



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

Estudo das inovações tecnológicas em GTL com base em patentes: o caso Shell

Rafael Lépore Pinto Ferreira¹, José Vitor Bomtempo², Edmar Luiz Fagundes de Almeida³

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Centro de tecnologia - Bloco E sala 209, Fundão, Rio RJ, 21949-900, rlepore@wnetrj.com.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Centro de tecnologia - Bloco E sala 209, Fundão, Rio RJ, 21949-900, vitor@eq.ufrj.br

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Economia Av. Pasteur 250, Sala 22, Rio de Janeiro - RJ, 22290-240, edmar@ie.ufrj.br

Resumo – A tecnologia “Gas-to-Liquids”, GTL representa uma nova trajetória tecnológica que pode responder às novas exigências do ambiente de seleção da indústria de petróleo e gás. Ao converter gás natural para combustíveis sintéticos, a tecnologia GTL transforma um produto com poucos compradores potenciais, num produto cujo mercado é global. Diversas empresas buscam a melhor configuração para essa tecnologia e vem desenvolvendo diversos projetos em várias áreas, a fim de resolver os trade offs associados a cada etapa do processo. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a evolução da tecnologia de conversão do gás natural em combustíveis líquidos, no caso da Shell. Para isso, foram analisadas as patentes depositadas pela empresa nos últimos 30 anos. Foram encontradas 324 patentes, que foram posteriormente classificadas em períodos de anos de depósito e por aplicação, para que a análise pudesse ser feita. O número de patentes é maior até o início da década de 90, posteriormente o número decresce, mas se mantém estável. A diminuição do número de patentes coincide com a partida da planta de GTL que a Shell possui em Bintulu, Malásia.

Palavras-Chave: Gas-to-Liquids; Fischer-Tropsch; Gás de Síntese

Abstract – The “Gas-to-liquids technology” represents a new technological option to the oil and gas industry. The Gas to Liquids technology (GTL) consists of a chemical conversion of natural gas into a stable liquid by means of the Fischer-Tropsch Process. This conversion makes possible to obtain products that can be consumed directly as a fuel (for example, Diesel) or special products such as lubricants. So, the technology gives the possibility to exploit new markets and has a lot of advantages like transport feasibility, environmental friendly, and is an alternative option for monetizing gas reserves. A lot of companies have been working hard, seeking the best combination of process. It is very interesting to measure this development. This work is a tentative of evaluating the evolution of the GTL technology, the company chose was Shell. To do it, the patents issued by Shell during the last 30 years were analyzed. It was found 324, it has been classified on periods and area of application. The higher number was found until the beginning of 90's, then the number decrease. The decrease of the number of patents coincide with the start up of the GTL plant that Shell owns in Bintulu, Malaysia.

Keywords: Gas-to-Liquids; Fischer-Tropsch; Syngas, Synthesis Gas

1. Introdução

A tecnologia “Gas-to-Liquids”, GTL representa uma nova trajetória tecnológica que pode responder às novas exigências do ambiente de seleção da indústria de petróleo e gás. Ao converter gás natural para combustíveis sintéticos, a tecnologia GTL transforma um produto com poucos compradores potenciais em produtos cujos mercados são globais. Desta forma, a tecnologia GTL pode contribuir para reduzir as especificidades dos investimentos em ativos para monetização das reservas de gás natural. Ela é baseada na conversão de Fischer – Tropsch, conhecida desde primeiras décadas do século XX. A tecnologia GTL tem uma longa história. Seu desenvolvimento inicial ocorreu na década de 1920, quando os cientistas alemães Franz Fischer e Hans Tropsch desenvolveram o processo de conversão do gás de síntese, mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, produzido a partir do carvão em combustíveis líquidos. A partir deste desenvolvimento inicial, a tecnologia foi utilizada em escala comercial na Alemanha, durante a Segunda Grande Guerra, nos Estados Unidos na década de 1950 e na África do Sul a partir da década de 1950 (Stranges, 1997). Em todos estes casos, as plantas GTL foram construídas desconsiderando a competitividade econômica em relação às tecnologias tradicionais de produção de combustíveis. A construção das plantas respondeu a critérios estratégicos relativos à segurança do abastecimento de combustíveis principalmente durante a segunda guerra mundial.

Assim, pode-se dizer que a tecnologia para se realizar essa conversão já existe e está bem estabelecida. Na realidade, os esforços de pesquisa das empresas nos últimos anos têm se voltado para a otimização dos diversos processos existentes, tentando buscar a melhor configuração possível, levando em conta aspectos técnicos e econômicos. Desenvolvimento de equipamentos mais modernos e menores, recuperação de energia e catálise, tem sido o foco principal da busca destas empresas.

Para tentar compreender a trajetória que esta tecnologia tende a seguir, é preciso compreender como as empresas têm desenvolvido o seu conhecimento na conversão de gás natural em combustíveis líquidos ao longo dos anos. Buscando analisar esta questão, foi realizado um estudo utilizando as patentes depositadas pela empresa Shell, segundo os registros do US Patent Office, durante os últimos trinta anos. A Shell foi escolhida em meio a diversas outras empresas pelo fato de ser uma grande empresa que possui interesse na área de conversão de gás natural em combustíveis líquidos e por possuir uma planta em funcionamento de 12.500 bpd desde 1993, situada em Bintulu, Malásia.

O trabalho está organizado da seguinte forma. Na seção 2 apresenta-se brevemente as principais iniciativas da Shell dentro do cenário de desenvolvimento das tecnologias GTL. A seção 3 apresenta os pontos principais da tecnologia de conversão. A metodologia utilizada para identificação e classificação das patentes é apresentada na seção 4. Na seção 5, os resultados obtidos são discutidos. Em seguida, apresentam-se as conclusões do trabalho na seção 6.

2. O cenário de desenvolvimento da tecnologia e a atuação da Shell

Diversos fatores são frequentemente citados para justificar o interesse crescente nos últimos anos pela tecnologia de conversão de gás natural em combustíveis líquidos (Almeida et al, 2002). Citam-se a crescente demanda mundial de combustíveis mais limpos, livres de poluentes como o enxofre e a monetização das reservas “irrecuperáveis” de gás natural, entre outros. Uma dimensão importante do ambiente de seleção que motiva os esforços para aperfeiçoamento dos processos GTL é a busca de flexibilidade de transporte e exploração de reservas de gás natural que são distantes do mercado consumidor (*Bicalho, 2001*) ou o *paper apresentado na Bahia, 2002*). Do ponto de vista econômico, tanto o transporte por dutos ou a conversão em GNL (gás natural liquefeito) possuem custos de transação muito elevados. Assim, a grande vantagem da conversão química do gás natural estaria na sua maior flexibilidade, permitindo que um produto isolado, com poucos compradores em potencial, passasse a poder ser transportado, utilizando-se toda a infra-estrutura de transporte existente na indústria do petróleo. Mercados mais distantes poderiam ser alcançados.

Nesse cenário, algumas iniciativas da Shell devem ser ressaltadas. Juntamente com a Petronas, a Mitsubishi e o estado de Sarawake (Malásia), a Shell deu um grande passo a frente no início da década de 1990, colocando em operação a primeira planta comercial de conversão de gás natural em combustíveis líquidos do mundo, localizada em Bintulu, (Malásia), com a capacidade de 12500 bpd (Hartog, 2001). Isso deu à Shell a possibilidade de acumular experiência operacional através do “learning by doing”. Além disso, o esforço tecnológico empreendido para se desenvolver a planta está refletido no alto número de patentes depositadas até a metade da década 1990, como será analisado neste trabalho.

A Shell optou por utilizar em Bintulu um processo integrado denominado por eles de “Shell Middle Distillate Synthesis” que inclui a etapa de oxidação parcial catalítica com uso de oxigênio puro na etapa de obtenção do gás de síntese. A planta de Bintulu utiliza reator de leito fixo com tubos múltiplos, na pressão de 40-60 bar, entre 1200°C e 1300°C. A remoção de calor é feita através da geração de vapor. Um pequeno reator de reforma a vapor é operado em paralelo com quatro reatores de oxidação parcial que fornecem uma segunda corrente de gás de síntese para ajustar a composição do gás total. Os sítios catalíticos são dentro dos tubos e a água de refrigeração na jaqueta dos tubos. O catalisador utilizado é à base de cobalto. A economicidade da planta de Bintulu é garantida pelo alto preço dos produtos especiais fabricados. Apesar de usar o leito fixo, a Shell estuda o uso de reator de leito em lama, que é tido como sendo preferido comercialmente para plantas de maior escala (Corke, 1998).

Ressalte-se que o nível e a instabilidade dos preços dos derivados do petróleo também afetam o desenvolvimento da tecnologia GTL, conduzindo à exploração das economias de escala. Sem isso, os produtos poderiam ter um custo muito elevado e não competitivo com os produtos derivados do petróleo. O investimento em uma planta com grande capacidade ainda está muito alto, sendo estimado em US\$1,5 bilhões (Hartog, 2001), para uma planta de 75.000 bpd. Há uma esperança da diminuição dos custos de investimento, combinando a experiência operacional que a Shell adquiriu em Bintulu com uma melhoria dos catalisadores e otimização de processos. Espera-se reduzir os custos de investimento e abrir caminho para construção de plantas com uma maior capacidade. Nesse sentido parecem se dirigir os esforços de pesquisa e desenvolvimento tecnológico da Shell, relatados nas seções seguintes, a partir das patentes depositadas.

3. Aspectos Básicos da Tecnologia de Conversão

Os processos de conversão de gás natural em produtos líquidos podem ser divididos em dois tipos: processos de conversão direta e processos de conversão indireta.

Os processos de conversão direta utilizam catalisadores e rotas de síntese específicas para transformar quimicamente as moléculas de metano, o principal constituinte do gás natural, em substâncias de cadeias mais complexas e de maior peso molecular. Entretanto, a alta estabilidade da molécula de metano traz uma série de problemas técnicos para viabilizar as reações químicas envolvidas. Assim, os esforços de pesquisa e desenvolvimento dos processos de conversão direta estão focados na melhoria dos catalisadores, na elucidação dos mecanismos de reação e no desenvolvimento de novos equipamentos. O objetivo principal da conversão direta é a obtenção de álcool, (metanol), olefinas (etileno e acetileno) e aromáticos (benzeno, naftaleno e tolueno) e halogenados. Podemos afirmar que algumas destas rotas de conversão encontram-se ainda numa fase de aperfeiçoamento, não se tendo ainda conhecimento suficiente para colocar estas tecnologias em nível comercial. Os riscos tecnológicos ainda são extremamente elevados. Isso torna essa tecnologia pouco atrativa para os grandes investidores, ou seja, as grandes empresas petrolíferas, que parecem não possuírem planos de investimentos maiores nessa opção tecnológica (Martin, 2001). Uma outra opção que deve ser destacada é a conversão direta do gás natural em combustíveis líquidos. Isso poderia se constituir em uma ruptura tecnológica muito importante. Os estudos nesta área prevêem o uso de catalisadores especiais que simulariam o efeito de enzimas biológicas. Não são esperados resultados comerciais nos próximos anos (Corke, 1998).

A conversão indireta é uma rota que se encontra numa fase avançada de desenvolvimento e mais simples tecnologicamente. Os principais processos envolvidos possuem tecnologias antigas, bem estabilizadas individualmente e comercialmente viáveis. O problema atual está ligado a uma melhor combinação das três etapas do processo, levando em consideração os *trade offs* associados a cada um deles. Os processos de conversão indireta são caracterizados por uma etapa preliminar de transformação do gás natural em gás de síntese (mistura de monóxido de carbono - CO e hidrogênio- H₂). Após ser produzido, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos através do processo Fischer-Tropsch (FT). Após o processo de FT, é obtido um composto semelhante ao petróleo denominado *syncrude*, que pode ser refinado pelos processos tradicionais da tecnologia do refino. O processo que vem sendo utilizado é o hidrocrackeamento, na qual os hidrocarbonetos de alto peso molecular são decompostos em moléculas menores, de acordo com os produtos que se deseja obter (nafta, óleo Diesel, óleo lubrificante, parafinas e outros). Assim sendo, a conversão de gás natural em hidrocarbonetos pode ser mais bem caracterizada em três etapas distintas, 1) produção de gás de síntese; 2) conversão do gás de síntese; 3) hidroprocessamento.

3.1. Produção do Gás de Síntese

O processo de obtenção do gás de síntese (syngas) é um processo comum na indústria petroquímica, entretanto a tecnologia GTL exige a produção de gás de síntese em escalas muito superiores e com custos muito inferiores aos das aplicações usuais. A fase de produção de gás de síntese corresponde a mais de 50% dos custos de investimento de uma planta de GTL.

O gás de síntese também é a matéria prima utilizada para produção de metanol e amônia. Por isso, existem alguns projetos que visam à construção de plantas de GTL aproveitando plantas de metanol já existentes ou a construção de plantas novas para produzir tanto metanol quanto combustíveis sintéticos (Wilhelm, 2001). A razão molar de hidrogênio e monóxido de carbono ideal para a utilização na síntese de Fischer-Tropsch (F-T) é de 2.

Todas as tecnologias estabelecidas para obtenção do syngas são realizadas a altas temperaturas e altas pressões. Os gases de exaustão devem ser resfriados antes de entrarem na síntese de F-T, necessitando processos de resfriamento e equipamentos resistentes a altas temperaturas. A escolha da tecnologia vai ser diretamente dependente da eficiência térmica da planta e dos custos de investimento. A otimização energética entre a produção de gás da síntese e a conversão do mesmo é um grande desafio para as empresas que vem estudando a tecnologia nos últimos anos.

Atualmente, existem cinco tecnologias disponíveis para a geração do gás de síntese: a reforma a vapor (SMR), a oxidação parcial (POX), a oxidação parcial catalítica, a reforma autotérmica e a reforma com membrana catalítica. Todas as tecnologias, excetuando a reforma com membrana, são conhecidas e bem estabelecidas. A reforma por membrana é um processo mais novo e vem sendo estudado nos últimos anos por algumas empresas tais como a Praxair Inc e a Amoco Corp (Corke, 1998). Cada processo possui um *trade-off* técnico ou de investimento associado. O processo de oxidação parcial, por exemplo, utiliza oxigênio puro ao invés do ar. Com a remoção do nitrogênio pode-se

construir equipamentos menores, entretanto, a planta de separação de ar onera o investimento já que representa cerca de 30% do investimento da etapa de produção do gás de síntese.

3.2 Conversão do Gás de Síntese-Processo Fischer-Tropsch

O processo de conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos se baseia no processo Fischer-Tropsch. O processo F-T produz uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de cadeia longa. A conversão acontece em três fases, num reator catalítico, entre 200 e 300°C, e pressões moderadas, na faixa de 10 a 40 bar. O objetivo principal é minimizar a produção de metano e etano e maximizar a produção de graxa e nafta. A reação produz como subproduto água e calor em baixa temperatura (230° C).

O grande avanço da tecnologia GTL na década de 1990 se deu através do desenvolvimento de novos processos F-T. Este desenvolvimento foi possível pela substituição dos catalisadores tradicionais de ferro por catalisadores de cobalto. Os novos processos utilizando catalisadores de cobalto possuem uma maior eficiência na conversão, com menor produção de gases (metano e etano). Entretanto, este tipo de catalisador exige um gás de síntese de melhor qualidade (baixo teor de enxofre e elevada proporção CO/H). Devido à reação de conversão ser extremamente exotérmica, várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver novas configurações dos equipamentos, melhorias na purificação e tratamento de gases, permitindo um aproveitamento energético mais eficiente. Além de desativar os catalisadores, as altas temperaturas provocam a formação de fuligem, que se deposita na superfície dos reatores, com perdas de produtividade. A Sasol, empresa fornecedora da tecnologia F-T, tem realizado significativos esforços de pesquisa e desenvolvimento nesta área, (Wilhelm, 2001).

3.3 Hidroprocessamento

Vários processos podem ser usados para tratar o material gerado na reação de F-T. O hidrotreamento é normalmente utilizado para o tratamento da cera produzida na tecnologia de F-T a baixa temperatura. A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocrackeamento (HCC) da cera, pode ser realizado em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo Diesel. São vários os fornecedores desta tecnologia, largamente utilizada nas operações tradicionais de refino. A Chevron tem se destacado pelo seu interesse nos processos de conversão de gás natural em hidrocarbonetos e como uma fornecedora de tecnologia. Atualmente a Chevron e a Sasol participam de vários projetos comerciais em conjunto. Entretanto, o esforço tecnológico nesta área é bem menor que os relacionados aos catalisadores de F-T e a produção do gás de síntese, por ser um processo comum à indústria do refino, onde os equipamentos já são bem conhecidos e a tecnologia bem difundida.

4. Método de Análise e Classificação das Patentes

Para estudar a trajetória percorrida Shell na tecnologia GTL, foram utilizadas as patentes depositadas pela empresa a partir de 1970. Foram consideradas as patentes depositadas no USPTO que foram pesquisadas na página eletrônica www.uspto.gov. Por meio das palavras chave "syngas", "gas-to-liquid", "Fischer-Tropsch" e "synthesis gas" procurou-se cobrir as áreas do conhecimento que foram objeto de patenteamento pela Shell tendo em vista a tecnologia de conversão de gás natural em líquidos.

A requisição usada para fazer a pesquisa incluindo todas as palavras chave, a limitação do período e o nome da empresa foi:

```
(((((("fischer-tropsch" OR "syngas") OR "synthesis gas") OR "gas-to-liquid$") AND ISD/1975$$->20021226) AND AN/shell).
```

Foram encontradas 324 patentes referentes às palavras chave descritas acima. Não houve registro de patentes no período 1970 a 1974. As patentes foram separadas em seis períodos de cinco anos, começando em 1975 sendo que o último período, de 2000 a 2002 compreendeu apenas os últimos três anos. Isso foi feito para facilitar a compreensão e a análise do avanço das pesquisas e do foco dos esforços de inovação nos últimos 30 anos. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 1.

No que se refere às áreas de aplicação, as patentes foram separadas em 9 grupos, apresentados na primeira coluna da tabela 1: tratamento de gases, catálise em Fischer-Tropsch, equipamentos em Fischer-Tropsch, processo Fischer-Tropsch, catálise em gás de síntese, equipamentos em gás de síntese, processo em gás de síntese, tratamento de produtos e as não diretamente aplicáveis. As patentes referentes ao tratamento de gases incluem a remoção de componentes indesejáveis, como o enxofre e outros, seja por motivo operacional ou de segurança, e foram interpretadas como parte de conhecimento relevante à preparação do gás de síntese, que é a matéria-prima para o processo Fischer-Tropsch. A classificação das patentes referentes à catálise foi feita segundo o processo de aplicação, e da classificação (*Current U.S Class*) do próprio USPTO. O mesmo foi feito para equipamentos e processo, tanto para Fischer-Tropsch quanto para gás de síntese. Neste caso, algumas patentes de processo vêm associadas às patentes de equipamentos. A escolha final foi baseada também na classificação do USPTO. Na área de aplicação tratamento de produtos foram incluídas todas as patentes referentes ao tratamento final dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch, podendo referir-se ao detalhamento da composição, à otimização ou separação por meio de operações unitárias como craqueamento, destilação ou filtração. As patentes não diretamente aplicáveis englobaram todas as patentes que não foram definidas diretamente em nenhuma das classes anteriores. Elas englobam principalmente síntese orgânica, composição de tintas,

detergentes e uso do gás de síntese apenas como fonte de matéria-prima para outras reações que não possuem relação com a tecnologia GTL. Foram interpretadas como não relevantes para medir o conhecimento que a empresa adquiriu na conversão de gás em líquidos. Parte destas patentes é referente à catálise que até pode constituir conhecimento, mas não de maneira direta. O total aplicável foi obtido subtraindo as não aplicáveis diretamente do total por período.

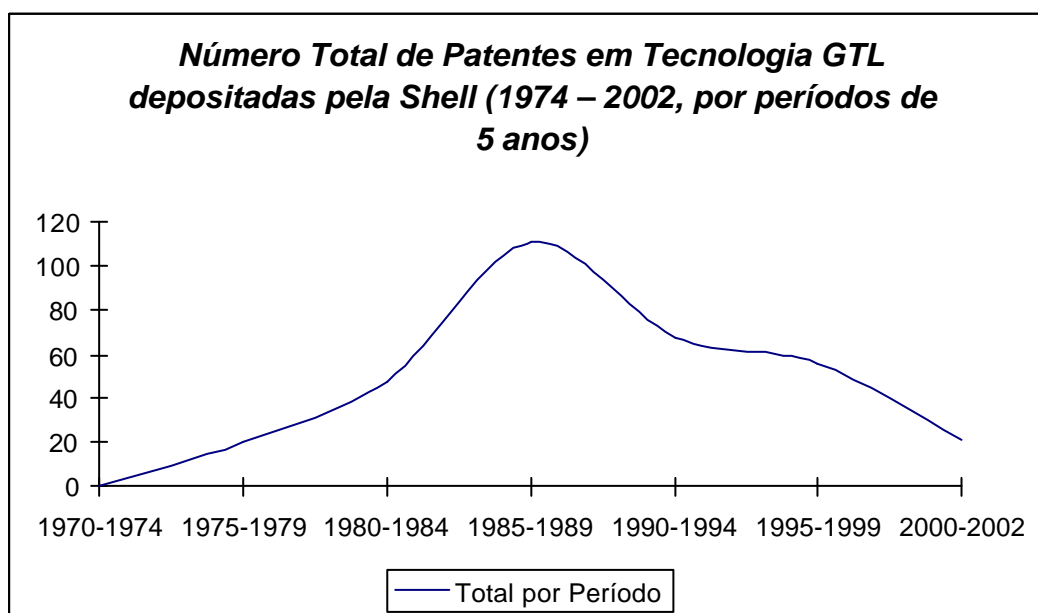
Tabela 1. Patentes da Shell relacionadas à tecnologia GTL (1970-2002)

	1970-1974	1975-1979	1980-1984	1985-1989	1990-1994	1995-1999	2000-2002	Total
Tratamento de gases (gás de síntese)	0	5	6	19	3	5	1	39
Catálise - Fischer-Tropsch	0	5	19	18	8	3	4	57
Equipamentos - Fischer-Tropsch	0	0	1	2	1	0	1	5
Processo - Fischer-Tropsch	0	0	4	7	5	4	1	21
Catálise - Gás de Síntese	0	0	5	0	0	0	0	5
Equipamento - Gás de Síntese	0	3	3	28	13	1	1	49
Processo - Gás de Síntese	0	2	3	17	20	13	0	55
Tratamento de Produtos	0	4	3	8	7	6	5	33
Não diretamente aplicáveis	0	1	4	12	11	24	8	60
Total por período	0	20	48	111	68	56	21	324
Total aplicável	0	19	44	99	57	32	13	264

Fonte: elaboração própria a partir de dados do USPTO

5. Resultados e Discussão

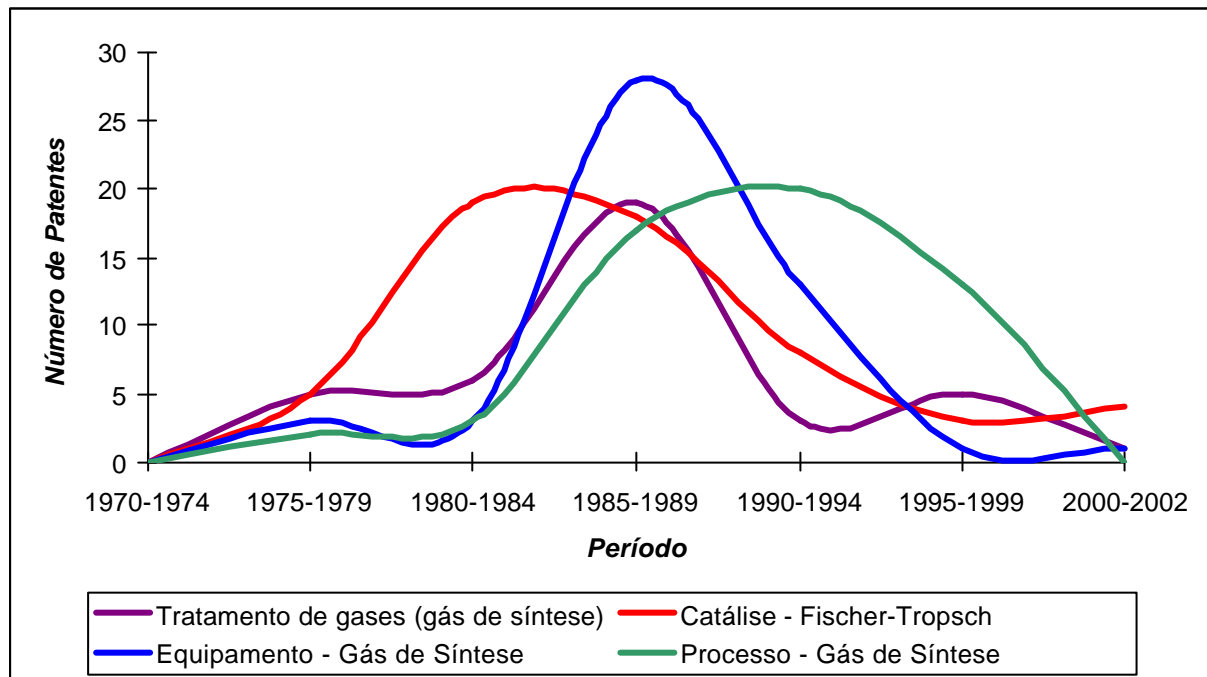
O gráfico 1 apresenta o total de patentes depositadas por período. Pode-se observar que o número de patentes publicadas cresce acentuadamente a partir de 1980 e começa a cair de forma clara a partir da primeira metade da década de 1990. Isso pode ser interpretado como um menor esforço de pesquisa em praticamente todas as áreas referentes ao processo. Essa diminuição também pode estar relacionada ao esforço para implementação da planta que a Shell possui em Bintulu, Malásia. Aparentemente, depois que a planta entrou em operação, em 1993, a empresa passou a concentrar menos esforços na busca de inovações para o processo. Essa tendência pode ser observada devido à diminuição do número de patentes. A Shell buscou num certo momento adquirir conhecimentos a fim de resolver problemas tecnológicos relacionados à colocação da planta em funcionamento. Depois disso, seus esforços podem ter se concentrado principalmente em melhorias incrementais, provavelmente de menor importância e que não mereciam ser patenteadas.



Fonte: elaboração própria a partir de dados do USPTO

Gráfico 1 Número Total de Patentes em Tecnologia GTL depositadas pela Shell (1974 – 2002, por períodos de 5 anos)

O número de patentes depositadas é interpretado como sendo o resultado do esforço da empresa na pesquisa de determinada área de conhecimento. Quando cessa o patenteamento em uma área específica, por exemplo, processo de produção de gás de síntese, isso pode significar que o esforço de inovação diminuiu nessa área. Entretanto, isso não permite se afirmar que empresa não tenha mais interesse no aprimoramento da tecnologia como um todo, visto que ela continua buscando melhorias para o processo em outras áreas afins. O gráfico 2 explora esse ponto, mostrando a evolução do número de patentes por área de aplicação no período estudado. Analisando-o, pode se ter uma clara visão das áreas em que a empresa mais patenteou, havendo áreas onde a empresa concentrou mais esforços em determinado momento. A área que mais apresentou patentes foi a de equipamentos de gás de síntese que incluíram patentes relacionadas a melhorias no processo de produção do gás de síntese como medidores de vazão de misturas contendo gás e sólidos particulados, equipamentos para monitorar entupimentos e acúmulos de material.



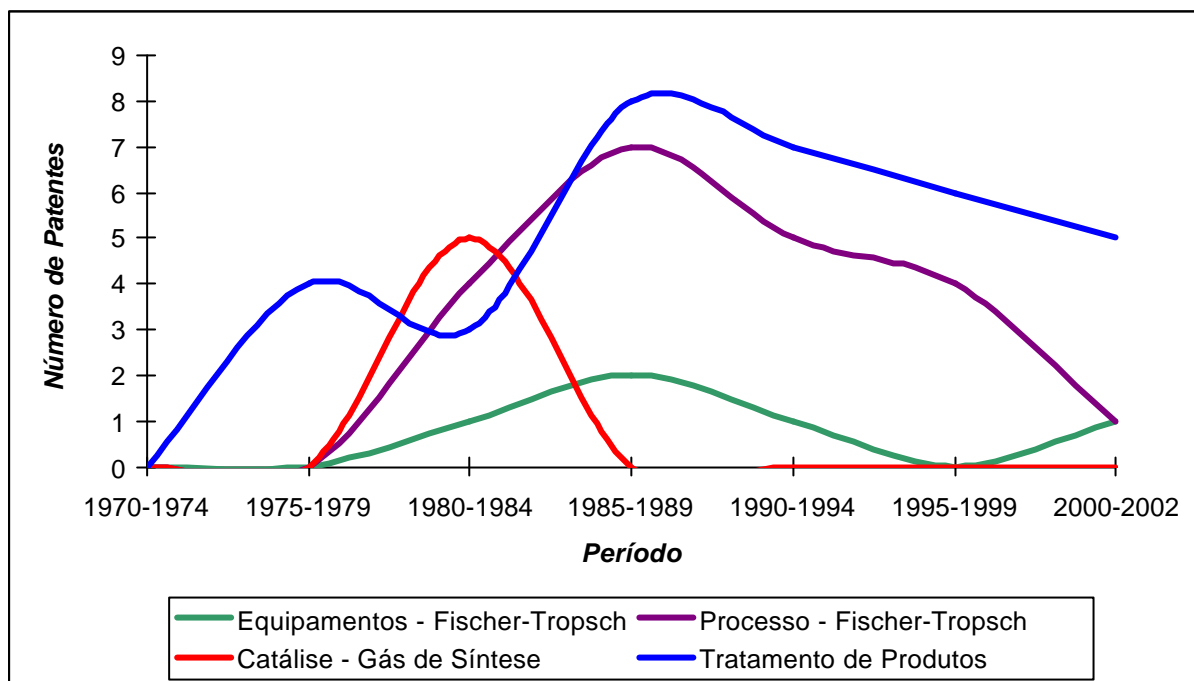
Fonte: elaboração própria a partir de dados do USPTO

Gráfico 2 Número de Patentes X Período de anos (Áreas com maior número de patentes) **melhorar o título do gráfico e colocar fonte**

Podemos observar também no gráfico 2 que em algumas áreas a empresa dedicou um grande esforço num dado momento, mas posteriormente esse esforço se reduz praticamente a zero, segundo o número de patentes depositadas na área. Isso ocorreu nas em quatro áreas: equipamentos para o processo de gás de síntese, tratamento de gases, catálise de Fischer-Tropsch e nos processos de obtenção do gás de síntese. Pode-se notar que na área de catalisadores de F-T o interesse da empresa parece ter diminuído a partir da segunda metade dos anos 1980, sem, entretanto se anular, tendo em vista que continua sendo uma área de patenteamento da empresa. A Shell possui também muitas patentes referentes ao tratamento e purificação de gases, podendo aplicar esse conhecimento no tratamento do gás de síntese para eliminação de substâncias indesejáveis bem como fuligem, particulados e principalmente o enxofre que envenena os catalisadores do processo F-T. É importante ainda observar no gráfico 2, que todas estas áreas foram de grande interesse da empresa num dado momento, mas posteriormente esse interesse diminuiu. Na verdade, de forma geral o esforço tecnológico em todas áreas diminuiu consideravelmente durante o período estudado. Entretanto, há áreas que apesar de mostrarem um número de total de patentes relativamente baixo, desenvolvem-se de forma contínua em todo o período estudado. É o caso, por exemplo, da área de tratamento de produtos, mostrada no gráfico 3.

Observando o gráfico 3, referente às áreas com menor número de patentes, nota-se que o interesse por catalisadores para a oxidação parcial, para se obter gás de síntese, é bastante baixo, provavelmente devido ao alto grau de conhecimento prévio existente nesta tecnologia já que se trata de uma tecnologia antiga e madura, usada nos processos de obtenção do metanol.

O período no qual surgiu um maior número de depósitos de patentes referentes aos processos e equipamentos de F-T foi o mesmo que ela dedicou o maior esforço de inovação, que foi próximo à data da partida da planta. A tendência das duas curvas é semelhante até porque patentes de processos costumam vir associadas às patentes de equipamentos. A inovação mais importante em F-T com certeza foi na melhoria do catalisador.



Fonte: elaboração própria a partir de dados do USPTO

Gráfico 3 Número de Patentes X Período (áreas com menor número de patentes) **melhorar o título e colocar fonte**

6. Conclusões

É possível concluir com o estudo realizado que o número de patentes possui uma relação com o esforço de inovação da empresa. No caso da Shell, o número de patentes foi aumentando gradativamente desde 1980, atingindo um patamar que coincide com a partida da planta de Bintulu, em 1993. Isso sugere que a empresa teve um esforço maior de inovação a fim de resolver os problemas tecnológicos para que pudesse colocar a planta em operação. Quando isso foi alcançado, o número de patentes e a área de aplicação na qual elas foram depositadas, sugerem que a empresa limitou suas pesquisas, mantendo somente aquelas que considerava de maior importância e que ainda poderiam gerar resultados interessantes.

Nota-se que algumas áreas foram abandonadas, mas a busca continua de forma sustentada em outras, como a área de catálise de Fischer-Tropsch e a de tratamento de produtos.

Finalmente, deve ser salientado que os resultados obtidos sugerem que o levantamento de patentes devem se estender às principais empresas depositantes de modo a extrair uma visão geral de evolução da tecnologia, sem as possíveis distorções que o exame do caso de uma única empresa pode ter propiciado.

7. Agradecimentos

Agradeço ao CT Petro pela concessão da bolsa de mestrado, e a todos os orientadores e profissionais que me ajudaram realizar este trabalho.

8. Referências

- ALMEIDA, E. L. F. The Renewal of the Gas-T-Liquids Technology: Perspective and Impacts, 2001
- BICALHO, R. Introdução e difusão da tecnologia de conversão do gás natural em líquido (GTL): Fatores econômicos e institucionais, 2001
- CORKE, M. J. GTL technologies focus on lowering costs. *Oil & Gas journal*, Sept. 21, 1998.
- HARTOG, M. D. Latest developments in GTL. *Hydrocarbon Asia*, October, 2001.
- KNOTTENBELT, C. Moss gas "gas-to-liquid" diesel fuels – an environmentally friendly option. *Catalysis Today*, n. 71, p 437- 445, 2002.
- MARTÍN, Juan pedro Gómez. Tecnologías de conversión de gas natural a líquidos - Parte I: producción de gas de síntesis. *Boletín de Informaciones Petroleras. Repsol-Ypf* 2001.
- STRANGES, A. N. The US bureau of mine's synthetic fuel programme, 1920-1950: German connections and American Advances. *Annals of Science*, n 54, p 29-68, 1997.
- VOSLOO, Anton C. Fischer-Tropsch: a futuristic view. *Fuel processing technology*, n. 71, p. 149-155, 2001.

WILHELM, D. J. et al. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and a outlook. *Fuel processing technology*, n.71, p 139-148, 2001.