

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES
DO GÁS DE FOLHELHO COMO
COMBUSTÍVEL E OUTROS USOS
INDUSTRIAIS**

RESERVAS MUNDIAIS DE GÁS NÃO CONVENCIONAL em 5.975 trilhões de m³

- Mundo: 5.975
- Américas (Estados Unidos, Canadá, México, Brasil e Argentina): 2931
 - Brasil: 226
- Ásia (China): 1275
- África (Argélia, Líbia e África do Sul): 1.006
- Europa (França, Polônia): 367
- Oceania (Austrália): 396

NO BRASIL:

- Bacias sedimentares com potencial de gás não convencional:
 - do Parnaíba (Formação de Codó – Maranhão)
 - do Recôncavo
 - do São Francisco (Formação de Santa Brígida – Bahia)
 - Parecis (Formação e Irati)
 - Da Foz do Amazonas (Formação de Curuá no Pará, Amazonas e Amapá)

MUNDO e BRASIL (2013)

- O Brasil ocupa o 10º lugar no mundo relativamente à estimativa tecnicamente recuperável e gás de folhelho.
- China – 1º lugar
- Estados Unidos – 4º

O objetivo dessa aula é mostrar o potencial e a versatilidade do gás de folhelho como combustível e outros usos como insumo para as indústrias: química e petroquímica.

O GÁS DE FOLHELHO

GÁS DE FOLHELHO

Gás natural extraído de folhelhos gaseíferos (“shale gas”) e de formações com baixíssima porosidade (“tight gas”).

Gás não convencional

Gás de folhelho: ocorrência e produção

- Estando comprimido no interior da rocha sedimentar porosa, o gás de folhelho é explotado através de fraturamento hidráulico (“fracking”).
- Essa técnica utiliza fraturas produzidas por alta pressão hidráulica e introdução de água, areia e produtos químicos no interior do reservatório permitindo que o gás flua e seja extraído.
- “Re-fracking”: utiliza micro-esferas de material polimérico sem a utilização de produtos químicos.

Gás de folhelho: composição

- Composição muitíssimo semelhante a do gás natural.
- Mistura de hidrocarbonetos: C1 até C7+
Predominância do metano e contendo ainda etano, propano, butano, pentano, hexano e heptano.
- Contém, ainda, não hidrocarbonetos: SO_2 , H_2S , CO_2 , N_2 , He, água, traços de mercúrio e hidrocarbonetos condensados.

PROCESSAMENTO DO GÁS DE FOLHELHO

PROCESSAMENTO nas UPGN

- Uma vez produzido, o gás de folhelho deve ser despachado para uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) que tem como objetivo: especificar o gás para uso, retirar os contaminantes (não hidrocarbonetos), separar os componentes (hidrocarbonetos) em frações utilizáveis no segmento industrial e recuperar co-produtos (enxofre, gás liquefeito de folhelho, líquidos do gás – gasolina natural-, hélio).

PROCESSAMENTO na UPGN

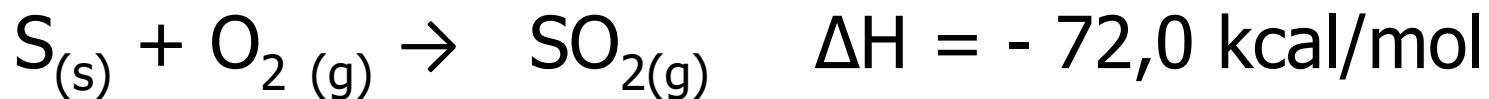
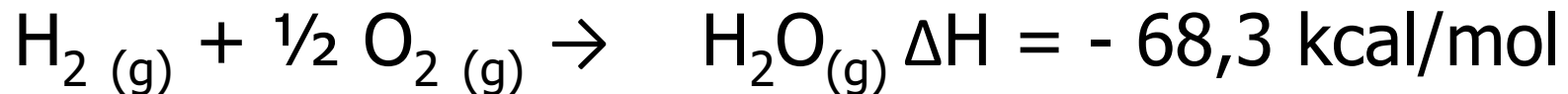
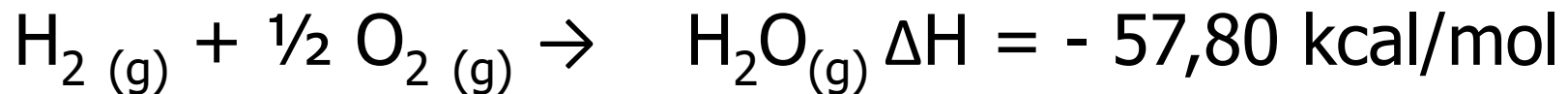
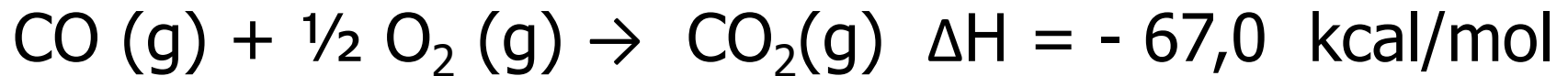
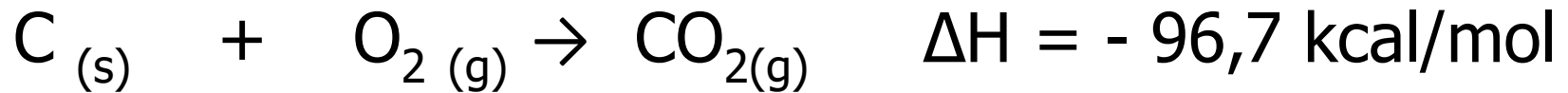
- Gás úmido → desidratação (glicóis) → dessulfurização (aminas) → separação em frações.
- Duas rotas de separação das frações na UPGN:
 - Metano, gás liquefeito (=GLX, propano + butano), líquidos do gás (C5+)
 - Metano, etano, gás liquefeito (=GLX), líquidos do gás (C5+)

USOS DO GÁS DE FOLHELHO

Usos do gás

- 4 vertentes distintas:
 - combustível para atendimento térmico direto residencial, comercial e industrial, para geração de potência de acionamento em termoelétricas ou processos industriais, como combustível veicular;
 - aplicação siderúrgica: usado como redutor siderúrgico no processamento de minérios;
 - produção de combustíveis sintéticos;
 - como insumo para as indústrias: química e petroquímica (transformação química).

Combustível: reações de combustão



Combustível: reações de combustão

- PCS = poder calorífico superior (total ou gross calorific value): volume constante, água no estado líquido.
- PCI = poder calorífico inferior (net calorific value): pressão constante, água no estado de vapor. É o poder calorífico de interesse prático
- O PCS e o PCI diferem numericamente (entalpia de condensação da água).

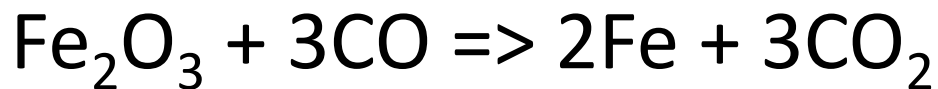
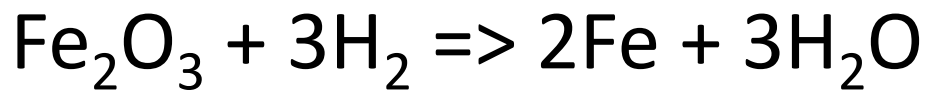
Ainda sobre PCS e PCI



$$L = -57,8 - (- 68,3) = + 10,5 \text{ kcal/mol}$$

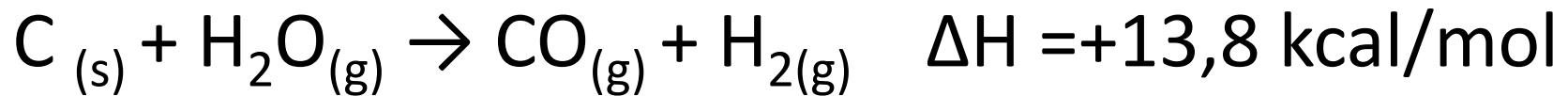
O gás como redutor siderúrgico

- No processo de redução direta o óxido de ferro (Fe_2O_3), em pelotas ou pedaços, é convertido em ferro de alta pureza através da sua reação com o Hidrogênio e o Monóxido de Carbono.

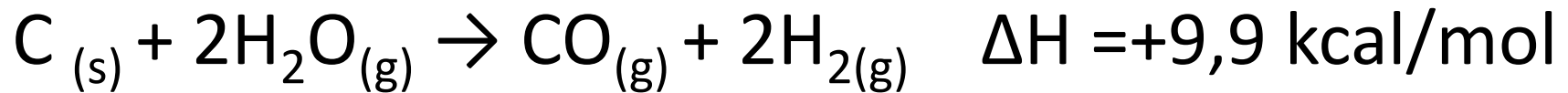


Usos industriais do gás: produção do gás de síntese

- Uma forma de fazer com que o metano se torne reativo é transformá-lo em gás de síntese (INTERMEDIÁRIO)

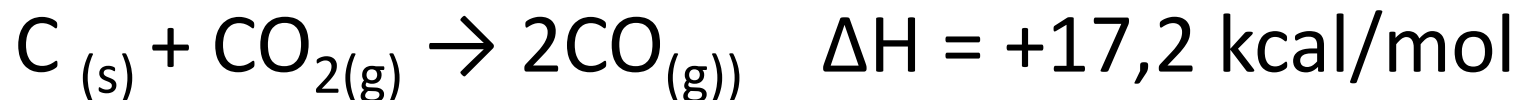


Em temperaturas mais baixas:



Usos industriais: Gás de síntese

- Para manter a temperatura no processo, insufla-se ar para que ocorra um processo de combustão normal. Dessa forma, a energia necessária para suprir as reações endotérmicas.



A versatilidade do gás de síntese

$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow$ Fischer-Tropsch = gasolina sintética, óleo diesel sintético, óleos lubrificantes, graxas.
(catalisadores a base de Fe, Co, Rh).

$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow$ oxosíntese = aldeídos, álcoois.

$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow$ uso do H_2 que reagindo com o N_2 do ar produzindo NH_3 (fertilizantes)

Versatilidade do gás de síntese

$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow$ na presença de catalisadores a base de $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ em meio alcalino = álcoois mistos que são matérias primas industriais (detergentes, cosméticos)

$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow$ na presença de catalisador a base de Cu/ZnO = metanol, importante solvente industrial e empregado na produção de biodiesel. O Brasil produz metade da demanda por metanol.

Versatilidade do gás de síntese

O metanol, por sua vez,

-na presença de Al_2O_3 produz dimetiléter (DME),
uso em mistura com GLP.

Na presença de zeólitas leva à duas rotas: produção
de olefinas (rota MTO), ou gasolina sintética (MTG).

Na presença do catalisador Ag, produz formaldeído.

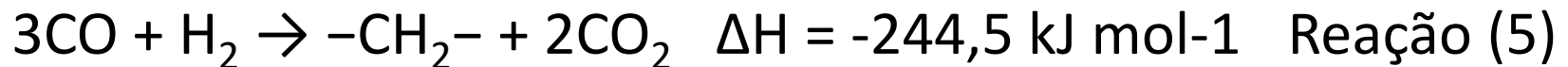
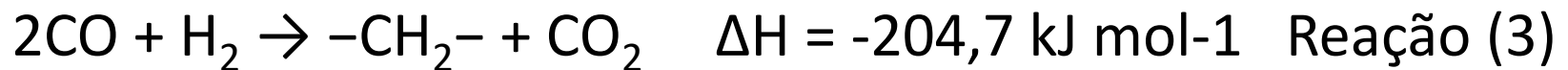
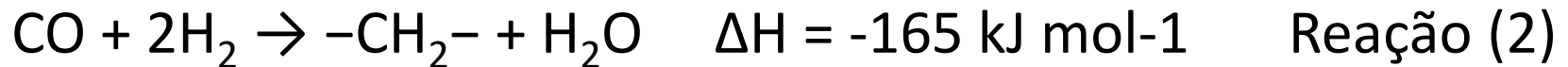
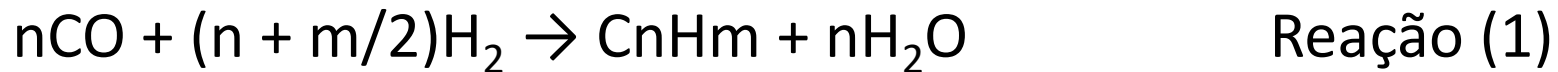
Produção de combustíveis sintéticos através da síntese de Fischer-Tropsch

- A tecnologia conhecida como síntese Fischer-Tropsch pode ser considerada única em muitos sentidos dada sua propriedade de “construir” cadeias de hidrocarbonetos mais longas a partir de moléculas menores, originadas de uma matéria-prima que contenha o elemento carbono, como o carvão ou gás natural ou de folhelho, por exemplo, combinada com o hidrogênio, na forma do que se conhece como gás de síntese.

Síntese de Fischer-Tropsch

- As duas principais características da síntese Fischer-Tropsch são (i) a possibilidade de produção de uma vasta gama de cadeias de hidrocarbonetos, sejam parafinas (alcanos), olefinas (alcenos) ou produtos oxigenados, tais como alcoóis e ácidos carboxílicos; e (ii) a liberação de grandes quantidades de calor dado que as reações são altamente exotérmicas.

Síntese de Fischer-Tropsch



Usos do gás como matéria-prima petroquímica

- A indústria petroquímica de primeira geração tem por objetivo a produção dos chamados petroquímicos básicos a partir de nafta (derivado de petróleo), **gás natural** ou carvão.
- Esses petroquímicos são posteriormente transformados em materiais poliméricos e matérias-primas para as petroquímicas de segunda geração e para a indústria química.

Usos do gás como matéria-prima petroquímica

As petroquímicas de primeira geração que processam o gás (de folhelho) apresentam a vantagem de termenor porte e de poder concentrar a sua produção no eteno (principal petroquímico) sem ter que produzir as correntes líquidas (benzeno, xilenos e tolueno).

Assim, a partir do etano separado na UPGN, a petroquímica a gás produz eteno e propeno.

1ª Geração	2ª Geração		3ª Geração
BENZENO ⇒	Estireno ⇒ (benzeno + etileno)	Poliestireno ⇒	Eletrodomésticos, embalagens, partes internas de geladeiras, copos descartáveis, canetas, tubos
		ABS ⇒ (copolímero de acrilonitrila, butadieno, estireno)	Vídeo games, cassetes, tv, capacetes, maçanetas, telefones
ETILENO ⇒	PEAB (polietileno de baixa densidade) ⇒		Embalagens, lonas plásticas para agricultura, sacos de leite, fios, cabos elétricos
	PEAD (polietileno de alta densidade) ⇒		Garrafas, contentores, utensílios domésticos, frascos, brinquedos, embalagens
	MCV – PVC (policloreto de vinila) ⇒		Tubos e conexões, perfis rígidos e flexíveis, solados de calçados, peças para a indústria automobilística, embalagens
	EO (óxido de etileno) ⇒		Poliéster, fluidos hidráulicos, detergentes industriais, filtros para cigarros, celofanes, cosméticos

1ª Geração	2ª Geração	3ª Geração
BENZENO ⇒	Cumeno ⇒ fenol ⇒ náilon 66 ⇒	Indústria têxtil, tapetes, carpetes, lingerie, roupas, fios para pneus, cintos de segurança, correias, plásticos de engenharia
	Cumeno ⇒ fenol ⇒ resina epóxi	Tintas, adesivos, selantes
	Cumeno ⇒ fenol ⇒ policarbonato ⇒	Mamadeiras, garrações de água, viseiras
PROPILENO ⇒	Polipropileno ⇒	Ráfia, fibras têxteis, utensílios domésticos, embalagens, seringas

Conclusão

Do ponto de vista dos processos de combustão: o gás apresenta alto poder calorífico, tem queima mais limpa quando comparado aos combustíveis líquidos e gasosos e facilidade de ser queimado.

A produção do gás liquefeito de folhelho contribuirá para o suprimento de gás liquefeito de petróleo (GLP)

Conclusão

- Do ponto de vista industrial: o gás é importante insumo para a produção de amônia, metanol, álcoois, aldeídos, combustíveis sintéticos
- É importantíssimo insumo para a indústria petroquímica.

Leitura recomendada

- Gerosa, T. M. O estudo da utilização do gás natural como insumo para a indústria química e petroquímica: modelagem de uma planta gás-química. Dissertação de Mestrado, 2006, 155p.

Referências Bibliográficas

AL-SHALCHI, W. *Gas to liquids technology*. Baghdad, Iraq, 2006. 69 p.

DIJK, H.A.J. van. *The Fischer-Tropsch Synthesis: A mechanistic study using transiente isotopic*. Library Technische Universiteit Eindhoven, Países Baixos, 2001

FUEL. *The World Book Student Discovery Encyclopedia*. Chicago: World Book, Inc., 2005. 2 p.

PROBSTEIN, R.F.; HICKS, R.E. *Synthetic Fuels*. 1st Edition. New York: McGraw Hill Book Company, 1982, 490 p.