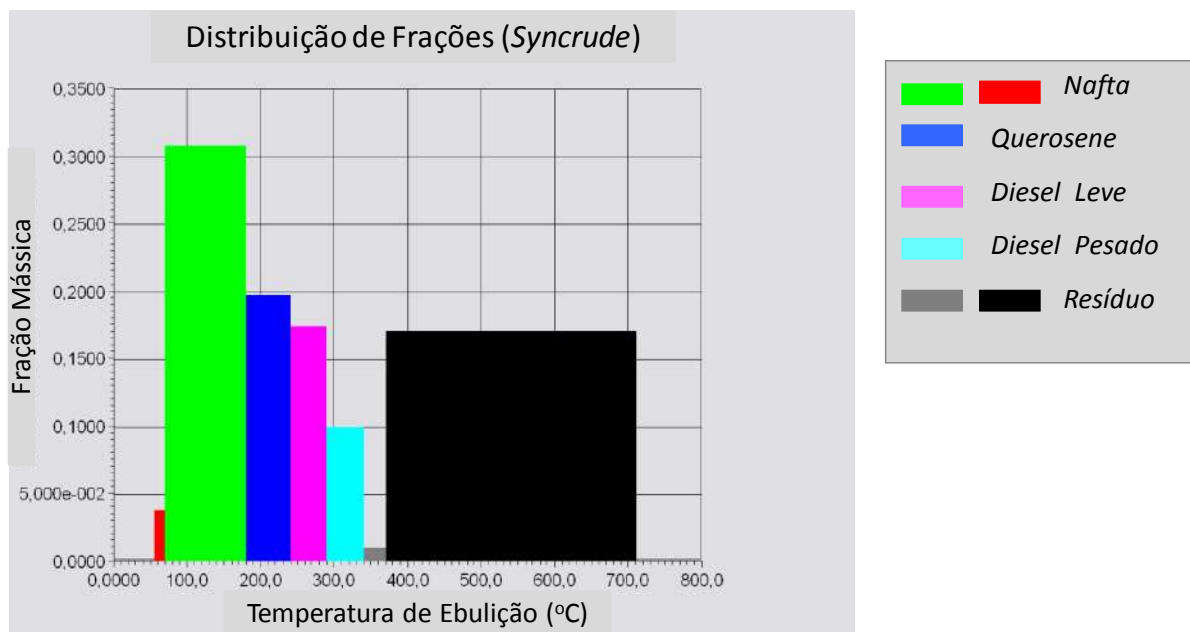


Figura IV-4– Distribuição de Cortes do Syncrude (Temp. de Ebulição (°C) x Fração Mássica)

IV.4.6 - Especificação da Coluna de Destilação

A especificação da coluna de destilação é normalmente realizada através do chamado “*Shortcut Distillation*”, ferramenta do UniSim que fornece estimativas preliminares acerca dos parâmetros da coluna através do método de Fenske-Underwood. Os parâmetros fornecidos ao simulador e os obtidos são sumarizados na tabela a seguir.

Tabela IV-8 – Parâmetros Fornecidos e Obtidos no *Shortcut Design*

Fornecido	Obtido
Correntes de entrada e saída	Razão de refluxo mínima
Identificação e composição dos componentes chave-leve e chave-pesado	Número mínimo de estágios
Pressões do condensador e do refeedor	Número de estágios
Razão de refluxo externa	Prato ótimo de carga
	Temperaturas do condensador e refeedor
	Vazões de líquido e vapor nas seções de absorção e de esgotamento
	Cargas térmicas do condensador e do refeedor

Uma das limitações dessa ferramenta é a impossibilidade de simular correntes de retirada laterais, que serão parte das colunas de destilação propostas. Assim, serão realizadas simulações de acordo com os cortes desejados. O objetivo desse procedimento é avaliar os parâmetros obtidos em cada uma das separações e orientar e dar base na definição completa da coluna. Em todos os casos, a fração vaporizada (β) da corrente de entrada na coluna foi especificada em 0,5 e as composições dos componentes chave-leve e chave-pesado em 5% da composição molar de entrada.

As características operacionais da coluna desenvolvida podem ser comparadas àquelas apresentadas por Coker (2010) para uma coluna de destilação atmosférica de petróleo.

Tabela IV-9– Operação de Coluna de Separação
(COKER, 2010)

Parâmetro	Valor
Vazão de Alimentação (bbl/dia)	10.000
Número de Estágios Teóricos	29
Pressão do Condensador (psia)	19,7
Pressão de Topo (psia)	28,7
Pressão de Fundo (psia)	32,7
Temperatura do Condensador (°C)	37,8
Temperatura de Topo (°C)	121
Temperatura de Fundo (°C)	316
Razão de Refluxo Externa	0,6

Após coletadas as informações do *short cut distillation*, serão definidos casos-base para ambos os *layouts*, utilizando fração vaporizada de carga (β) igual a 0,5 e razão de refluxo também igual a 0,5.

IV.4.6.1 Layout I

Para este caso, três simulações distintas serão realizadas, para os cortes: Nafta/Querosene, Querosene/Diesel e Diesel/Resíduo. Os resultados são apresentados a seguir.

Tabela IV-10– Resultados do *ShortCut Distillation* para o *Layout I*

<i>Shortcut</i>	1º: Nafta/Querosene		2º: Querosene/Diesel		3º: Diesel/Resíduo	
LK	NBP_178	0,00255	NBP_235	0,00219	NBP_333	0,000160
HK	NBP_192	0,00246	NBP_249	0,00209	NBP_347	0,000152
Vazão de <i>syncrude</i> (kg/hr)	273.000					
Pressão condensador (atm)	1,0		1,0		1,0	
Pressão refeedor (atm)	1,5		1,5		1,5	
Razão de refluxo	1,5		1,5		1,5	
Razão de refluxo mínima	0,720		0,341		0,029	
Numero mínimo de estágios	20,893		20,103		21,049	
Número de estágios	33,874		27,947		26,520	
Estágio ótimo de carga	16,619		12,523		9,702	
Temp. condensador (°C)	111,2		122,7		132,6	
Temp. refeedor (°C)	280,4		328,7		510,5	

Com essas informações, foram estipuladas as especificações para a coluna de destilação do caso-base. Os parâmetros definidos foram a recuperação das frações de Nafta, Querosene e Diesel usando uma razão de refluxo igual a 1,5. Como a faixa de ponto de ebulição é uma propriedade que pode caracterizar as frações, foram escolhidos os pseudo-componentes de maior temperatura de ebulição da fração em questão para serem especificados. O item “% de Frações Recuperadas” da Figura IV-5 e da Figura IV-6 referem-se a esses componentes.

Além disso, buscou-se atingir uma maior recuperação de diesel, expressa pela quantidade mássica de diesel na corrente de saída, em relação a quantidade mássica na entrada. Para isso, somou-se a contribuição dos pseudo-componentes de NBP_249 a NBP_333. Os parâmetros obtidos são sumarizados na figura a seguir e na tabela apresentada.

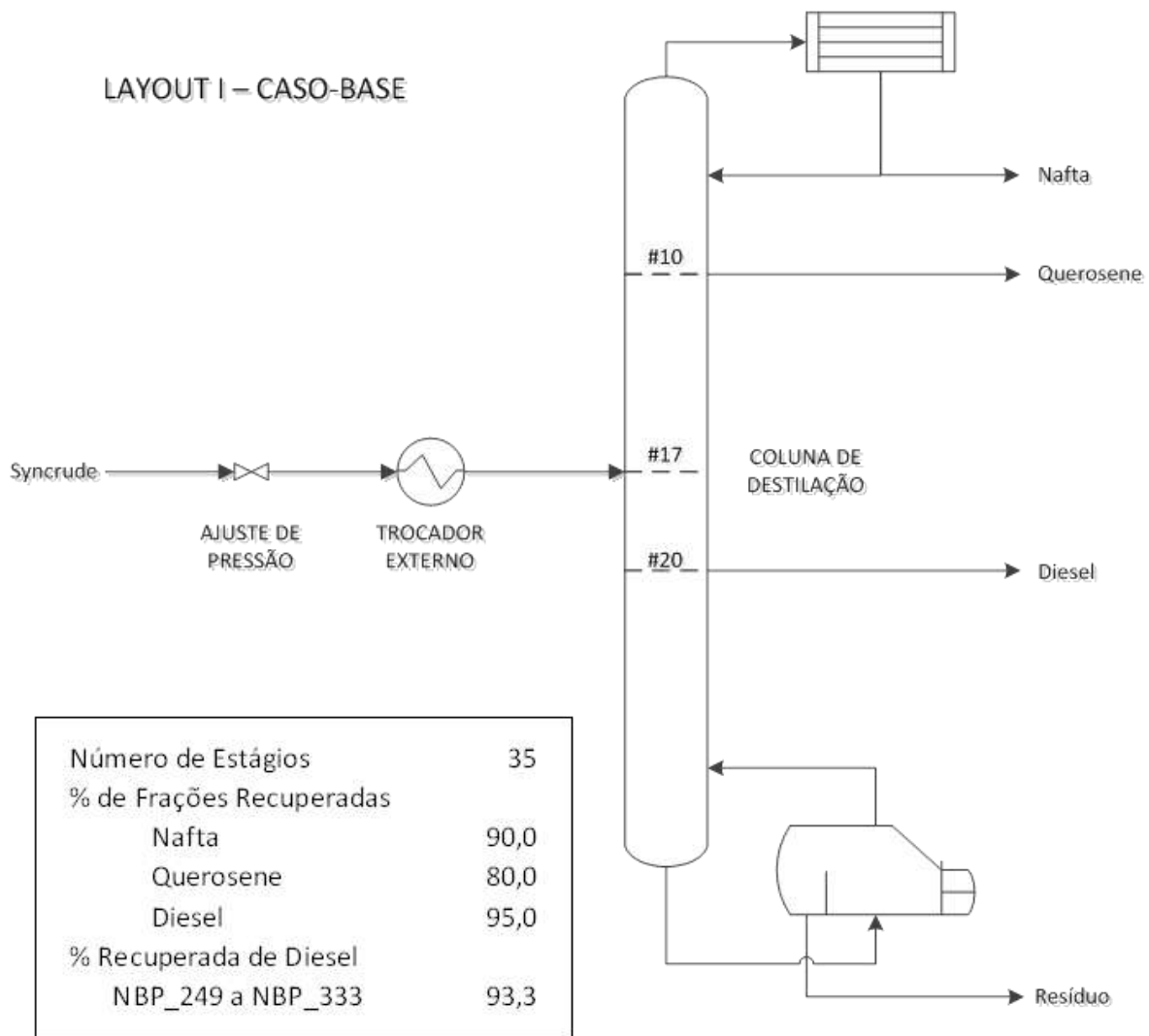


Figura IV-5 - Condições de Operação da Coluna de Destilação do *Layout I*

Tabela IV-11– Condições de Operação da Coluna de Destilação do *Layout I*

Condições da coluna	
Pressão de topo	1,0atm
Pressão de fundo	1,5atm
Temperatura de topo	103,4
Temperatura de fundo	410,5
Razão de refluxo	1,5
Carga térmica do condensador	9,66E+07 kJ/h
Carga térmica do refeedor	9,74E+07kJ/h

IV.4.6.2 *Layout II*

Para esse caso, apenas duas simulações distintas foram realizadas, para os cortes: Nafta/Querosene, Querosene/Diesel. Os resultados são apresentados abaixo.

Tabela IV-12– Resultados do *Shortcut Distillation* para o *Layout II*

<i>Shortcut</i>	1°: Nafta/Querosene		2°: Querosene/Diesel	
LK	NBP_178	0,00285	NBP_235	0,00235
HK	NBP_192	0,00274	NBP_249	0,00216
Vazão de <i>syncrude</i> (kg/hr)	172.400			
Pressão condensador (atm)	1,34		1,34	
Pressão refeedor (atm)	2,22		2,22	
Razão de refluxo	1,5		1,5	
Razão de refluxo mínima	0,648		0,296	
Numero mínimo de estágios	20,416		20,317	
Número de estágios	32,022		27,809	
Estágio ótimo de carga	15,243		11,794	
Temp. condensador (°C)	111,2		122,4	
Temp. refeedor (°C)	268,7		310,9	

Com essas informações, foram estipuladas as especificações para a coluna de destilação do caso-base. Os critérios de convergência das mesmas foram definidos como a composição de recuperação dos cortes Nafta e Querosene, além da razão de refluxo igual a 1,5.

Novamente, os pseudo-componentes de maior temperatura de ebulição da fração em questão foram utilizados para a convergência, bem como parâmetros que maximizassem a recuperação de diesel.

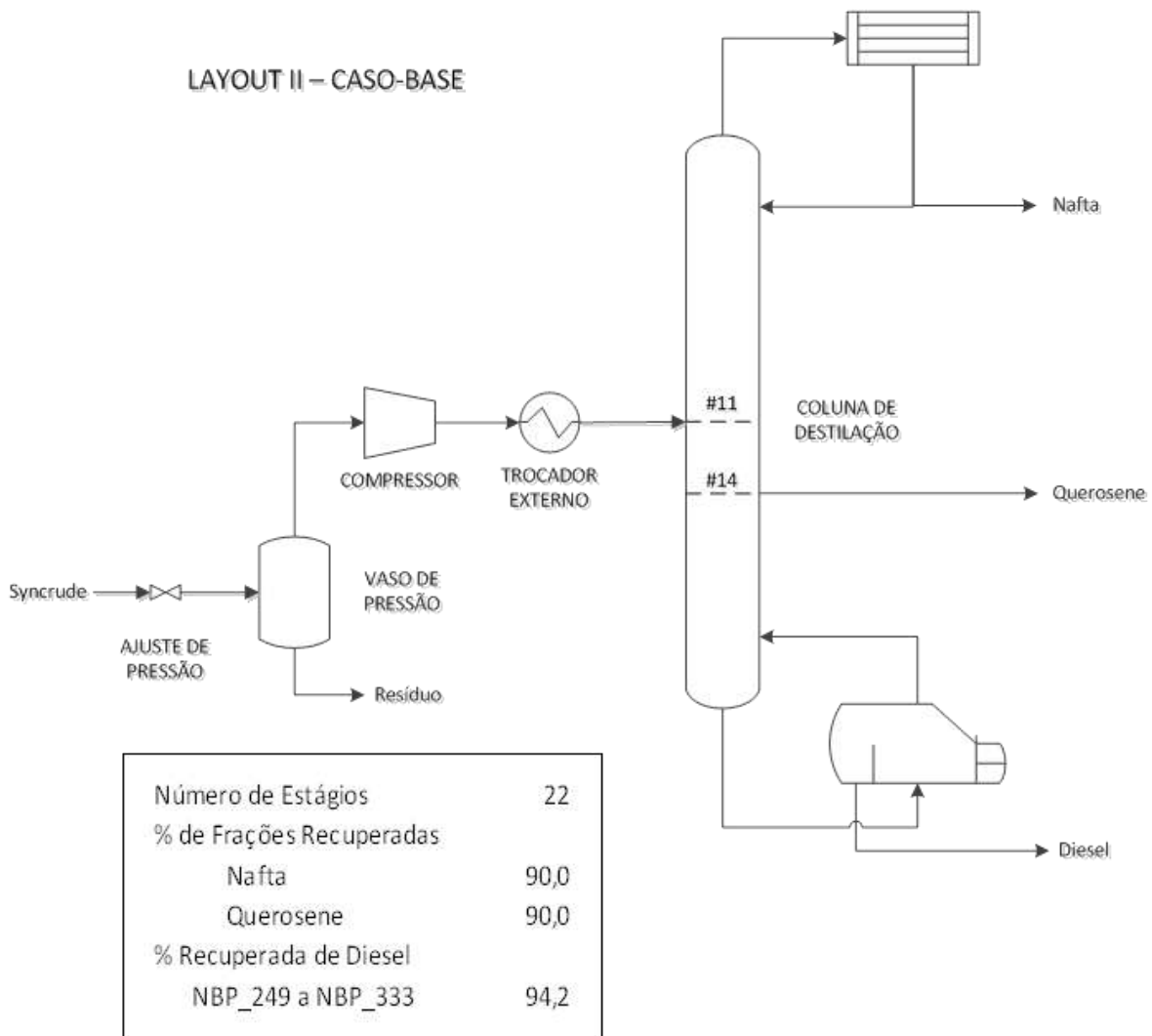


Figura IV-6 - Condições de Operação da Coluna de Destilação do *Layout II*

Tabela IV-13– Condições de Operação da Coluna de Destilação do *Layout II*

Condições da coluna	
Pressão de topo	1,0atm
Pressão de fundo	1,5atm
Temperatura de topo	103,6
Temperatura de fundo	283,9
Razão de refluxo	1,5
Carga térmica do condensador	9,78E+07 kJ/h
Carga térmica do refeedor	7,39E+07kJ/h

IV.4.7 - Variáveis de Projeto

As variáveis de projeto consistem em especificações da coluna de destilação que serão variadas para a verificação de qual conjunto irá resultar em menor custo para os sistemas de

separação apresentados, *Layouts* I e II. Na análise de custos realizada foram feitas simplificações, então ela será capaz apenas de indicar tendências dos custos.

Dentre as muitas variáveis que poderiam ser alteradas para busca configuração que mais se aproxime da ótima, pode-se citar: número de estágios da coluna, estágios de carga e retiradas, fração vaporizada da carga (β), razão de refluxo externa, entre outras. O ajuste dessas variáveis altera o comportamento termodinâmico da separação e hidráulico no interior da coluna e, conseqüentemente, afeta suas características mecânicas.

Para ambos os *layouts*, serão variados os parâmetros:

- Razão de refluxo externa (condensador); e
- Fração vaporizada da carga (β).

Os valores atribuídos para ambos são mostrados na tabela a seguir. Para cada valor de razão de refluxo, foram simulados os 10 valores de β apresentados. Principalmente em relação à fração vaporizada, foram verificados limites de convergência das colunas, impossibilitando uma variação de 0,0 e 1,0.

Tabela IV-14– Valores das Variáveis de Projeto

Razão de Refluxo	Fração Vaporizada (β)
1,0	0,10
1,1	0,20
1,2	0,30
1,3	0,40
1,4	0,50
1,5	0,60
1,6	0,70
1,7	0,80
1,8	0,85
1,9	0,90
2,0	

Após a avaliação de custos, será realizada avaliação da recuperação de diesel em relação à carga. Isso permite, dentre as configurações mais promissoras economicamente, verificar quais demonstram maior eficiência de separação de diesel.

Capítulo V - Avaliação de Resultados

V.1 - Introdução

Os resultados obtidos nas simulações dos sistemas de separação propostos foram avaliados para averiguar qual configuração possui maior indicação para um projeto rigoroso tanto do ponto de vista econômico quanto de recuperação de diesel.

Foi realizado um total de 110 simulações para cada *layout*, mantendo-se um dos valores de variáveis de projeto fixo e variando os valores das outras variáveis. Conforme descrito no capítulo anterior, o *Tray Sizing Utility* do UniSim foi empregado para avaliar os parâmetros físicos da coluna. A avaliação econômica do *layout* proposto será baseada nos seguintes parâmetros:

- Dimensões principais: diâmetro e altura,
- Cargas térmicas: condensador e refeedor;
- Custo de utilidades quentes e frias; e
- Custo fixo total, segundo metodologia proposta.

Na avaliação econômica serão feitas as comparações entre o *Layout I* e o *Layout II* e, finalmente, será realizada uma avaliação global dos resultados.

V.2 - Resultados

V.2.1 - *Layout I*

O primeiro sistema de recuperação de frações do *syncrude*, representado na Figura IV-5 e na Tabela IV-11, consiste em uma única coluna de destilação que apresenta o perfil de temperatura apresentado na Figura V-1. Esse perfil mostra uma variação grande de temperatura necessária para que a coluna seja capaz de realizar a separação.

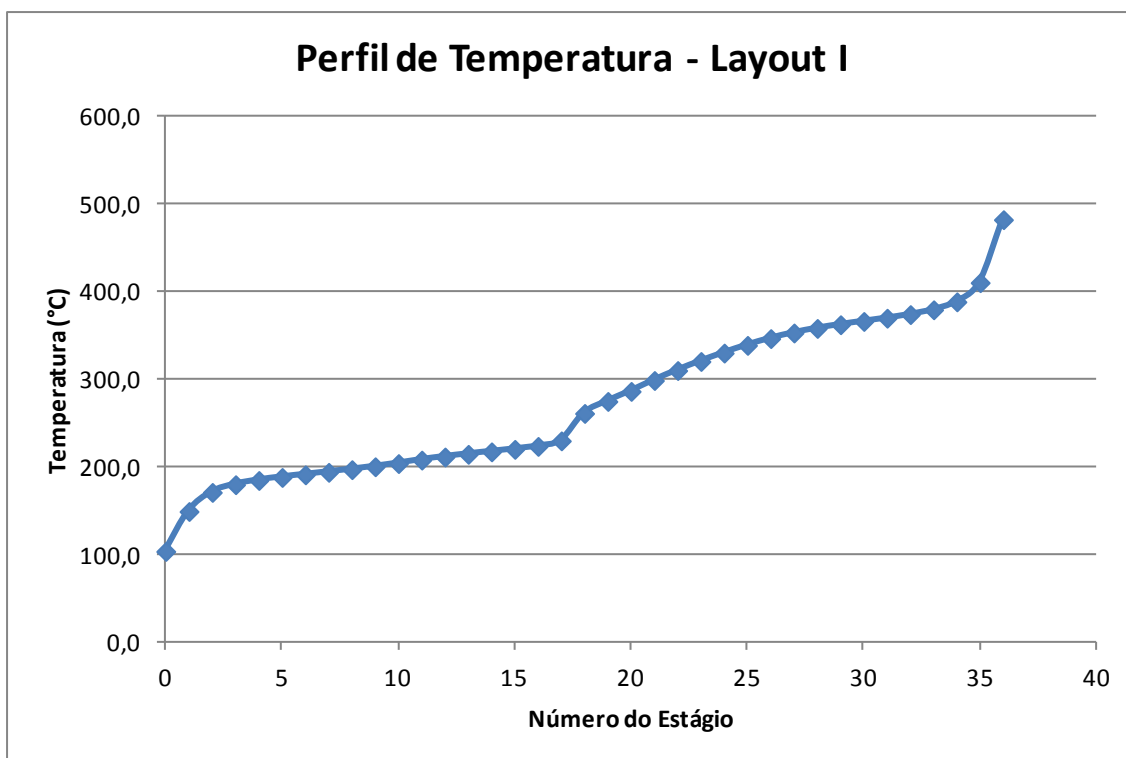


Figura V-1 - Perfil de Temperatura da Coluna de Destilação do *Layout I*

A simulação da unidade I (*Layout I*) resultou nos parâmetros expostos na Tabela V-1, onde são expostas as propriedades físico-químicas do diesel obtido na unidade simulada (massa específica e viscosidade), para comparação com as propriedades do óleo diesel S50, cujas especificações são apresentadas na Tabela V-2 (Resolução da ANP nº 32 (16/10/2007)).

Tabela V-1– Parâmetros Obtidos da Simulação do Caso-Base (*Layout I*)

	Parâmetros	Unidade	Valor
Mecânicos	Diâmetro externo do casco	M	4,88
	Altura do casco	M	21,34
Cargas térmicas	Condensador	kJ/h	9,66E+07
	Refrervedor	kJ/h	9,74E+07
Custo	Coluna de destilação	US\$	2.538.079,60
Propriedades físico-químicas	Massa específica	kg/m ³	840,5
	Viscosidade	cSt	4,301
Recuperação de diesel		% mássica	93,3

Tabela V-2 - Propriedades Fisico-Químicas do Diesel

(Resolução da ANP n° 32, 2007)

Parâmetros	Unidade	Valor
Propriedades físico-químicas	Massa específica (à 20°C)	kg/m ³
	Viscosidade (à 40°C)	cSt

As estimativas obtidas para a massa específica e viscosidade se enquadram na faixa de valores de referência.

V.2.2 - *Layout II*

O segundo sistema de recuperação utiliza vasos de pressão para separação da fração mais pesada do *syncrude*, fazendo com que a carga da coluna de destilação seja composta de uma fração mais leve. Este *layout* segue o exposto na Figura IV-6 e na Tabela IV-13. A coluna apresenta o seguinte perfil de temperatura.

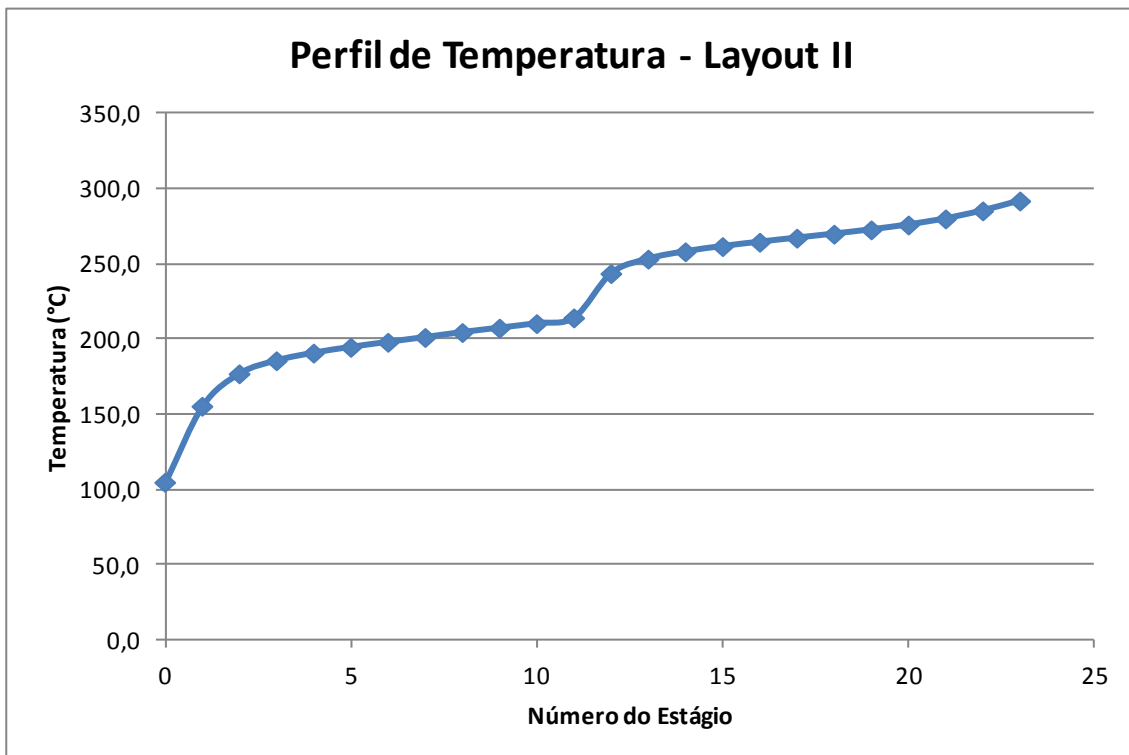


Figura V-2 - Perfil de Temperatura da Coluna de Destilação do *Layout II*

Comparando os dois perfis de temperatura, fica claro que a retirada de frações pesadas antes da entrada na coluna de destilação permitiu operação com temperaturas mais baixas no refeedor. Os parâmetros obtidos para o *Layout II* são apresentados na Tabela V-3.

Tabela V-3 - Parâmetros Obtidos da Simulação do Caso-Base (*Layout II*)

Parâmetros	Unidade	Valor	
Mecânicos	Diâmetro externo do casco	M	4,72
	Altura do casco	M	13,40
Cargas térmicas	Condensador	kJ/h	9,78E+07
	Refrervedor	kJ/h	7,39E+07
Custo	Coluna de destilação e vasos de pressão	US\$	2.584.480,16
Propriedades físico-químicas	Massa específica (à 20°C, ref. 820 a 850)	kg/m ³	835,8
	Viscosidade (à 40°C, ref. 2,0 a 5,0)	cSt	3,078
Recuperação de diesel		% mássica	94,2

Novamente, as propriedades físico-químicas estimadas para o diesel na unidade II (*Layout II*) se enquadram aos valores de referência (vide Tabela V-2).

V.3 - Razão de Refluxo

V.3.1 - *Layout I*

A avaliação deste parâmetro foi realizada partindo-se da coluna de destilação base e variando a sua razão de refluxo. Estão apresentados os resultados obtidos na simulação na Figura V-3 à Figura V-6.

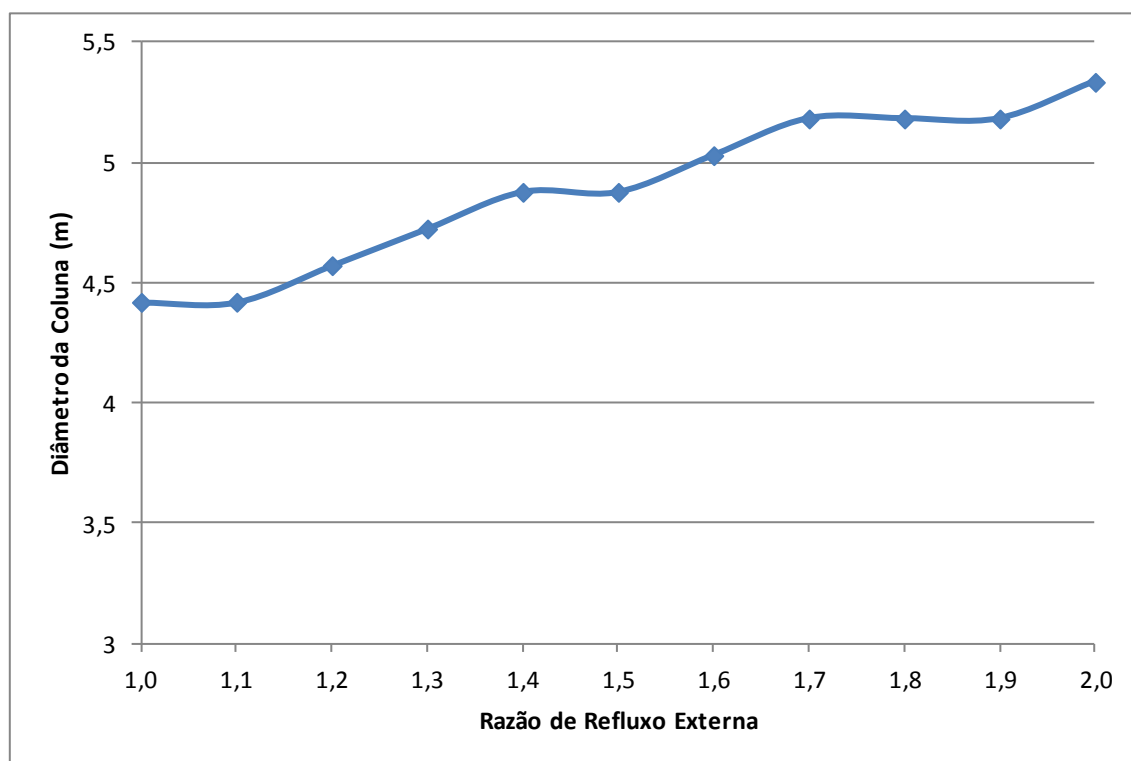


Figura V-3 – Influência da Razão de Refluxo Externa no Diâmetro da Coluna (*Layout I*)

O diâmetro da coluna aumenta com o aumento da razão de refluxo externa. Comportamento esperado, já que uma maior vazão de líquido retorna à coluna e o diâmetro é função das vazões internas.

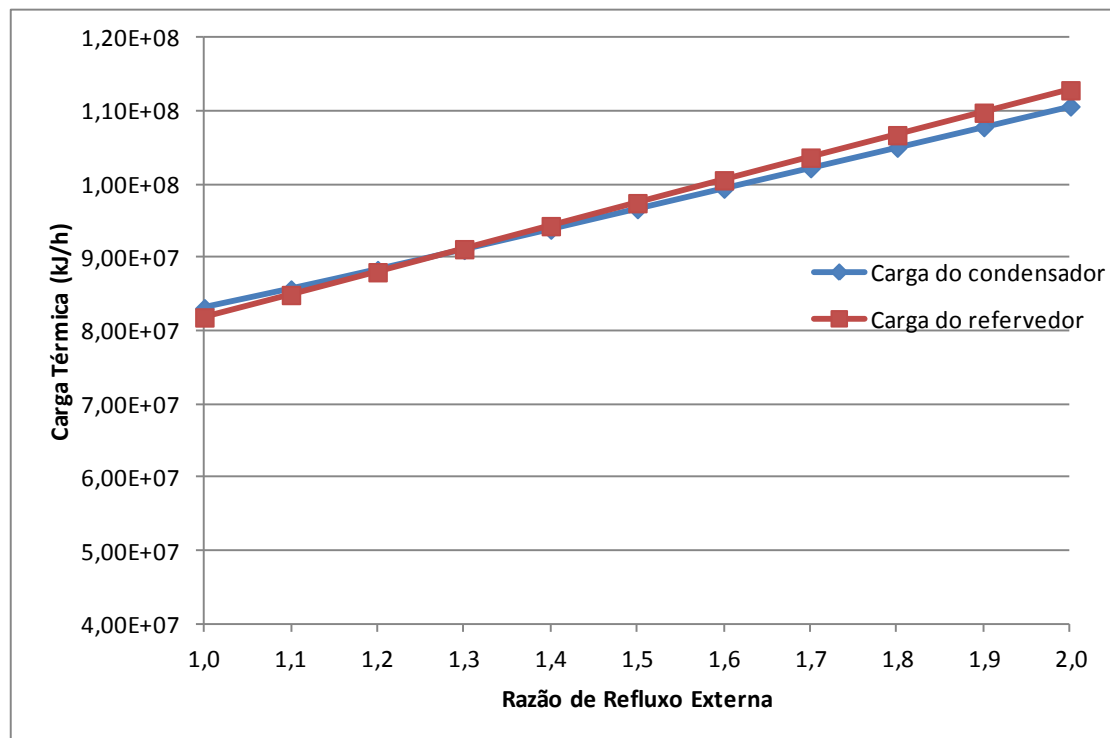


Figura V-4 – Influência da Razão de Refluxo Externa nas Cargas do Condensador e do Refervedor
(Layout I)

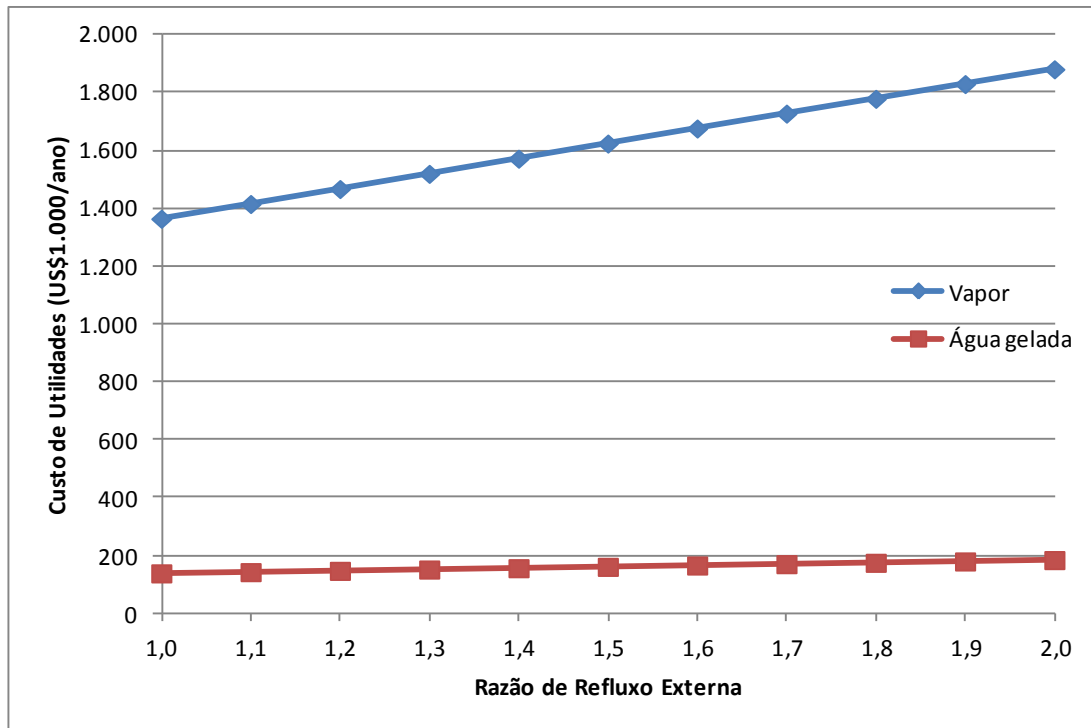


Figura V-5 – Influência da Razão de Refluxo Externa no Custo de Utilidades (*Layout I*)

Ambas as cargas térmicas (condensador e refeedor) mostram comportamento aproximadamente linear, crescente e de ordem de grandeza similar. Uma tendência que pode ser notada é o aumento da importância da carga do refeedor em relação à do condensador com o aumento da razão de refluxo. Vazões maiores retornando no topo da coluna explicam esse fato, já que maior energia é necessária no refeedor para vaporização. Para baixas razões de refluxo, uma maior parte do vapor no topo é condensada e retirada como produto.

Em relação aos custos de utilidades, ambos mostram elevação com o aumento da razão de refluxo, sendo que o custo de vapor apresenta maior inclinação. Pelos custos apresentados na Tabela IV-4, a contribuição do vapor para o custo de utilidades é mais elevado.

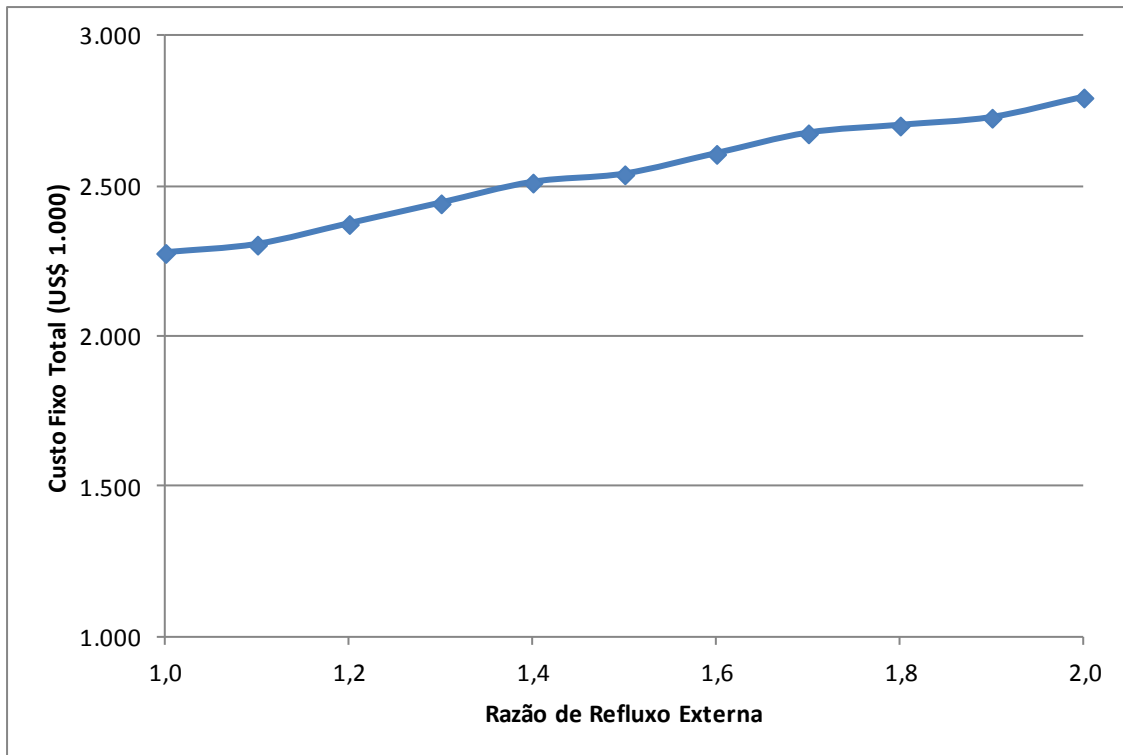


Figura V-6 – Influência da Razão de Refluxo Externa no Custo Fixo Total (*Layout I*)

O custo fixo total dos equipamentos cresce com o aumento da razão de refluxo externa, devido ao aumento de diâmetro verificado na Figura V-3 e do aumento do custo do refeedor e do condensador que é diretamente proporcional à carga térmica mostrada na Figura V-4. Uma variação de custo de 23 % é verificada entre as colunas operando a razão de refluxo de 1,0 e 2,0.

V.3.2 - *Layout II*

Os resultados obtidos para a unidade II (*Layout II*) são mostrados na Figura V-7 a Figura V-10.



Figura V-7 – Influência da Razão de Refluxo Externa e Diâmetro da Coluna (*Layout II*)

De forma análoga ao verificado para o *Layout I*, há aumento do diâmetro da coluna com o aumento da razão de refluxo.

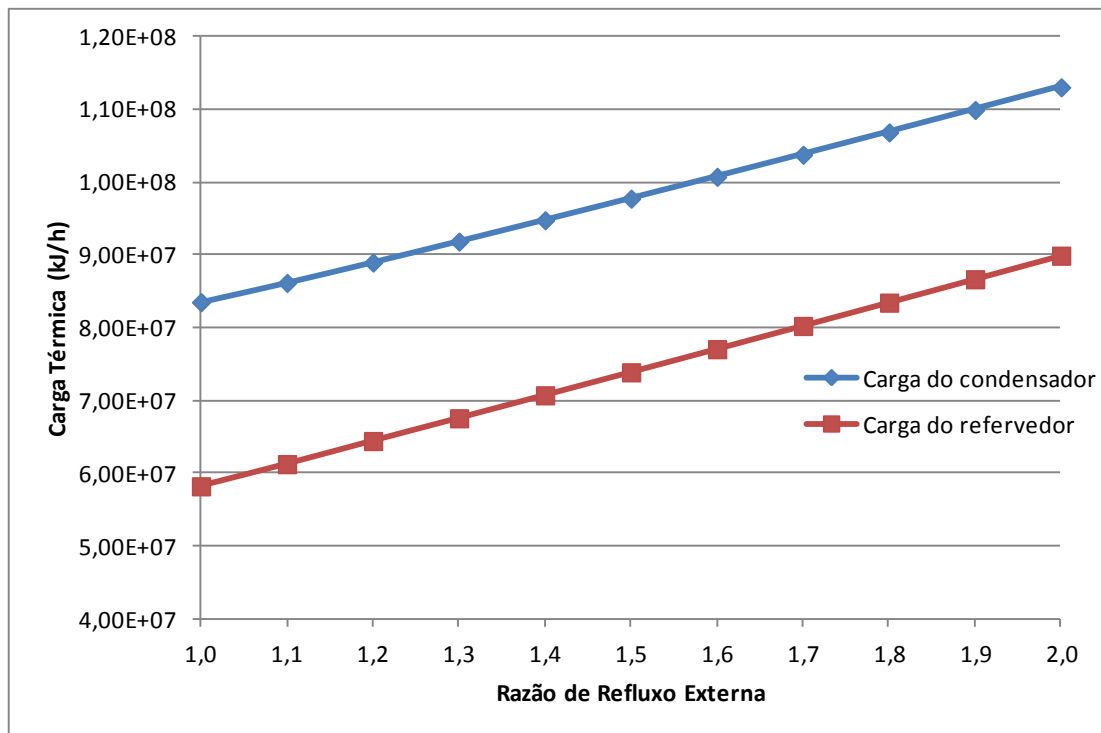


Figura V-8 – Influência da Razão de Refluxo Externa e Cargas do Condensador e Refervedor (*Layout*

II)

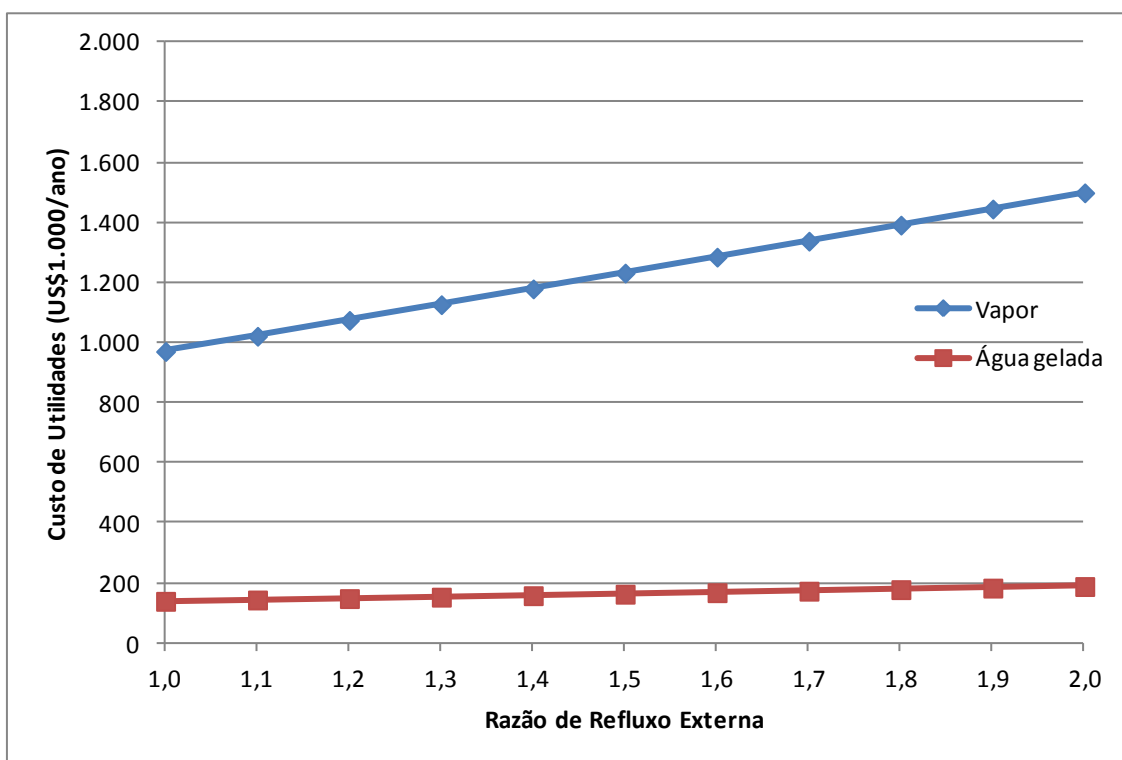


Figura V-9 – Influência da Razão de Refluxo Externa e Custo de Utilidades (*Layout II*)

Para o *Layout II*, embora também haja aumento das cargas térmicas com o aumento da razão de refluxo, verifica-se maior diferença entre essas, com o condensador tendo maior dispêndio de energia na faixa analisada. Mesmo assim, o menor custo da água de resfriamento mantém o gasto com vapor consideravelmente acima.

A carga térmica do refeedor possui taxa de crescimento maior do que a do condensador, de forma semelhante ao verificado no primeiro sistema de separação.

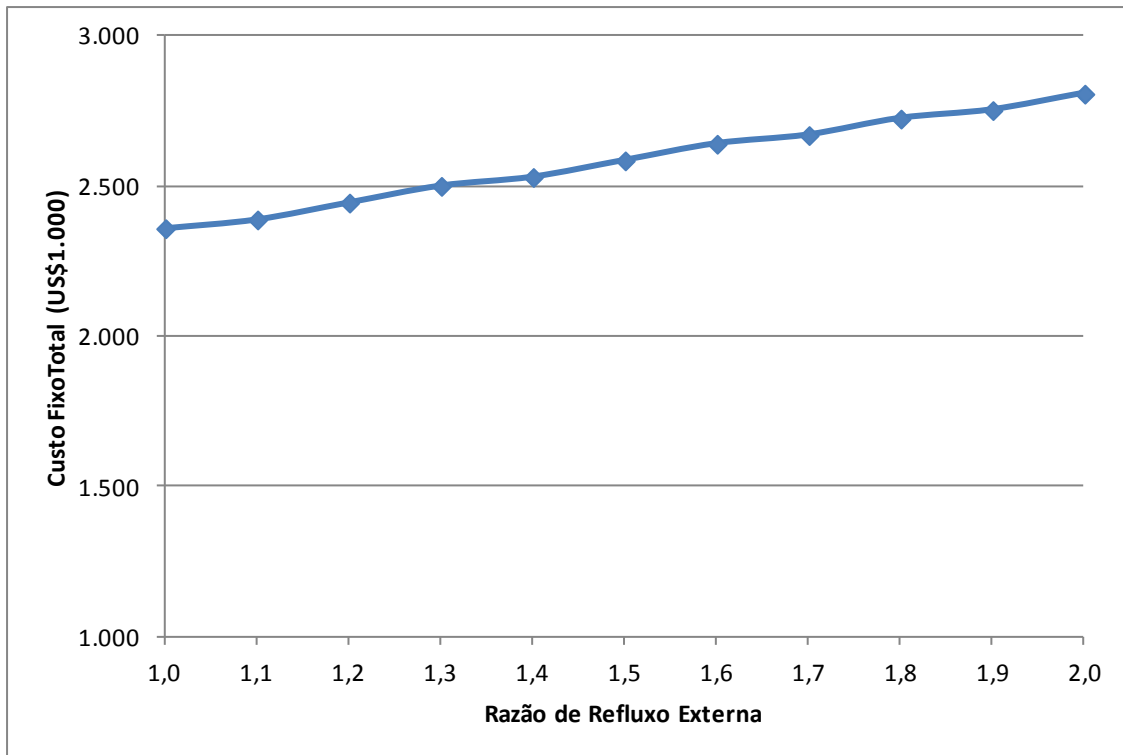


Figura V-10 – Influência da Razão de Refluxo Externa e Custo Fixo Total (*Layout II*)

O custo fixo total também apresenta crescimento com o aumento da razão de refluxo. Verifica-se uma variação de custo entre os extremos da faixa analisada ligeiramente menor do que no *Layout I*.

V.4 - Influência da Fração Vaporizada (β)

V.4.1 - *Layout I*

A análise deste parâmetro foi realizada partindo-se da coluna de destilação do caso-base e modificando-se, apenas, a fração vaporizada de sua alimentação. Da Figura V-11 à Figura V-14 são apresentados os resultados obtidos na simulação.

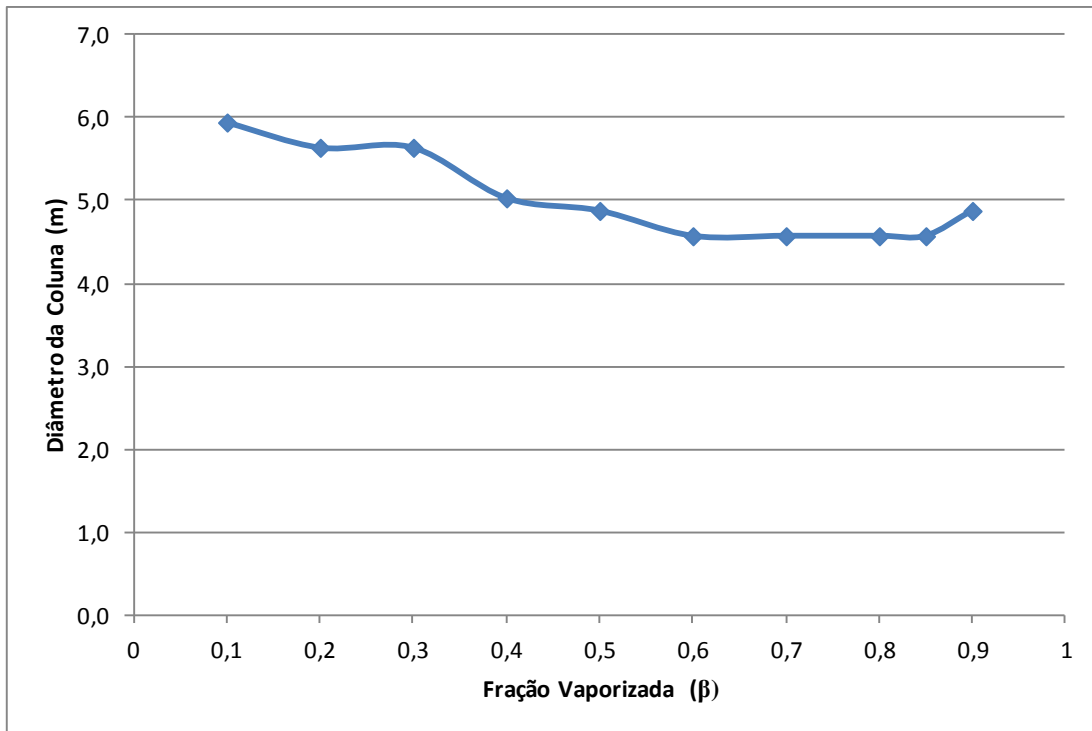


Figura V-11 – Influência da Fração Vaporizada (β) no Diâmetro da Coluna (*Layout I*)

De forma geral, verifica-se redução do diâmetro da coluna de destilação com aumento da fração vaporizada da carga.

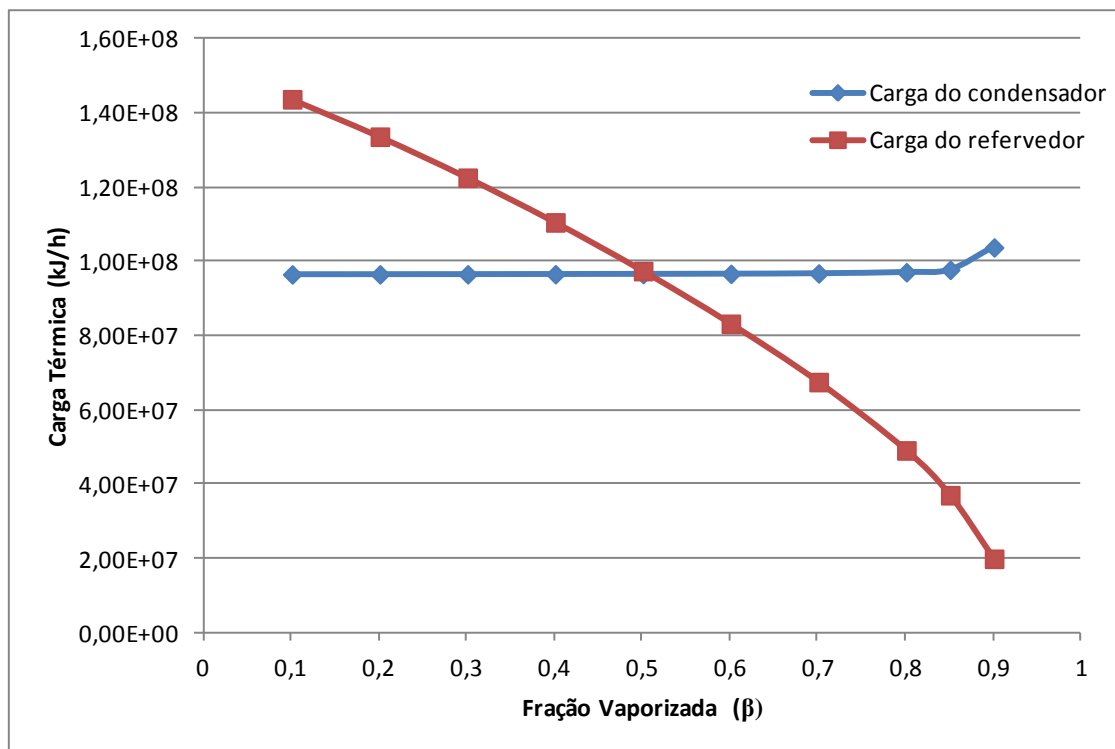


Figura V-12 - Influência da Fração Vaporizada (β) e Cargas do Condensador e Refeedor (*Layout I*)

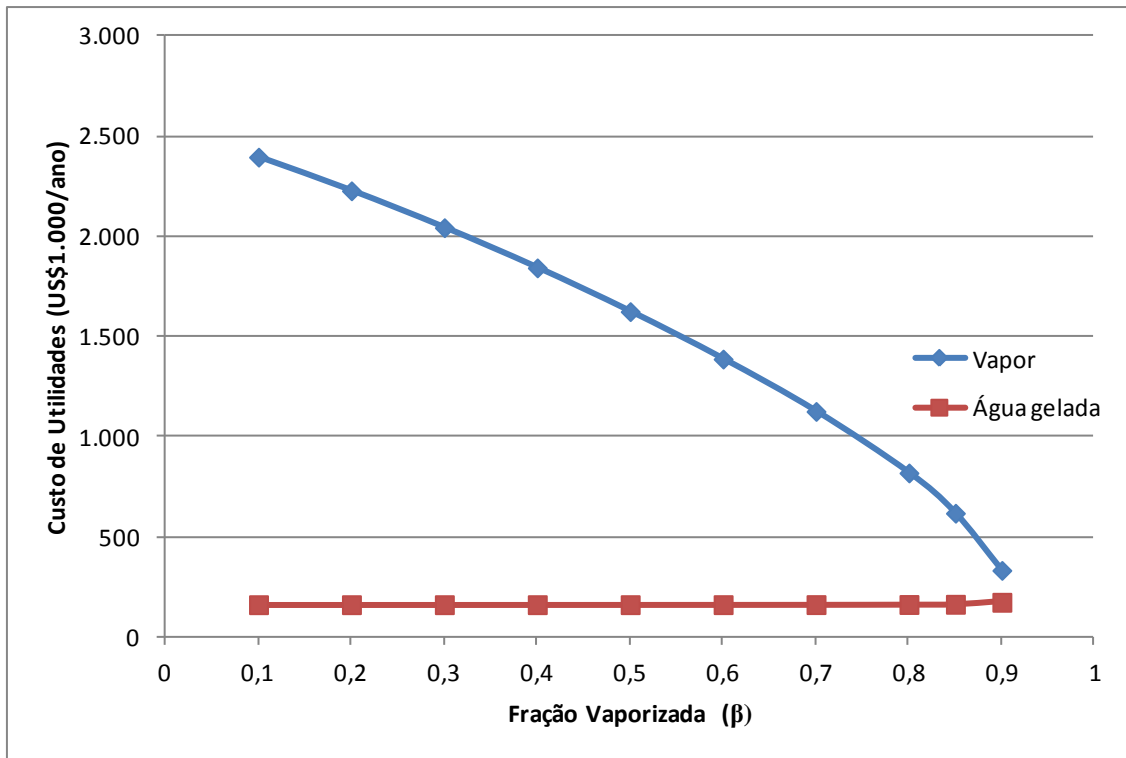


Figura V-13 - Influência da Fração Vaporizada (β) e Custo de Utilidades (*Layout I*)

A carga térmica do condensador e do refeedor apresentam comportamentos bastante distintos com o aumento da fração vaporizada. Enquanto o condensador mostra elevação discreta, o refeedor necessita de uma carga bem menor.

O custo de vapor decresce porque diminui a demanda de vapor. O custo relacionado a uma fração vaporizada igual a 0,9 é cerca de 9-10 vezes menor em relação à β igual a 0,1. O custo de água de resfriamento se mantém aproximadamente constante e, mesmo no mínimo de custo de vapor, ainda é menor do que esse último.

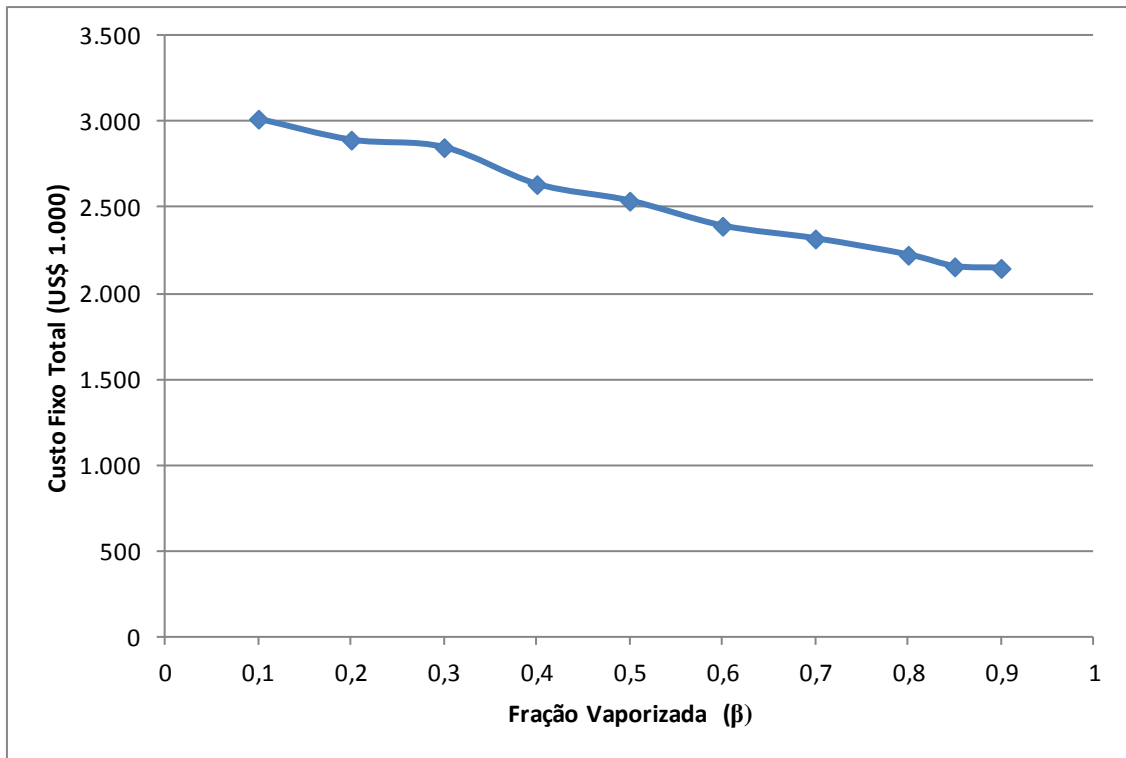


Figura V-14 - Influência da Fração Vaporizada (β) e Custo Fixo Total (*Layout I*)

Devido à redução do diâmetro, o custo fixo total do sistema de separação também tende a diminuir, atingindo um valor mínimo de cerca de US\$ 2.146.510, em $\beta = 0,9$. A redução em relação ao valor máximo é de aproximadamente 40%.

V.4.2 - *Layout II*

Os gráficos referentes ao *Layout II* são mostrados a seguir.

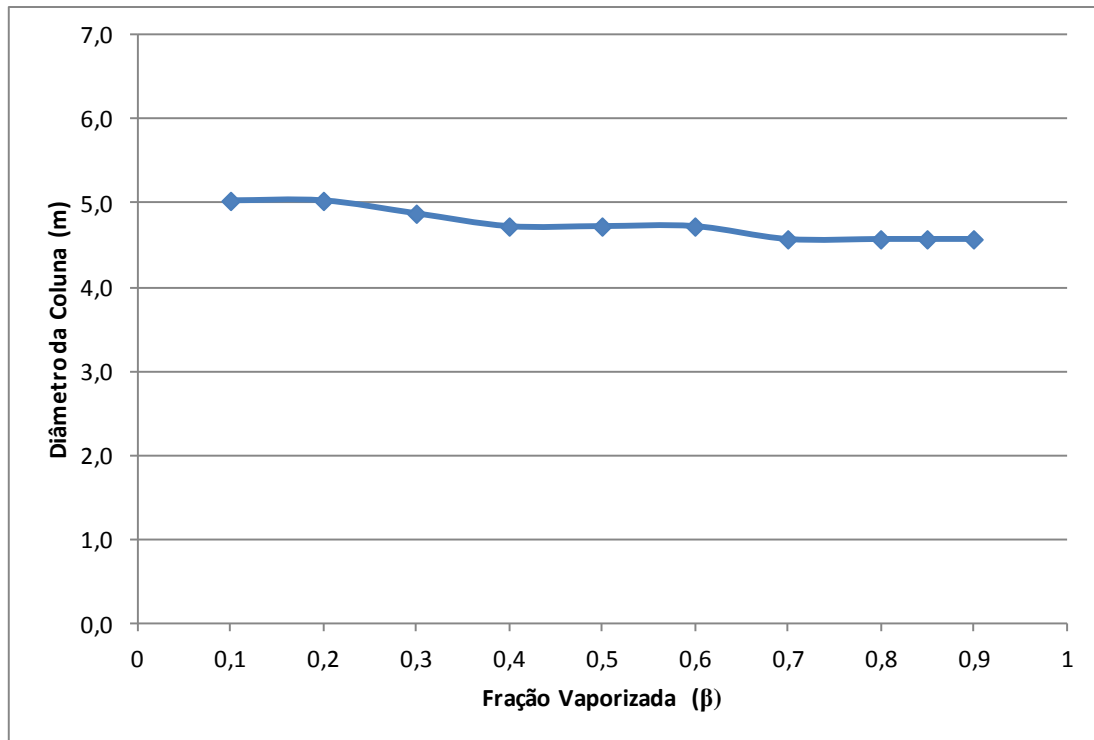


Figura V-15 - Influência da Fração Vaporizada (β) e Diâmetro da Coluna (*Layout II*)

Também é verificada redução do diâmetro da coluna de destilação para carga mais pobre em produtos pesados, contudo, a variação é pequena quando comparada à Figura V-11.

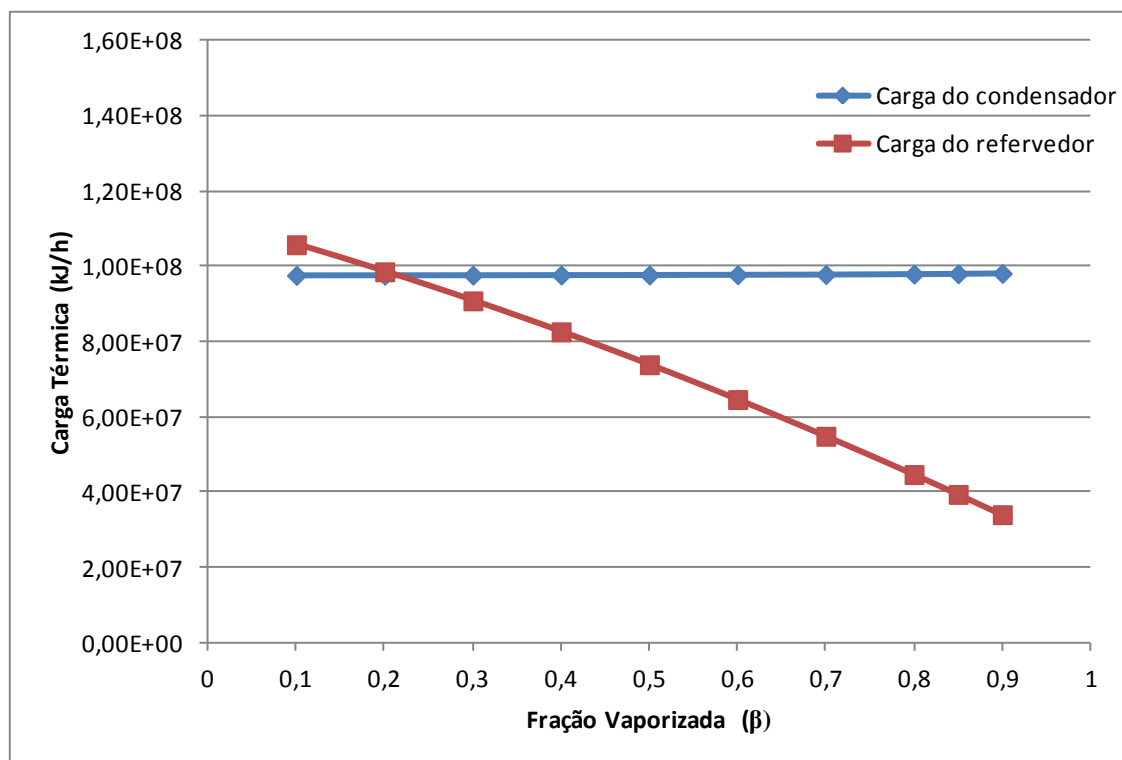


Figura V-16 - Influência da Fração Vaporizada e Cargas do Condensador e Refervedor (*Layout II*)

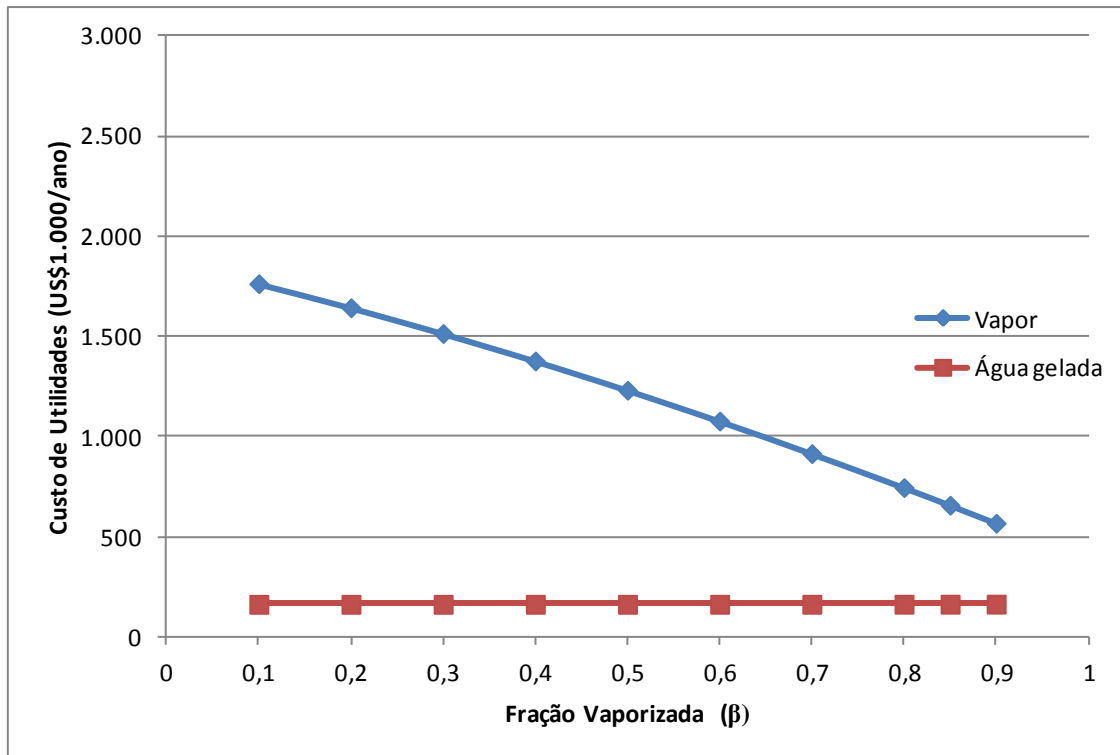


Figura V-17 - Influência da Fração Vaporizada (β) e Custo de Utilidades (*Layout II*)

Tanto na unidade I como na unidade II a carga exigida no refeedor também decresce consideravelmente com o aumento da fração vaporizada. Uma das diferenças é que, neste caso, a demanda energética no refeedor é menor do que na unidade I até $\beta = 0,85$. Possivelmente, esse comportamento pode ser atribuído à menor presença de compostos pesados.

A carga do condensador é bastante similar, tanto em ordem de grandeza, quanto em comportamento. Isso mostra que a fração pesada do *syncrude* afeta pouco o comportamento do condensador de topo.

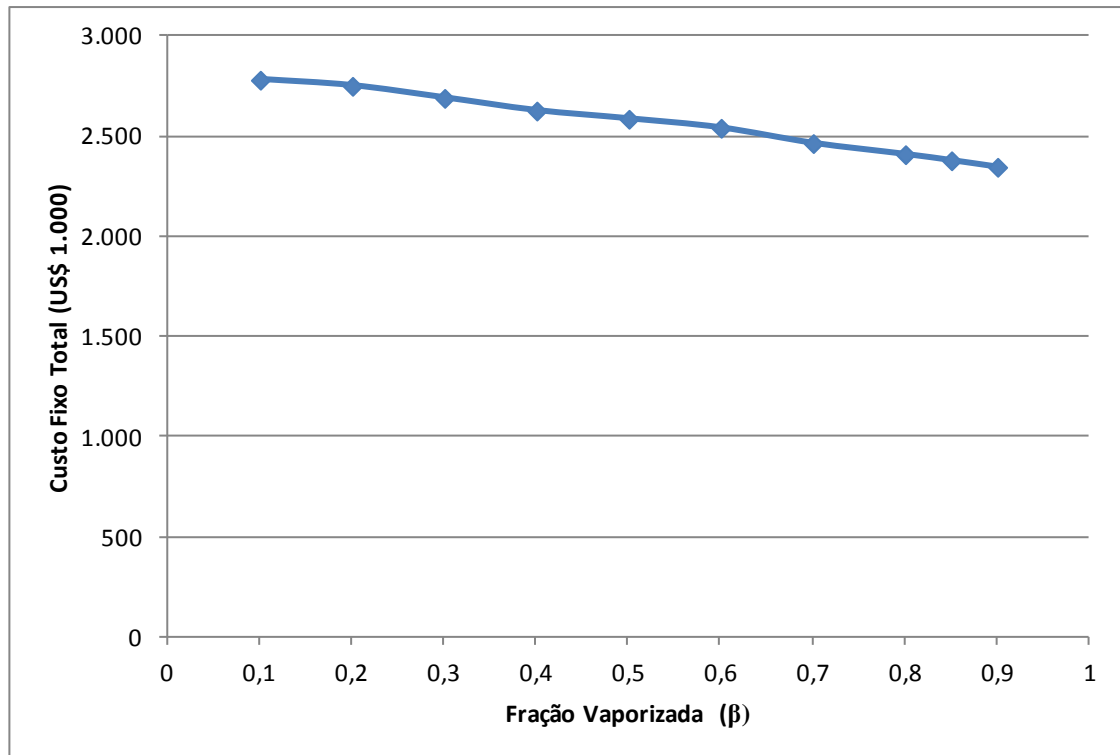


Figura V-18—Influência da Fração Vaporizada (β) e Custo Fixo Total (*Layout II*)

Devido a uma redução menos significativa do diâmetro da coluna nesta configuração, o custo fixo total também apresenta redução mais branda. O valor mínimo é de cerca de US\$ 2.344.670.

V.5 - Comparação entre *Layouts*

Do ponto de vista de custo de capital, os gráficos expostos anteriormente indicam os seguintes valores mínimos, com as contribuições de cada equipamento presente.

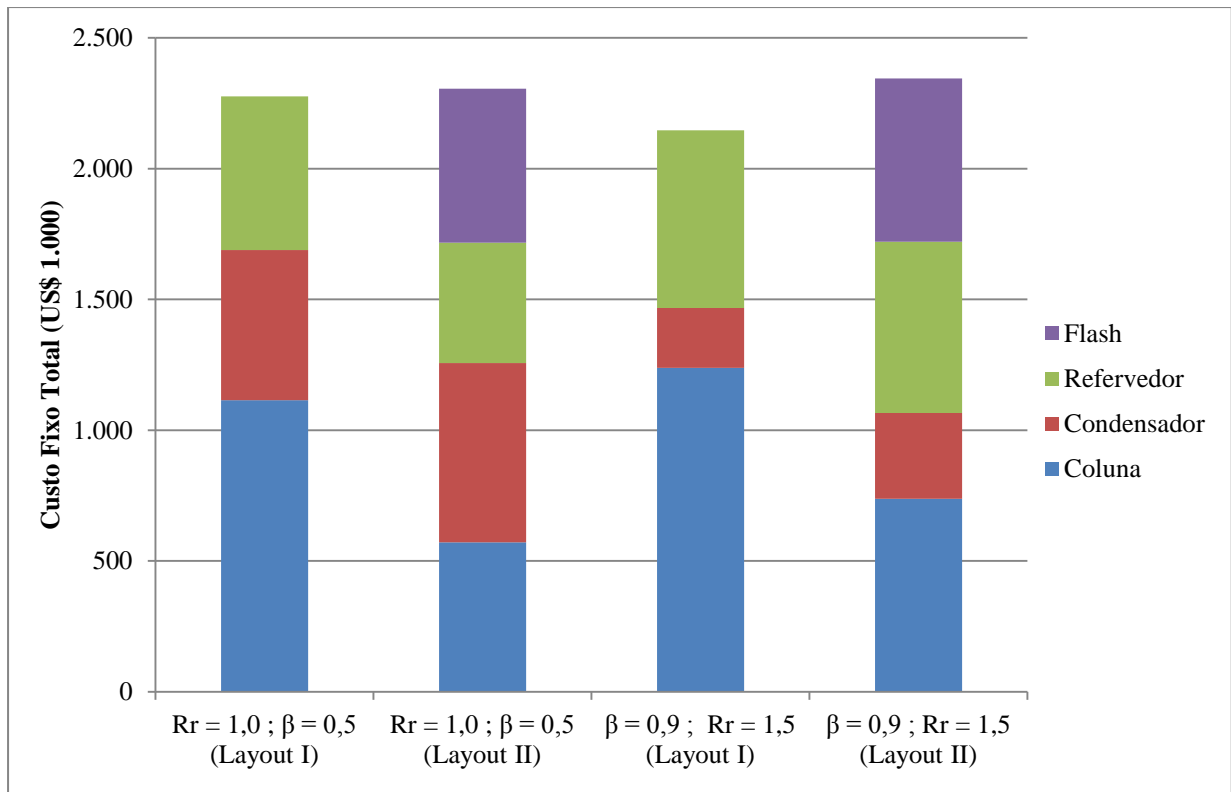


Figura V-19 – Configurações de Menor Custo de Capital

Fica evidente que a unidade II se mostra ligeiramente menos competitiva economicamente, quando comparada ao *Layout I*. A discrepância mais elevada entre as duas unidades ocorre para fração vaporizada igual a 0,9.

Dentre as configurações presentes na Figura V-19, verifica-se que a unidade I operando com razão de refluxo igual a 1,5 e fração vaporizada de carga de 0,9 apresenta menor custo.

Considerando agora custos de operação, têm-se os seguintes valores mínimos dentre os casos analisados.

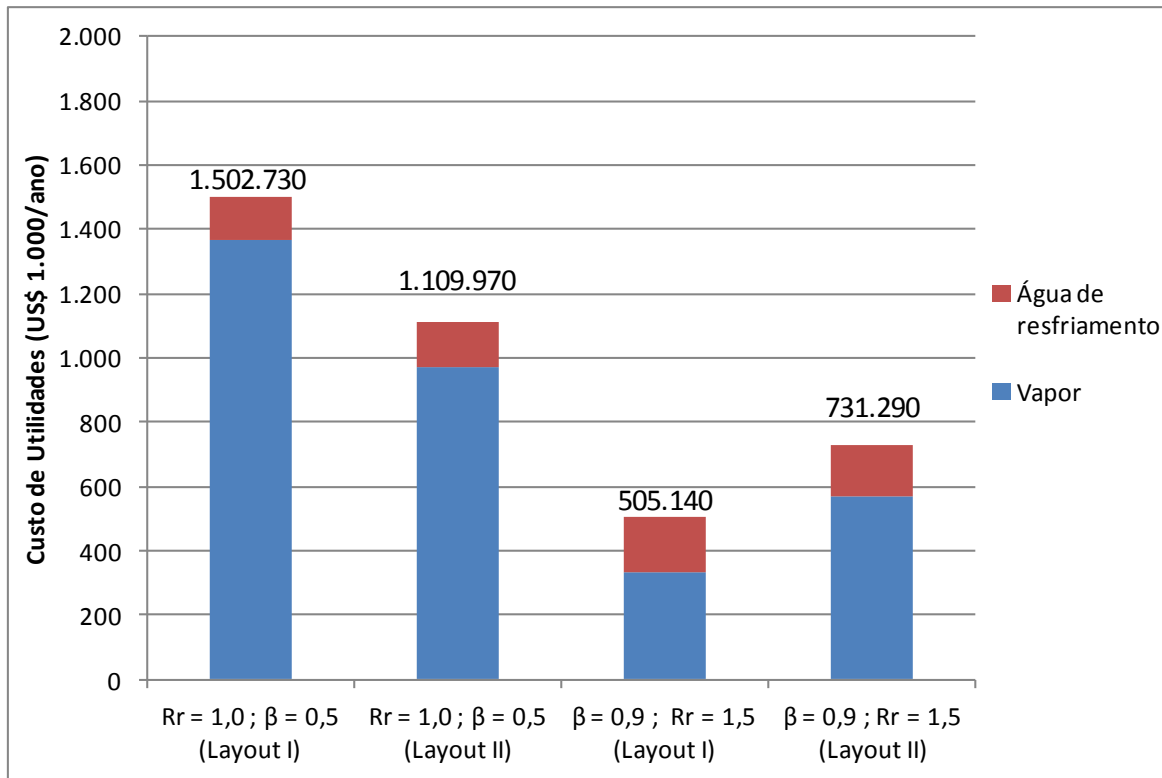


Figura V-20 - Configurações de Menor Custo de Operação

O aumento da fração vaporizada demonstra grande vantagem econômica para ambos os sistemas de separação propostos, com redução significativa em relação às configurações de razão de refluxo igual a 1,0 e $\beta = 0,5$. Porém, pode-se destacar que a utilização de fração vaporizada igual a 0,9 no *Layout I* é a de menor custo de operação (cerca de US\$ 505.140/ano).

Levando em consideração as simplificações realizadas na modelagem econômica dos sistemas, uma análise preliminar indica que seriam necessárias operações auxiliares ao uso de vasos de pressão anteriormente à coluna, como sistema de vácuo e compressores. Isso acarretaria em maior custo de capital e custo de operação, contudo, poderia conferir maior flexibilidade à planta ao permitir a obtenção de correntes a serem alimentadas em diferentes estágios da coluna.

Cabe ressaltar o maior requisito de espaço para a instalação do *Layout II*, que pode não ser um problema para uma planta *Grassroots* (todas as instalações necessárias devem ser construídas), mas que pode se tornar inviável caso a unidade de GTL seja instalada em um complexo petroquímico já existente. A planta de Oryx GTL, por exemplo, é do tipo *Grassroots*.

V.6 - Configurações Ótimas

V.6.1 - Custos e Recuperação de Diesel

Essa seção tem por objetivo efetuar uma avaliação global dos resultados em relação a custo e avaliar, dentre as cinco configurações de menor custo fixo total de cada *layout*, a recuperação de diesel obtida. Os seguintes gráficos mostram os valores de custo fixo total para todas as simulações realizadas, sendo esses separados por *layout*. Os valores são apresentados em ordem crescente de razão de refluxo, com cada grupo de dez casos representando as variações de fração vaporizada (β).

Conforme demonstrado anteriormente, o uso de baixa razão de refluxo e alta fração vaporizada leva à menor custo, logo, as configurações selecionadas compartilham tal característica. Da mesma maneira, fatalmente o custo de utilidades será reduzido devido à grande fração vaporizada da carga.

Para o *Layout I*, têm-se os seguintes resultados para o custo fixo total e a recuperação de diesel correspondente (faixa de NBP_249 a NBP_333) nos cinco casos mais econômicos.

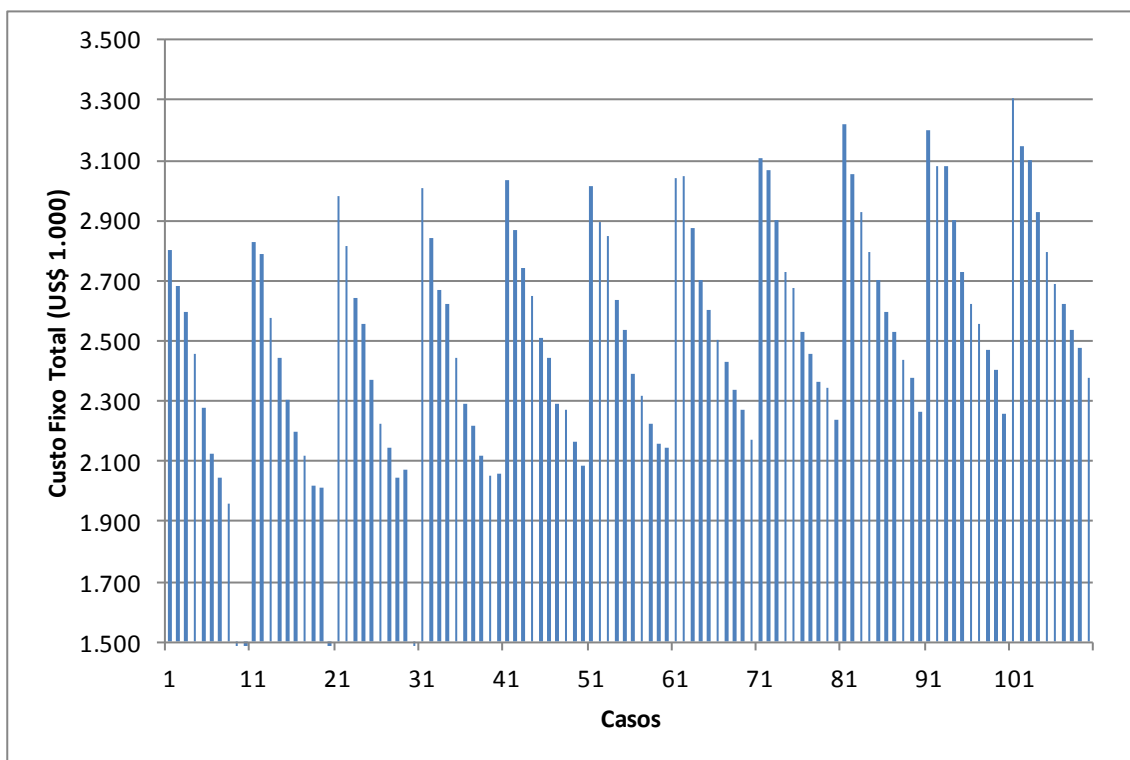


Figura V-21 – Análise Global de Custo Fixo Total (*Layout I*)

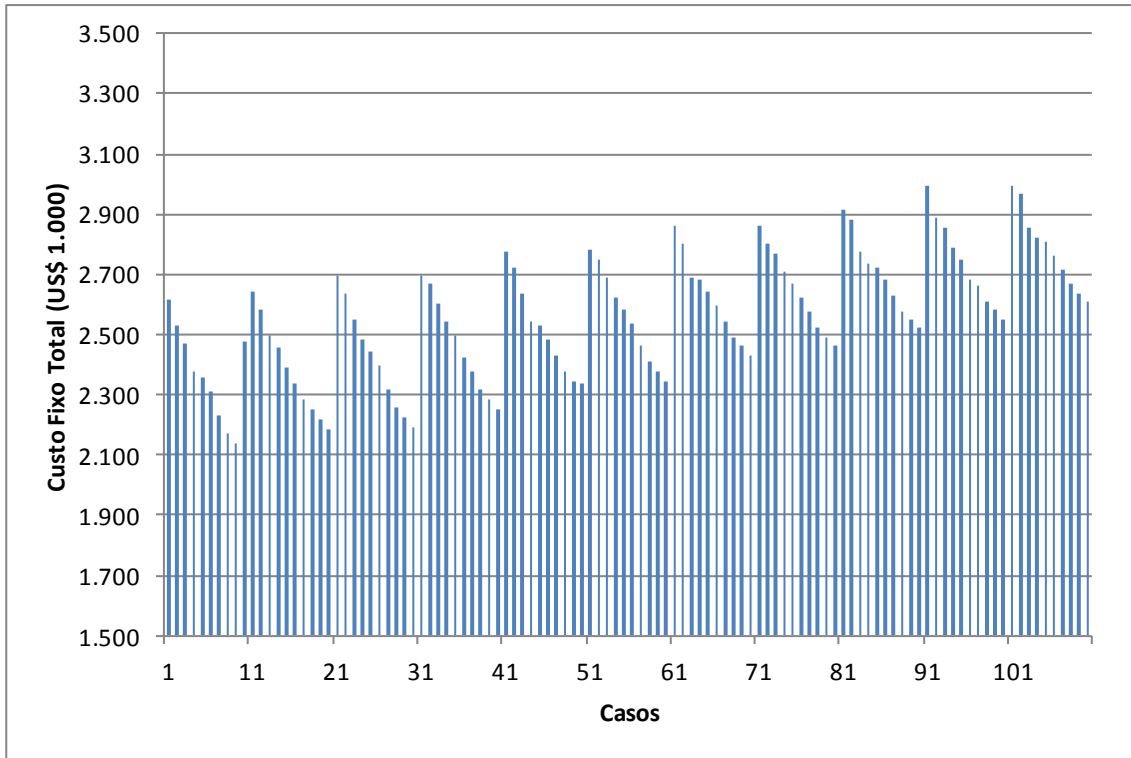


Figura V-22 – Análise Global de Custo Fixo Total (*Layout II*)

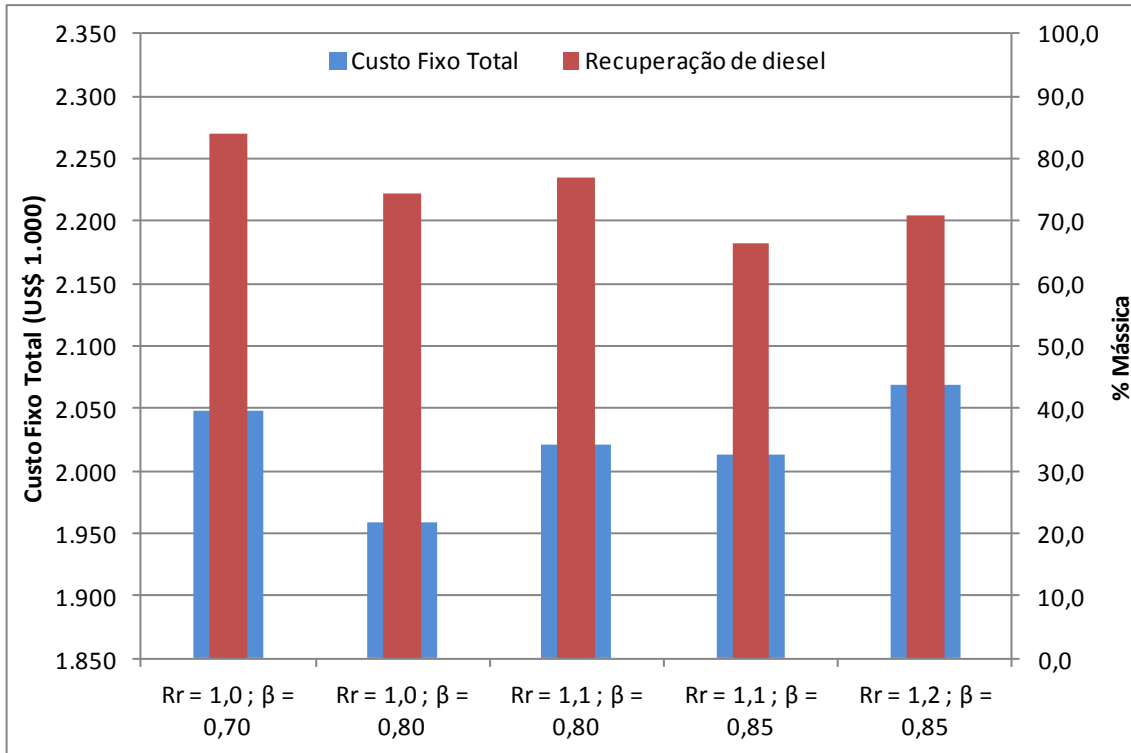


Figura V-23 – Configurações mais Econômicas para o *Layout I*

A recuperação de diesel é inferior a verificada para o caso-base, de 93,3% (vide Tabela V-1). Isso pode ser atribuído à alta fração vaporizada que permite a ascensão de maior quantidade de gás no interior da coluna.

Contudo, o sistema de separação para a unidade base possui custo cerca de 24% maior do que o verificado para uma $R_r = 1,0$ e $\beta = 0,70$ (primeira coluna do gráfico acima). Recuperações da ordem de 97% ($R_r = 1,5$ e $\beta = 0,1$) podem ser obtidas, mas, em contrapartida, o custo do sistema atinge US\$ 3.015.730 (47% acima do mostrado).

Na unidade II, o seguinte comportamento foi verificado nos cinco casos mais econômicos.

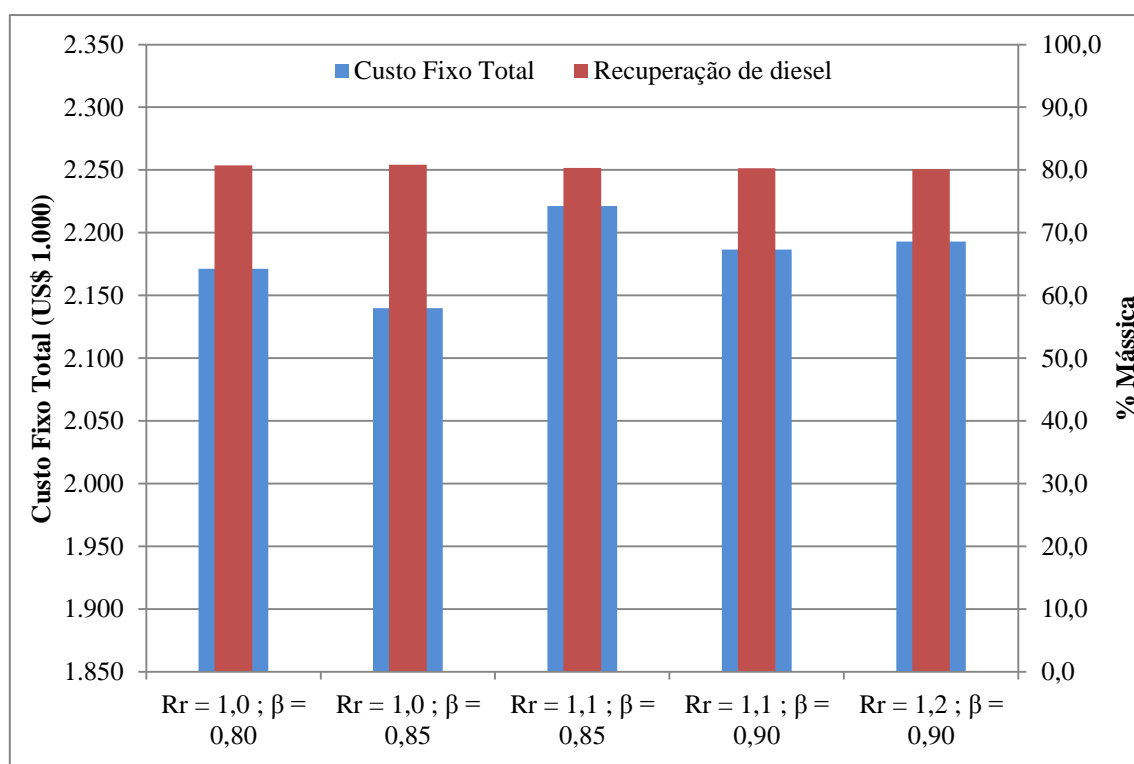


Figura V-24 - Configurações mais Econômicas para o *Layout II*

A recuperação de diesel foi extremamente similar nos cinco casos (oscilando entre 80,1 e 80,8%), mas não supera o máximo verificado para a unidade I (84,0%). De forma análoga, a alta recuperação de 94,2% da base também não foi equiparada pelas configurações mais econômicas, reforçando que a baixa razão de refluxo e a alta fração vaporizada são grandes responsáveis por esse comportamento.

Em relação aos custos, a configuração mais vantajosa da unidade II ($R_r = 1,0$ e $\beta = 0,85$) é 10% mais cara do que a da unidade I ($R_r = 1,0$ e $\beta = 0,8$).

V.6.2 - Propriedades dos Produtos

Em relação às propriedades dos produtos das cinco configurações de menor custo de cada unidade, têm-se os seguintes resultados:

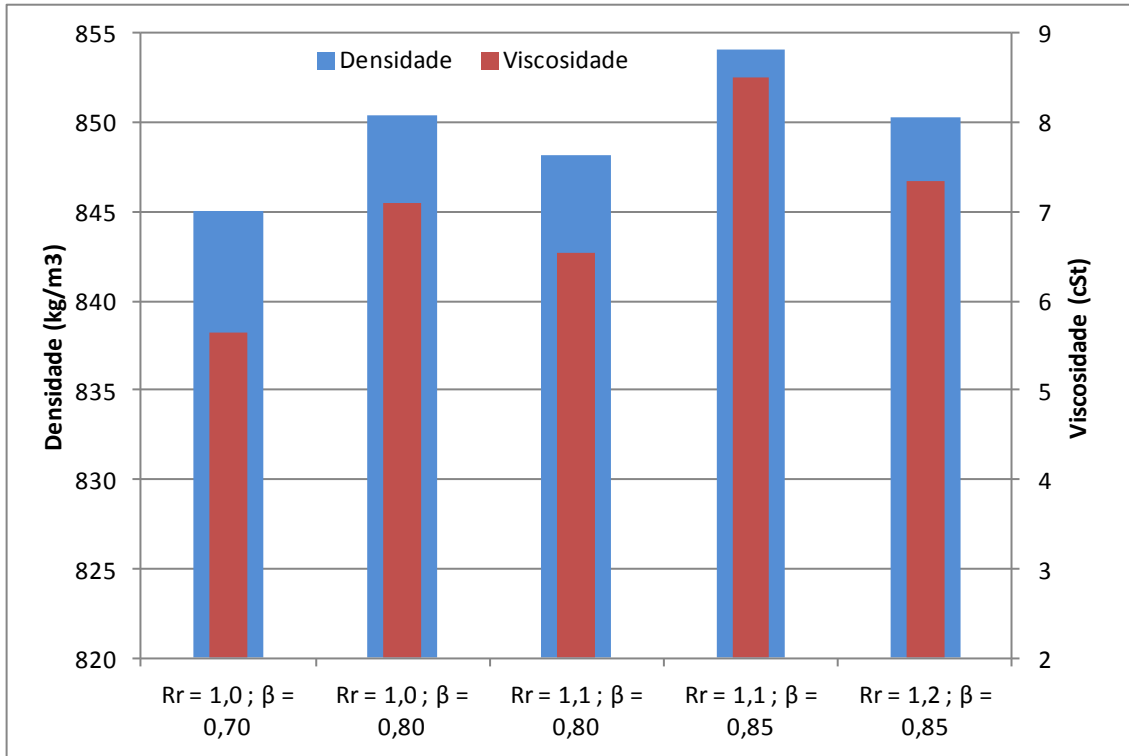


Figura V-25 – Propriedades do Diesel das Configurações mais Econômicas (*Layout I*)

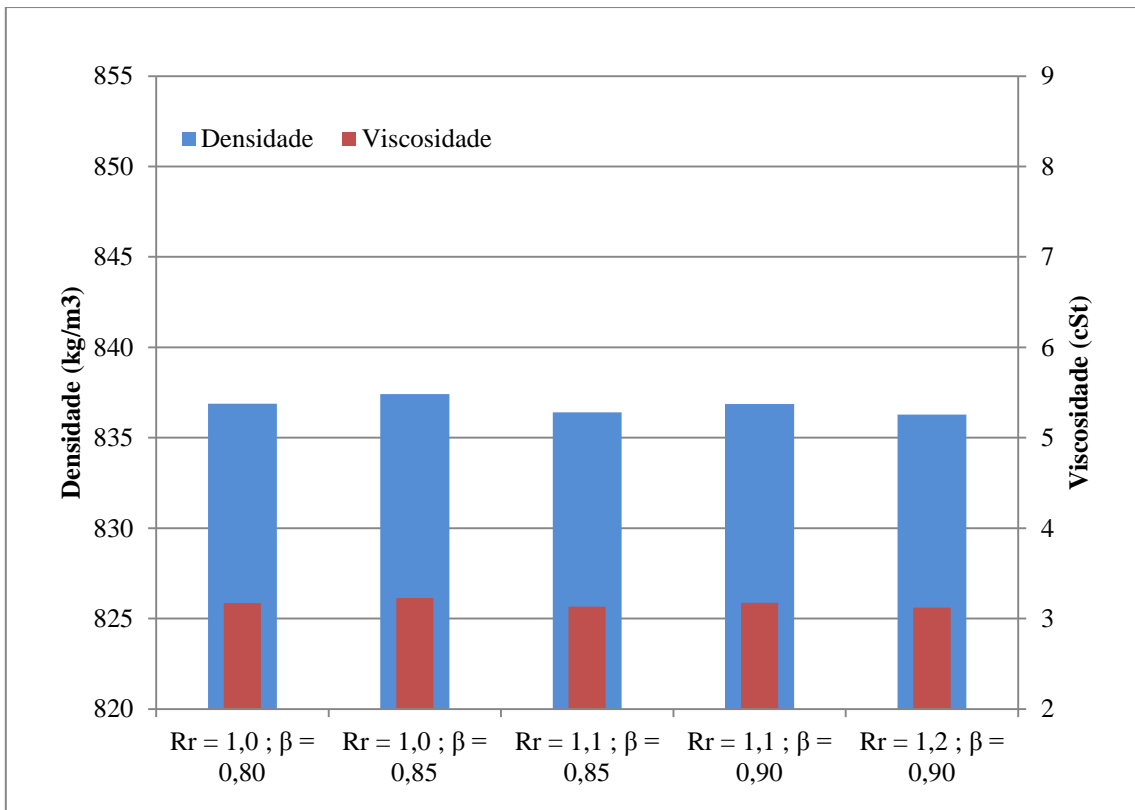


Figura V-26 – Propriedades do Diesel das Configurações mais Econômicas (*Layout II*)

Na unidade I o diesel apresentou densidade e viscosidade acima dos padrões definidos (820-850 kg/m³ e 2-5 cSt.), enquanto no *Layout II*, o diesel apresentou propriedades padronizadas. Isso pode ser atribuído à retirada de frações de resíduo na etapa de pré-separação em vasos de pressão.

Capítulo VI - Conclusões

VI.1 - Tecnologia GTL na Produção de Diesel

É economicamente viável a tecnologia GTL quando o preço de óleo bruto se encontra elevado. Devido à crescente valorização desse último, várias empresas petroquímicas estão se instalando em países com reservas de gás natural para produzir diesel através da tecnologia GTL (LEE *et al*, 2009).

Contudo, essa tecnologia ainda se encontra em estágio inicial de desenvolvimento e necessita superar pequenos problemas de ordem técnica. Informações divulgadas na imprensa em 2008 acerca da planta de Oryx, por exemplo, mostravam que essa operava a uma média de apenas 9.000 barris/dia (CREAMER, 2008). Segundo os dados presentes na Tabela III-1, a capacidade nominal da planta é de 34.000 barris/dia.

A Eficiência de Carbono e a Eficiência Térmica são medidas de quão bem a matéria-prima e sua energia total são empregadas para gerar produtos, respectivamente. Patel ressalta que estas eficiências ainda são baixas para esse tipo de unidade. Grande parte dos esforços de melhoria da tecnologia, portanto, concentra-se nessas questões.

Dessa forma, a qualidade intrínseca aos produtos da tecnologia GTL e a disponibilidade de reservas de gás natural no mundo podem ser apontados como os principais fatores para impulsionar pesquisas para seu aprimoramento. Países e regiões como Rússia, Iran, Qatar, Austrália, Oriente Médio e partes da América do Norte possuem reservas subutilizadas, enquanto outros, como a Nigéria, buscam reduzir a queima de gás associado (SASOL GTL BROCHURE). Mais ainda, a escassez de petróleo exige novas tecnologias de produção para suprir a demanda global por *commodities* como o diesel, e a tecnologia GTL possui grande potencial para assumir esse papel (PATEL, 2005).

VI.2 - Resultados do Projeto

A metodologia estruturada neste projeto teve como objetivo principal compilar informações acerca da tecnologia produtiva GTL e conceber as unidades de recuperação de diesel propostas mais próximas à realidade. Com isso, foi possível conduzir as avaliações feitas dentro de uma lógica técnica.

Um dos aspectos mais relevantes para a condução das simulações foi a caracterização da carga. Em termos de suas condições (temperatura e pressão) e sua vazão, a obtenção de dados na literatura foi relativamente simples. Já em relação à composição da carga, de

extrema importância para os resultados do projeto, frente à ausência de modelos “completos” para a distribuição de produtos da síntese de Fischer-Tropsch, optou-se pela utilização de distribuição experimental.

Partindo de uma carga de *syncrude* oriunda do reator de síntese de FT, duas configurações foram propostas: *Layout I* e *Layout II*. O primeiro consiste em uma única coluna de destilação que promove a separação das frações. O segundo usa vasos do tipo *flash* para a pré-separação da carga seguida de uma única coluna de destilação. Para ambas unidades, a fração vaporizada da carga (β) e a razão de refluxo externa da coluna foram variados para indicar que tipo de operação geraria a menores custos.

Foi verificado para os dois casos que valores atribuídos que gerassem menor diâmetro de coluna também resultariam em menor custo fixo total para os sistemas. Para a fração vaporizada, isso foi obtido para altos valores, enquanto que, para a razão de refluxo, isso ocorre para baixos valores. Além disso, conduzir a operação nessas condições também reduz o custo do condensador e do refeedor, devido à redução da carga térmica requerida.

No caso da razão de refluxo, a redução de diâmetro advém da menor vazão de líquido condensado retornando à coluna. A carga vaporizada já contém um determinado teor de energia que o refeedor não precisa adicionar, essa redução pode ser atribuída a essa quantidade de energia contida na carga. Embora o aumento da fração vaporizada e a redução da razão de refluxo reduzem o custo, a recuperação de diesel (faixa de NBP_249 a NBP_333) fica prejudicada. Dessa maneira, a configuração ótima seria obtida por análise de fluxo de caixa para a unidade de separação, com os custos fixos envolvidos, custos de operação e retorno pela venda do produto.

Na comparação das unidades, não foram verificadas grandes diferenças de custo. Contudo, o *Layout I* é um pouco mais vantajoso economicamente. Pelo menor número de equipamentos requeridos, esse parece ser a configuração ideal para uma planta de GTL. Entretanto, as propriedades do diesel encontradas estão acima dos padrões estipulados pela ANP, o que invalida a *Layout I* operando nas condições mais econômicas. Dessa maneira, o *Layout II* apresenta os menores custos e gera diesel com propriedades adequadas em termos de suas especificações.

Por outro lado, como a unidade em estudo é parte integrante de um projeto de investimento muito elevado (até US\$ 2,5 bilhões, conforme exposto na Figura II-3), o custo da coluna de destilação pode ter baixo impacto. Assim, é plausível fazer uso de fração

vaporizada mais moderada e de maior razão de refluxo, tendo como consequência, utilização de um maior diâmetro da coluna e obtenção de uma melhor recuperação de diesel. Os cenários obtidos nos casos base parecem se enquadrar bem nesse aspecto, por apresentarem custo 29,5% e 21% acima das configurações de menor custo (*Layout I* e *Layout II*, respectivamente). Ambos os casos base apresentam boa recuperação de diesel e propriedades dentro das especificações. Além disso, possíveis flutuações na carga indicam que seria mais prudente fazer uso de maior diâmetro.

Capítulo VII - Bibliografia

- AASBERG-PETERSEN, K., CHRISTENSEN, T. S., NIELSEN, C. S. e DYBKJAER, I. **Recent Developments in Autothermal Reforming and Pre-reforming for Synthesis Gas Production in GTL Applications.** Fuel Processing Technology, vol. 83, pp. 253-261. 2003.
- AASBERG-PETERSEN, K., DYBKJAER, I., OVESEN, C. V., SCHJODT, N. C., SEHESTED, J., THOMSEN, S. G. **Natural Gas to Synthesis Gas – Catalysts and Catalytic Processes.** Journal of Natural Gas Science and Engineering, vol. 3 pp. 423-459. 2011.
- BAO, B., EL-HALWAGI, M. M. e ELBASHIR, N. O.. **Simulation, Integration, and Economic Analysis of Gas-to-Liquid Processes.** Fuel Processing Technology, vol. 91, pp 703–713. 2010.
- BÖHRINGER, W., KOTSIPOULOS, DE BOER, A. M., KNOTTENBELT, C. e FLETCHER, J. C. Q.. **Selective Fischer-Tropsch Wax Hydrocracking – Opportunity for Improvement of Overall Gas-to-Liquids Processing.** Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis, pp. 345-365. 2007.
- BOMTEMPO, J. V., ALMEIDA, E. L. F., DUNHAM, F. B., BICALHO, R. G.. **O renascimento de uma tecnologia madura: o processo Fischer-Tropsch de conversão de gás em combustíveis líquidos.** XI Simpósio de Gestão da Inovação Tecnológica, 2002.
- CALLARI, R. **Produção de Óleo Diesel Limpo a partir do Gás Natural: Estudo de Viabilidade Técnico-Econômica para Instalação de uma Planta GTL (Gas-To-Liquid) no Brasil.** Dissertação de Mestrado - USP. São Paulo. 2007.
- **Chemical Engineering.** Vol. 118, nº 12. Novembro, 2011.

- COKER, A.K.. **Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants**. Vol.2, 4ª Edição, pp.373-376. 2010.
- COSTA, L. **Avaliação Econômica do Projeto GTL: Uma Aplicação da Teoria de Opções Reais com Processo de Reversão à Média**. 2007. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- CREAMER, T. **Oryx GTL plant unlikely to reach full capacity for some time – Sasol**. Disponível em: <<http://www.engineeringnews.co.za/article/oryx-gtl-plant-unlikely-to-reach-full-capacity-for-some-time-sasol-2008-03-10>>. Acesso em: 27/12/2011.
- DANCUART, L. P. e STEYNBERG, A. P..**Fischer-Tropsch Based GTL Technology: a New Process?**Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis, PP. 379-399. 2007.
- DE DEUGD, R. M. **Fischer-Tropsch Synthesis Revisited; Efficiency and Selectivity Benefits from Imposing Temporal and/or Spatial Structure in the Reactor**. Tese de Doutorado, Technische Universiteit Delft, Holanda. 2004.
- DOUGLAS, J.M.. **Conceptual Design of Chemical Processes**. McGraw-Hill. 1988.
- DRY, M. E. e Steynberg, A. P.. **Commercial FT Process Applications**. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 152, cap. 5, pp. 406-481. 2004.
- DYBKJAER, I. e CHRISTENSEN, T. S. **Syngas for Large Scale Conversion of Natural Gas to Liquid Fuels**. Studies in Surface Science and Catalysis, pp. 435-440. 2001.
- FALABELLA, E.. **GTL: Situação Atual ePerspectivas Futuras**. Disponível em: <<http://www.cne.es/cgi-bin/BRSCGI.exe?CMD=VEROBJ&MLKOB=123924402251>>. Acesso em: 15/12/2011.

- GAMBA, S., PELLEGRINI, L. A., CALEMMA, V. e GAMBARO, C.. **Liquid fuels from Fischer–Tropsch wax hydrocracking: Isomer distribution.** Catalysis Today, vol. 156, pp. 58–64. 2010.
- HALSTEAD, K.. **Oryx GTL – a case study.** The Chemical Engineer. 2006.
- HENLEY, E.J. e SEADER, J.D.. **Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering.** Wiley, 1981.
- IPS-E-PR-491. **Engineering Standard for Process Requirements of Crude Distillation and Hydrogen Production Units.**1^a Ed. 2006.
- KESHAV, T. R. e BASU, S.. **Gas-to-Liquid Technologies: India’s Perspective. Fuel Processing Technology.** vol. 8, pp. 493-500. 2007.
- KHODAKOV, A. Y. **Fischer-Tropsch Synthesis: Relations between Structure of Cobalt Catalysts and their Catalytic Performance.**Catalysis Today, vol. 144,pp 251-257. 2009.
- LEE, C., LIM, Y., KIM, H. S. e HAN, C.. **Optimal Gas-To-Liquid Product Selection from Natural Gas under Uncertain Price Scenarios.** Ind. Eng. Chem. Res, vol. 48, pp. 794–800. 2009.
- LIU, X., HAMASAKI, A., HONMA, T. e TOKUNAGA, M.. **Anti-ASF Distribution in Fischer-Tropsch Synthesis Over Unsupported Cobalt Catalysts in a Batch Slurry Phase Reactor.** Catalysis Today. 2010.
- PATEL, B.**Gas Monetisation: A Techno-Economic Comparison Of Gas-To-Liquid and LNG.** Foster Wheeler Energy Limited, 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow. 2005.

- PERLINGEIRO, C.A.G. **Engenharia de Processos - Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos**. 1ª Edição. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2005.
- PERRY, R.B. e GREEN, D.W.. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7ª Ed. McGraw-Hill. 1999.
- **Petrobras firma acordo com Kuwait Petroleum para a compra de diesel**. O Globo. 2011. Disponível em: <<http://exame.abril.com.br/negocios/empresas/industria/noticias/petrobras-firma-acordo-com-kuwait-petroleum-para-comprar-diesel>>. Acesso em: 21/01/2012.

PINHEIRO, B. B.. **Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás natural: evolução e perspectivas**. Monografia de bacharelado, IE-UFRJ, 2002.

- PUSKAS, I. e HURLBUT, R. S.. **Comments About the Causes of Deviations from the Anderson–Schulz–Flory Distribution of the Fischer–Tropsch Reaction Products**. *Catalysis Today*, vol. 84, pp. 99–109. 2003.
- QUEIRÓS, E. M.; AHÓN, V.; COSTA, A. **Incertezas na Síntese de Rede de Trocadores de Calor - Estudos de Caso**. 4º DPETRO. Campinas. 2007.
- RAMOS, A. L. D., MARQUES, J. J., SANTOS, V. **Atual Estágio de Desenvolvimento da Tecnologia GTL e Perspectivas para o Brasil**. Publicação Quim. Nova, Vol. XY, Universidade Federal de Sergipe – Sergipe, 2010.
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. e POLING, B.E..**The Properties of Gases and Liquids**.McGraw-Hill. 1987.
- RODRIGUES, R. C., BOMTEMPO J. V. **Comparação Técnico-Econômica das Alternativas para Processo GTL**. Trabalho Técnico-Científico (Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás) – IBP – Rio de Janeiro, 2005.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.. **New aspects of syngas production and use**. *Catalysis today*, 63, 2000.

- SAMUEL, P. **GTL Technology - Challenges and Opportunities in Catalysis**. Bulletin of the Catalysis society of India, v. 2, p. 82-99, 2003.

- SANTANA, C. N. **Síntese de Fischer-Tropsch: Processos Industriais e Adsorção de CO em Aglomerados Metálicos**. Projeto Final de Curso (Programa EQ/ANP) – UFRJ – Rio de Janeiro, 2006.

- **Sasol GTL Brochure**. Disponível em:
<http://www.sasol.com/sasol_internet/downloads/GTL_brochure12_6_1150180264478.pdf>. Acesso em 21/01/2012.

- SAUCIUC, A., POTETZ, A., WEBER, G., RAUCH, R., HOFBAUER, H e DUMITRESCU, L.. **Synthetic diesel from biomass by Fischer-Tropsch synthesis**. 2011.

- SHALCHI, W. A. **Gas to Liquid Technology (GTL)**. Bagdah, p. 135. 2006.

- SHI, B. e DAVIS, B. H.. **Fischer–Tropsch Synthesis: Accounting for Chain-Length Related Phenomena**. Applied Catalysis A: General, vol. 277 pp. 61–69. 2004.

- SILVA, D. **Nanopartículas de Cobalto Preparadas em Líquidos Iônicos: Síntese, Caracterização e Aplicação em Processo Fischer-Tropsch**. 2008. 151f. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2008.

- SILVESTRE, D. S. **Inferência da Curva de Destilação ASTM da Destilação Atmosférica para Controle Avançado**. Projeto Final de Curso (Engenharia de Controle e Automação Industrial) – UFSC – Santa Catarina, 2005.

- SINNOT, R.K. e GAVIN, T.. **Chemical Engineering Design**. 5ª Edição, pp. 41-42. Elsevier. 2009.

- SMIT, J., ANNALAND, S. e KUIPERS, J. A. M.. **Feasibility Study of a Reverse Flowcatalytic Membrane Reactor with Porous Membranes for the Production of Syngas.** Chemical Engineering Science, vol. 60, pp. 6971 – 6982. 2005.
- SOUZA, V. **Estudo Tecnológico e Modelagem Reacional para Processo Fischer-Tropsch com Gás Natural.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- STERN, N. **Fischer-Tropsch reactor fed by syngas.** Zero Emission Conference 2009.[S.l.]: [s.n.]. 2009.
- STEYNBERG, A. P., DRY, M. E., DAVIS, B. H. e BREMAN, B. B. **Fischer-Tropsch Reactors.** Studies in Surface Science and Catalysis 152, cap. 2, pp. 64-195. 2004.
- URL01, **Destilação.** Disponível em :
<http://www.ltar.com.br/doc/Industrial_I/Destilacao%20ver%202_2.pdf> Acesso em: 23/08/2011.
- URL02, **Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos.** Disponível em:
<<http://labvirtual.eq.uc.pt>> Acesso em: 23/08/2011.
- U.S. Department of Energy – National Energy Technology Laboratory. **Early Entrance Co-Production Plant – Decentralized Gasification Cogeneration. Transportation Fuels and Steam from Available Feedstocks.** Quaterly Technical Progress Report. 2001.
- VLIET, O. P. R. V., FAAJI, A. P. C. e TURKENBURG, W. C.. **Fischer–Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective: A carbon, energy flow and cost analysis.** Energy Conversion and Management, vol. 50, pp. 855-876. 2009.
- VIGLIANO, R. **A Refinaria do Futuro.** Disponível em:
<<http://www.energiahoje.com/brasilenergia/noticiario/2005/03/01/268093/a-refinaria-do-futuro.html>>. Acessado em: 30/08/2011.

- YAMANISHI, E. **Simulação, análise e otimização das colunas atmosférica e debutanizadora da unidade de destilação de refino de petróleo.** Dissertação de Mestrado - UNICAMP. Campinas. 2007
- WANKAT, P.C.. **Equilibrium staged separations: Separations in chemical engineering.** Elsevier. Pp-45-47. 1988.
- ZENNARO, R. Recent advances in Gas-to-Liquids technologies. **Enitecnologie**, 2005. Disponível em: <http://www.enitecnologie.it/pdf_comuni/zennaro_premio_baldini.pdf>. Acesso em: 10/11/2011.