A INTEGRAÇÃO REFINO PETROQUÍMICA COMO ALTERNATIVA PARA ATENDIMENTO DO CRESCENTE MERCADO DE PETROQUÍMICOS

Fabrícia de Souza Moreira

Dissertação de Mestrado

Orientadores:

Prof. Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos
Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

Agosto de 2008

A INTEGRAÇÃO REFINO PETROQUÍMICA COMO ALTERNATIVA PARA O ATENDIMENTO DO CRESCENTE MERCADO DE PETROQUÍMICOS

Fabrícia de Souza Moreira

Tese submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

Elizabeth Omar Ribeiro da Rosa, D.Sc.
(Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI)

Daniela Emília Bastos Lopes, D.Sc.
(Petrobras)

Suzana Borschiver, D.Sc.
(EQ/UFRJ)

Orientado por:

Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
(EQ/UFRJ)

Peter Rudolf Seidl, Ph.D.
(EQ/UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Agosto de 2008

Moreira, Fabrícia de Souza.

A integração refino petroquímica como alternativa para o atendimento do crescente mercado de petroquímicos / Fabrícia de Souza Moreira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

xiv, 135 p.; il.

(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008. Orientadores: Maria José de Oliveira C. Guimarães e Peter Rudolf Seidl.

1. Refino-Petroquímica. 2. Olefinas leves. 3. FCC petroquímico. 4. Tese. (Mestrado – UFRJ/EQ). 5. Maria José de Oliveira C. Guimarães e Peter Rudolf Seidl. I. Título.

Dedico este trabalho ao meu noivo Alfredo, maior fonte de inspiração; aos meus pais Paulo e Maria Estela, que sempre me deram todo o apoio necessário para a realização deste sonho e ao meu querido irmão Gabriel.

“A grandeza não consiste em receber honras, mas em merecê-las”

Aristóteles

AGRADECIMENTOS

A Deus que esteve presente comigo em cada página deste trabalho, pela fé e determinação que tive durante essa difícil caminhada e por mais esse sonho realizado.

À Professora Maria José, que direcionou a minha caminhada desde a graduação até os dias de hoje e que me ajudou a realizar alguns dos meus principais sonhos. Agradeço de coração toda amizade, dedicação e orientação ao longo desses sete anos de convivência.

Ao Professor Peter Seidl pela valiosa orientação e pelo apoio dispensado para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores da Petrobras, Ricardo Pinto e Nilo Índio do Brasil, pelo conhecimento passado nas aulas de pós-graduação do PROMINP e pelas valiosas dicas para elaboração dessa tese.

À minha amiga Gabriela Poly pelo exemplo de profissionalismo, pelos conselhos dados e por toda orientação no início da minha vida profissional.

Aos professores e funcionários do **Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.**

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

Ao meu tio Ismael, que está torcendo por mim de algum lugar muito especial, que sempre se orgulhou das minhas conquistas.

Aos meus pais, por serem os principais responsáveis pela minha formação pessoal e profissional. Pelo exemplo de força, coragem e determinação e pelo amor incondicional em todos os momentos da minha vida.

Ao meu noivo Alfredo, maior presente de Deus em minha vida, que com todo o seu incentivo, fez renascer em mim o desejo de concretizar esse sonho. Obrigada pelo amor que a cada dia me dá força e coragem para vencer os obstáculos da vida.

Resumo da Tese de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

A INTEGRAÇÃO REFINO PETROQUÍMICA COMO ALTERNATIVA PARA O ATENDIMENTO DO CRESCENTE MERCADO DE PETROQUÍMICOS

Fabrícia de Souza Moreira
Agosto, 2008

Orientadores: Prof. Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

A integração entre o refino e a petroquímica é uma alternativa que vem contribuindo mundialmente para o atendimento da crescente demanda por petroquímicos básicos, permitindo a expansão do setor através do aproveitamento das sinergias existentes nessas atividades. Em virtude do aumento da oferta mundial de petróleos pesados e da baixa disponibilidade da nafta, principal matéria-prima petroquímica, a integração refino petroquímica passa a ser a estratégia mais viável para atender o crescente mercado de poliolefinas.

A indústria petroquímica brasileira está vivendo o desafio de viabilizar seu crescimento de forma competitiva a partir da utilização de matérias-primas alternativas como o gás natural, o gás de refinaria e o petróleo. A possibilidade de utilização do petróleo pesado nacional como matéria-prima petroquímica está permitindo o desenvolvimento de novas tecnologias de refino e viabilizando a implantação da primeira refinaria petroquímica brasileira. Dentre as principais tecnologias desenvolvidas, destaca-se o FCC petroquímico, processo de Craqueamento Catalítico Fluido direcionado para a produção de olefinas leves a partir de frações pesadas do petróleo. O presente trabalho teve como objetivo identificar a importância da integração refino-petroquímica e o desenvolvimento de novas tecnologias para o futuro da indústria petroquímica brasileira, apresentando as principais inovações tecnológicas do processo de Craqueamento Catalítico Fluido. Uma análise sobre a influência da carga, do tipo de catalisador e das condições operacionais deste processo foi feita, de modo a avaliar a influência das variáveis de processo no perfil de rendimento, como também identificar as principais tecnologias existentes no mundo. O trabalho também apresenta projeções de oferta e demanda para os principais petroquímicos básicos, avaliando a influência do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro no mercado futuro de petroquímicos.

A alternativa do uso do petróleo Marlim, proveniente da Bacia de Campos, como principal matéria-prima do Complexo**,** gera assim grande perspectiva de atendimento à demanda nacional de petroquímicos básicos, diminui a necessidade de dependência externa para fornecimento de insumos petroquímicos e agrega valor ao petróleo brasileiro.

Abstract of Thesis presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

THE INTEGRATION OF REFINERY AND PETROCHEMICAL UNITS AS AN ALTERNATIVE TO SUPPLY THE GROWING PETROCHEMICAL MARKET

Fabrícia de Souza Moreira
August, 2008

Supervisors: Prof. Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

The integration of petrochemical and refining units is an attractive alternative that could contribute to meeting the increasing worldwide demand for basic petrochemicals, allowing the expansion of the sector by taking advantage of the existing synergies in these activities. Because of the increasing world supply of heavy oils and the low availability of naphtha, the main petrochemical raw material, the integration of petrochemical and refining units appears to be the most attractive strategy in order to supply the increasing market for polyolefins.

The Brazilian petrochemical industry is living up to the challenge of allowing its growth in a competitive way through the use of alternative raw materials as natural gas, refinery gases and oil. The possibility of using local heavy oil as a petrochemical raw material is stimulating the development of new refining technologies and turning the first Brazilian petrochemical refinery into reality. Among the main technologies that were developed, emphasis is on the petrochemical FCC process of Fluid Catalytic Cracking used for the production of light olefins from heavy fractions of the oil. This work had as objective to identify the importance of integration of petrochemical and refining units, and the development of new technologies for the future of the Brazilian petrochemical industry, with emphasis on the main technological innovations of the Fluid Catalytic Cracking process. The influence of the feed, the type of catalyst and the operational conditions were studied in order to evaluate the effect of process variables on the income profile, as well to identify the main technologies available on the world market. The work also presents supply and demand projections for the main basic petrochemicals, evaluating the influence of the Petrochemical Complex of Rio de Janeiro on the future petrochemical market.

The alternative of using the Marlim oil, from the Campos Basin, as the main raw material of the Complex, should contribute to meeting the national demand for basic petrochemicals, reduces the necessity of external dependence on the supply of petrochemical products and adds value to Brazilian crude oils.

ÍNDICE

Capítulo 1 - Introdução **1**

1.1 - Objetivo 4
1.2 - Metodologia 5

Capítulo 2 - O Petróleo **6**

2.1 - Apresentação 6

2.2 - Classificação do Petróleo e suas Frações 8

2.3 - O Petróleo Nacional 9

2.4 - O Refino 11

2.4.1 - Tipos de Processos 12

2.4.1.1 - Processos de Separação 12

2.4.1.2 - Processos de Conversão 13

2.4.1.3 - Processos de Tratamento 18

2.4.1.4 - Processos Auxiliares 19

Capítulo 3 - Situação do Parque de Refino Brasileiro **20**

3.1 - O Parque de Refino Nacional 20

3.2 - Situação atual do refino no Brasil 22

3.3 - Perfil de Produção das Refinarias Brasileiras 25

3.4 - Perspectivas de Investimentos no Parque de Refino existente 27

3.5 - Novos Projetos 30

Capítulo 4 - A Indústria Petroquímica **34**

4.1 - Definição 34

4.2 - A Evolução da indústria petroquímica no Brasil 37

4.3 - O Setor Petroquímico Brasileiro 42

4.3.1 - Petroquímica União – PQU 43

4.3.2 - Braskem 44

4.3.3 - Companhia Petroquímica do Sul – COPESUL 45

4.3.4 - Rio Polímeros S. A. – RIOPOL 46

4.3.5 - Petrobras 47

4.4 - O Mercado Nacional de Petroquímicos 48

4.4.1 - Projeção da Demanda de Petroquímicos Básicos 50
4.4.2 - Projeção da Oferta de Petroquímicos Básicos 51
4.4.3 - Balanço Oferta x Demanda de Petroquímicos Básicos 52
4.5 - Principais Desafios do Setor 54

Capítulo 5 - Alternativas para produção de olefinas leves 57
5.1 - Fontes de Matérias-Primas Petroquímicas 57
5.1.1 - Nafta 57
5.1.2 - Condensados 60
5.1.3 - Hidrocarbonetos leves de refinaria 61
5.1.4 - Gás natural 63
5.1.5 - Fontes renováveis 68
5.2 - Principais Processos de Produção de Olefinas Leves 68
5.2.1 - Craqueamento a Vapor 70
5.2.2 - Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) 73
5.2.3 - Desidrogenação do Propano 78
5.2.4 - Processo de transformação de Metanol em Olefinas 78
5.2.5 - Conversão de Olefinas 80
5.3 - Comparação entre as rotas de produção de petroquímicos 82

Capítulo 6 - Integração Refino Petroquímica 85
6.1 - A Integração Refino Petroquímica Hoje 85
6.2 - Tecnologias para a Integração Refino Petroquímica 86
6.3 - FCC Petroquímico 88
6.3.1 - Apresentação 88
6.3.2 - A carga 89
6.3.2.1 - Caracterização das cargas 92
6.3.3 - O Catalisador 94
6.3.3.1 - A utilização da ZSM-5 nas refinarias brasileiras 98
6.3.4 - Condições operacionais e perfil de rendimentos 99
6.3.5 - Influência do Catalisador e da Temperatura Reacional 101
6.3.6 - Tecnologias de FCC Petroquímico 102
6.4 - Principais projetos de Integração Refino-Petroquímica no Brasil 111
6.4.1 - O Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro 113

6.4.2 - Influência no mercado de Derivados 114
6.4.3 - Influência no mercado de Petroquímicos 120

Capítulo 7 - Considerações Finais 123

Referências Bibliográficas 128

Apêndice A1 - Trabalhos Publicados 135

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Participação das refinarias no refino de petróleo – 2007.

Figura 3.2 Evolução do grau API (a) e acidez média (b) dos petróleos nacionais processados nas refinarias.

Figura 3.3 Evolução do volume de petróleo refinado, segundo origem (nacional e importada) - 2000-2007.

Figura 3.4 Produção de derivados de petróleo nas refinarias em 2007.

Figura 3.5 Rendimento volumétrico (%) de derivados.

Figura 3.6 Investimentos em refino de 2006-2010.

Figura 3.7 Perfil de rendimento de refino (Petróleo Marlim).

Figura 3.8 Diagrama esquemático de refino da Refinaria de Suape/PE.

Figura 4.1 Projeções de crescimento do consumo aparente para as principais resinas termoplásticas.

Figura 4.2 Demanda de eteno no período de 2005-2015.

Figura 4.3 Aplicação do eteno (a) e propeno (b).

Figura 4.4 Demanda e oferta de eteno no período de 2005-2015.

Figura 4.5 Demanda e oferta de propeno no período de 2005-2015.

Figura 5.1 Projeção de demanda x oferta de nafta para 2015.

Figura 5.2 Matriz mundial de matérias-primas.

Figura 5.3 Avanço da participação do gás natural na produção de eteno.

Figura 5.4 Fontes de fornecimento de propeno em 2004 e tendências para 2014.

Figura 5.5 Perfil de rendimentos do *Steam Cracking.*

Figura 5.6 Diagrama de blocos do craqueamento catalítico fluido.

Figura 5.7 Mecanismo de formação de um carbocátion.

Figura 5.8 Reação de β-cisão.

Figura 5.9 Reação de transferência de hidrogênio.

Figura 5.10 Reação de isomerização.

Figura 5.11 Reação de ciclização.

Figura 5.12 Mecanismo de formação de hidrocarbonetos a partir de metanol.

Figura 5.13 Rotas para a produção comercial de propeno.

Figura 5.14 Geração de subprodutos.

Figura 5.15 Custo de investimento.

Figura 6.1 Reações predominantes durante o craqueamento de uma carga convencional de FCC, com as zeólitas USY e ZSM-5.

Figura 6.2 Influência das condições operacionais sobre o perfil de rendimentos de um FCC.

Figura 6.3 Rendimento de (a) propeno, (b) butenos, (c) gasolina e (d) gás seco em diferentes temperaturas de reação e teor de ZSM-5 com gasóleo leve de vácuo.

Figura 6.4 Esquema de produção do Comperj.

Figura 6.5 Representação esquemática do provável esquema de refino da UPB.

Figura 6.6 Cenário de oferta x demanda dos principais petroquímicos básicos para 2015.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição elementar média do petróleo.

Tabela 3.1 Volume de petróleo processado nas refinarias brasileiras no período de 2002-2007.

Tabela 3.2 Produção de derivados combustíveis da Refinaria de Suape / PE.

Tabela 4.1 Oferta de eteno e propeno no período de 2005-2015.

Tabela 5.1 Rendimentos (% volume) em nafta de diferentes tipos de petróleo.

Tabela 5.2 Parafinicidade de nafta em % massa**.**

Tabela 5.3 Disponibilidade de condensado por região (10^6 t/ano).

Tabela 5.4 Composição do Gás de Refinaria.

Tabela 5.5 Reservas nacionais de gás natural - Dezembro/ 2005.

Tabela 5.6 Composição do Gás Natural da Bacia de Campos e da Bolívia.

Tabela 5.7 Projeção da oferta de gás natural (10^6 m^3/dia).

Tabela 5.8 Rendimento dos produtos (%) em função da pressão parcial da nafta.

Tabela 5.9 Quantidade de vapor para diferentes cargas.

Tabela 5.10 Cargas e suas características.

Tabela 5.11 Versatilidade da produção de olefinas leves no processo UOP/HYDRO**.**

Tabela 6.1 Empresas petroquímicas e de petróleo frente a integração refino petroquímica.

Tabela 6.2 Perfil de rendimentos típico do FCC petroquímico.

Tabela 6.3 Parâmetros típicos de operação para DCC, FCC e Craqueamento a Vapor.

Tabela 6.4 Parâmetros típicos de operação de um CPP.

Tabela 6.5 Comparação entre o perfil de aromáticos na nafta obtida por DCC, CPP e craqueamento a vapor.

Tabela 6.6 Rendimentos gerais de FCC convencional e PetroFCC a partir de gasóleo de vácuo típico.

Tabela 6.7 Principais tecnologias de FCC petroquímico.

Tabela 6.8 Produção de propeno por refinaria e respectivo cliente - situação atual e futura.

Tabela 6.9 Projetos em desenvolvimento com Integração Refino-Petroquímica.

Tabela 6.10 Produção estimada do Comperj.

Tabela 6.11 Preços internacionais de petroquímicos.

1. INTRODUÇÃO

A integração entre o refino e a petroquímica é uma alternativa que vem contribuindo mundialmente para o atendimento da crescente demanda de petroquímicos básicos, permitindo a expansão do setor através do aproveitamento das sinergias existentes nessas atividades.

Em virtude do aumento da oferta de petróleos pesados, a integração refino petroquímica passa a ser a alternativa mais viável e competitiva para atender o crescente mercado de poliolefinas, sobretudo com a baixa disponibilidade da nafta, principal matéria-prima petroquímica. A alternativa do uso do petróleo Marlim, proveniente da Bacia de Campos (RJ), como principal matéria-prima da refinaria petroquímica do Rio de Janeiro**,** gera grande perspectiva de atendimento à demanda nacional de petroquímicos básicos, diminui a necessidade de dependência externa para fornecimento de insumos petroquímicos e agrega valor ao petróleo brasileiro.

O crescimento da economia nacional se reflete diretamente no consumo de produtos petroquímicos, de modo que para cada ponto percentual de crescimento econômico, a demanda por termoplásticos cresce aproximadamente 2,6 vezes mais, exigindo o aumento na produção dos principais petroquímicos básicos, eteno e propeno (PETRO&QUÍMICA, 2006). Para o futuro, prevê-se o aumento do uso das resinas termoplásticas na substituição de materiais tradicionais como metais e o vidro, assim como o desenvolvimento de novos plásticos e aplicações, gerando grande perspectiva de crescimento para o setor. Diante das previsões de aumento do consumo de poliolefinas e resinas termoplásticas, a indústria petroquímica, juntamente com a indústria do petróleo, iniciam uma fase de investimentos em novas tecnologias para produção de olefinas leves, e, principalmente, em projetos visando a utilização de matérias-primas petroquímicas alternativas, de modo a evitar futuros déficits na balança comercial do setor e garantir o escoamento da produção nacional de petróleo.

O eteno e o propeno, olefinas leves de maior interesse comercial, utilizadas para produzir uma ampla gama de produtos, entre os quais destacam-se os polietilenos e o polipropileno, que são tradicionalmente produzidos no país através do processo de

pirólise ou *Steam Cracking* nas centrais petroquímicas, que utilizam a nafta petroquímica como principal matéria-prima. O *Steam Cracking* é um processo que está condicionado principalmente à disponibilidade de matéria-prima, nafta petroquímica ou condensado, apresentando ainda uma limitação em termos da relação propeno/eteno produzida, gerando cerca de 45-70 kg de propeno para cada 100 kg de eteno produzido (TALLMAN, 2003).

O consumo atual de nafta no Brasil é hoje da ordem de 10 milhões t/a, sendo cerca de 7 milhões t/a fornecidas pela Petrobras e 3 milhões t/a supridas por importações feitas diretamente pelas centrais petroquímicas, com um significativo gasto de divisas, da ordem de US$ 600 milhão/ano (GOMES *et al*, 2006). Atualmente, devido ao aumento da produção de petróleos pesados no mundo, a qualidade e a disponibilidade da nafta produzida são comprometidas, resultando num aumento substancial no valor agregado deste derivado e a subseqüente elevação dos preços dos produtos petroquímicos finais.

Durante muitos anos, o mercado petroquímico era baseado predominantemente em eteno, cuja produção global crescia a taxas de 7-8% por ano até meados de 1990. Existe hoje, contudo uma diferença substancial na previsão de crescimento da demanda, entre os produtos petroquímicos. Enquanto a demanda de eteno cresce 3% a.a., a de propeno cresce 5% a.a. A maior demanda pelo propeno é estimulada pelo crescimento do polipropileno, que corresponde a 64% da aplicação do propeno. Nesse contexto, verifica-se uma clara modificação entre a relação de demanda de eteno e propeno (PLOTKIN, 2005).

Alterações no perfil da demanda de derivados estimulam o desenvolvimento de inovações tecnológicas nos processos existentes e a introdução de novas fontes de matérias-primas, como o gás natural, o gás de refinaria e o petróleo, este último através da integração refino petroquímica. Investimentos em processos tanto nas centrais petroquímicas como nas refinarias podem representar novas fontes de suprimento para o mercado petroquímico futuro. O etano do gás natural, e o propeno das correntes de refinaria já vêm sendo utilizados e os futuros projetos prevêem o aumento do seu consumo nas novas plantas. No entanto, o volume produzido a partir dessas fontes ainda não é suficiente para viabilizar as expansões necessárias para atender à demanda a longo prazo. O aumento da produção de propeno oriundo das unidades de Craqueamento

Catalítico Fluido das refinarias é uma das alternativas mais exploradas atualmente, que permite uma maior flexibilidade em termos de matéria-prima, assim como possibilita ao refinador ajustar a produção de acordo com a demanda existente.

O Fluid Catalytc Cracking (FCC) é um processo flexível de conversão de frações pesadas em frações mais leves, que permite através de alterações nas variáveis operacionais e sistema catalítico, direcionar o perfil de rendimentos da unidade para uma maior adequação à demanda, levando assim a uma maior lucratividade para o refinador. Este processo é o principal responsável pela produção de gasolina e gás liquefeito de petróleo (GLP) de uma refinaria. Por ser um processo de elevada rentabilidade econômica, uma vez que converte frações residuais de baixo valor comercial em derivados de alto valor agregado, o FCC se tornou uma unidade fundamental nas refinarias atuais, devido principalmente ao aumento da produção de petróleos pesados no mundo. A grande flexibilidade operacional desta unidade contribui para o ajuste da produção da refinaria às reais necessidades do mercado consumidor, através de mudanças nas condições operacionais ou no sistema catalítico do processo, sendo possível direcionar a produção para um determinado derivado (ABADIE, 2003).

Hoje, o FCC passa por uma nova fase. Concebido inicialmente para produção de gasolina, as unidades de FCC estão migrando atualmente para a produção de petroquímicos básicos, desempenhando um importante papel nos novos projetos de integração refino petroquímica. Atualmente, as unidades de FCC produzem cerca de 30% do propeno consumido no país, e o aumento desse percentual está diretamente relacionado às mudanças nas condições operacionais do processo (MAINENTI *et al*, 2006). O desenvolvimento de novos catalisadores, bem como inovações e concepções mais arrojadas no projeto básico, permitem a evolução do processo para um outro estágio de aplicação, contribuindo para o atendimento do crescente mercado petroquímico.

O desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de petroquímicos básicos está viabilizando a implantação de projetos que integrem as atividades de refino com a petroquímica, entre eles, a construção da primeira refinaria petroquímica brasileira, que utilizará petróleo nacional para produzir produtos petroquímicos.

1.1 Objetivo

Nesta dissertação pretendeu-se identificar a importância da integração refino-petroquímica no Brasil, como também o desenvolvimento de novas tecnologias de refino necessárias, mediante as projeções de crescimento da demanda por produtos petroquímicos e ao aumento da produção nacional de petróleo pesado. O trabalho teve como objetivo ressaltar a necessidade de investimentos na indústria petroquímica brasileira, bem como avaliar os principais projetos de integração entre as atividades de refino com a petroquímica, destacando-se, em especial, o complexo petroquímico do Rio de Janeiro, maior projeto atual de integração refino-petroquímico no Brasil.

Adicionalmente, foram abordadas as principais inovações tecnológicas inseridas no processo de craqueamento catalítico direcionado para a produção de olefinas leves.

Esta dissertação de mestrado está estruturada em oito capítulos. A introdução e os objetivos são apresentados no capítulo 1. Nos capítulos 2 e 3, faz-se uma apresentação geral do petróleo e da indústria petrolífera, destacando a situação atual do refino no Brasil, os principais desafios enfrentados pelos refinadores com o aumento da produção de petróleos pesados e a necessidade de novos investimentos para adequação do refino à qualidade do petróleo processado.

No capítulo 4 discute-se a indústria petroquímica, a evolução desse setor no Brasil, e a situação atual das centrais petroquímicas no país. O capítulo também apresenta projeções de demanda x oferta para os principais produtos petroquímicos e alguns dos desafios enfrentados para o crescimento do setor, principalmente com a baixa disponibilidade de nafta petroquímica no mercado internacional.

No capítulo 5 inicia-se a apresentação das principais alternativas para produção de olefinas leves, destacando a viabilidade técnica e econômica de cada matéria-prima petroquímica e as principais tecnologias de produção de olefinas leves. O capítulo faz ainda uma comparação entre as principais rotas comerciais, ressaltando as vantagens e desvantagens de cada processo.

O capítulo 6 aborda a relevância da integração refino-petroquímica no Brasil, destacando os principais projetos em andamento e os futuros investimentos da Petrobras e

das Centrais Petroquímicas brasileiras. Neste capítulo são apresentadas ainda as tecnologias necessárias para a integração das atividades de refino com a produção de petroquímicos, com destaque para o processo de FCC petroquímico. É feito um estudo minucioso sobre a carga, o catalisador e as condições operacionais deste processo, avaliando a influência das variáveis de processo no perfil de rendimentos e identificando as principais tecnologias existentes no mundo. Neste capítulo, os desafios encontrados para a implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil e a futura influência dessa refinaria no mercado de derivados de petróleo e de petroquímicos são analisados.

Finalmente, no capítulo 7 são apresentadas as considerações finais, e, no capítulo 8, as referências bibliográficas utilizadas para elaboração desta dissertação.

1.2 Metodologia

A metodologia desenvolvida para elaboração deste trabalho foi baseada em uma prospecção tecnológica nos principais bancos da literatura especializada tais como: ScinFinder Scholar-CAS, Science Direct (serviço de busca que permite acesso aos periódicos editados pela Elsevier, Academic Press e Pergamon), SPE online (serviço de busca que permite acesso aos periódicos editados na área de petróleo, indexado pela Society of Petroleum Engineers), permitindo um levantamento abrangente dos principais trabalhos na área de P&D, conduzidos em Universidades, Centros de Pesquisa e Empresas da área de petróleo.

Foram realizadas consultas nos bancos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), incluindo também a obtenção de dados e informações a partir de contatos com profissionais do Centro de Pesquisa da Petrobras.

2. O PETRÓLEO

Este capítulo tem a importante função de introduzir noções básicas do produto energético mais valorizado no mundo através de suas principais características, e apresentando questões que envolvem a sua importância em território nacional.

2.1 Apresentação

O petróleo pode ser definido quanto à sua composição química como uma mistura complexa de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos (podendo chegar a mais de 90% de sua composição) e não-hidrocarbonetos compostos por derivados orgânicos sulfurados (presentes como mercaptans, sulfetos, tiofenos, etc.) nitrogenados (presentes como piridina, pirrol, quinolina, porfirinas, etc.), oxigenados (presentes como ácidos carboxílicos e naftênicos, fenol, cresol) e organo-metálicos. Em geral o petróleo é inflamável à temperatura ambiente, e suas propriedades físicas apresentam grandes variações como, densidades relativas entre 0,8 a 1,0. Pode-se ter petróleos muito fluidos e claros, com grandes quantidades de destilados leves, até petróleos muito viscosos e escuros com grandes quantidade de destilados pesados (THOMAS, 2001; SPEIGHT, 2001; MURGICH e colaboradores, 1996, FARAH, 2002; BARKER, 1985). Normalmente o petróleo apresenta-se como um líquido escuro, oleoso, onde micelas e ou outros agregados moleculares de diferentes tamanhos e composição são encontrados (MURGICH e colaboradores, 1996, FARAH, 2002; BARKER, 1985).

O petróleo varia muito quanto a sua cor, odor e propriedades de escoamento o que reflete a diversidade de sua origem. O petróleo pode ser denominado leve ou pesado em relação à quantidade de constituintes com baixo ponto de ebulição e densidade relativa. Igualmente o odor é usado para distinguir petróleo doce (baixo teor de enxofre) e ácido (alto teor de enxofre) (SPEIGHT, 2001).

O petróleo não é uma substância uniforme podendo estar dissolvido em sua massa líquida, gases, sólidos e suspensões coloidais. A faixa de variação da composição elementar do petróleo é bem estreita (CALEMMA e colaboradores, 1995; FARAH, 2002; BARKER, 1985), como pode ser visto na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Composição elementar média do petróleo.

Elemento	% (m/m)
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	11,0 a 14,0
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,70
Oxigênio	0,10 a 2
Metais (Fe, Ni, V, etc)	Até 0,30

Fonte: THOMAS, 2001; SPEIGHT, 2001.

As características do petróleo bruto se alteram de acordo com o campo produtor, podendo de acordo com as características geológicas do local de onde é extraído, variar quanto à sua composição química e ao seu aspecto, podendo esta variação ocorrer até em um mesmo campo (BESTOUGEFF e BYRAMJEE, 1994; THOMAS, 2001). Portanto, a composição do óleo é muito influenciada pelo reservatório e um exemplo prático é o que ocorre no campo de Bell Creek, Wyoming, onde a densidade em ºAPI varia de 45º no sudeste a 32º API no centro do campo produtor (SPEIGHT E LONG, 1995).

Os componentes presentes no petróleo também podem ser agrupados em quatro classes principais, sendo este critério baseado em solubilidades, conhecido como análise SARA, que é um método de fracionamento no qual o petróleo é separado em saturados (alcanos e cicloparafinas), aromáticos (hidrocarbonetos mono, di e poliaromáticos), resinas (frações constituídas de moléculas polares contendo heteroatomos N, O ou S) e asfaltenos (são moléculas similares às resinas, porém possuindo maior massa molecular e núcleo poliaromático) (SPEIGHT, 2001; WANG, 2002; SJOBLOM e colaboradores). As resinas e os asfaltenos possuem espécies não voláteis, de difícil quantificação (LEON e colaboradores, 2000, YARRANTON, 2002; KHADIM E SABAR, 1999; FARAH, 2002; BARKER, 1985; DANESH, 1998).

2.2 Classificação do Petróleo e suas Frações

A classificação mais utilizada para o petróleo está baseada em seu conteúdo químico primário: parafinas, naftênicos, aromáticos além dos compostos sulfurados, nitrogenados, asfaltenos e resinas.

i.Classe Parafínica

São em geral, óleos crus leves com alto ponto de fluidez, densidade específica inferior 0.85, ou teor de resinas e asfaltenos menor que 19% em peso. Apresentam normalmente baixa viscosidade, exceto nos casos de elevado teor de n-parafínicos de alto peso molecular (alto ponto de fluidez). Os aromáticos presentes são do tipo *mono* e *di* incluindo esteróides. Os benzotiofenos são raramente presentes e o teor de enxofre é relativamente baixo. Dentre os petróleos nacionais, enquadram-se como parafínicos, os petróleos baianos e a maioria dos petróleos nordestinos (THOMAS, 2001).

ii. Classe Parafínica - Naftênica

Apresentam em geral, teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15% em peso, baixo teor de enxofre (0 a 1% em peso), teor de aromáticos entre 25 a 40% em peso e um moderado teor de benzeno e de dibenzotiofenos. A densidade e a viscosidade são maiores do que a classe parafínica, mas, são ainda moderadas. No Brasil, a maioria dos petróleos da bacia de Campos é deste tipo. Estas características físicas conferem a este óleo a classificação de médio para pesado (THOMAS, 2001).

iii. Classe Naftênica

Apresentam em geral, baixo teor de enxofre e originam-se da alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafínicos-naftênicos. Poucos óleos se enquadram neste tipo (THOMAS, 2001).

iv. Classe Aromática Intermediária

Geralmente são óleos pesados, contendo de 10% a 30% em peso de asfaltenos e resinas. O teor de enxofre está acima de 1% em peso e o de hidrocarbonetos mono aromáticos é baixo, o contrário do teor de tiofeno e benzotiofenos. Sua densidade específica e viscosidade podem ser consideradas elevadas (THOMAS, 2001).

v. Classe Aromática – Naftênica

Óleos deste grupo geralmente sofreram algum processo de biodegradação no qual foram removidos os alcanos. São derivados dos óleos parafínicos-naftênicos e podem chegar a conter até mais de 25% em peso de resinas e asfaltenos. Seu teor de enxofre está entre 0.4 e 1% em peso (THOMAS, 2001).

vii. Aromática – Asfáltica

Estes óleos são oriundos de um processo de biodegradação avançado, no qual ocorreu a condensação de monociclanos e posterior oxidação. São óleos pesados, viscosos, resultantes da alteração dos óleos aromáticos intermediários. O teor de asfaltenos e resinas geralmente é bem elevado neste tipo de óleo (de 30 a 60% em peso), igualmente distribuído. Já o teor de enxofre pode variar de 1 a 9% em peso (THOMAS, 2001).

2.3 O Petróleo Nacional

Com a descoberta da Bacia de Campos, o petróleo brasileiro passou a ser tipicamente um óleo pesado de densidade relativa maior que 0.95 e grau API em torno de 19, produzindo, quando fracionado em refinaria, nafta, gasolina, óleo combustível e, em quantidade menor, óleo diesel.

O Grau API do American Petroleum Institute (°API) é uma forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivado. A escala API, medida em graus, varia inversamente com a densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. O grau API é maior quando o petróleo é mais leve. Petróleos com grau API

maior que 30 são considerados leves; entre 22º e 30º API, são médios; abaixo de 22º API, são pesados; com grau API igual ou inferior a 10º, são petróleos extrapesados. Quanto maior o grau API, maior o valor do petróleo no mercado (BOTELHO, 2005).

Atualmente, cerca de 83% do petróleo é proveniente da Bacia de Campos, no litoral do Rio de Janeiro. As jazidas de petróleo descobertas na região garantem, com suas reservas, volumes para mais de 20 anos. Um dos seus campos mais importantes, o de Marlim, por exemplo, produz óleo pesado em torno de 20˚ API. Este campo, junto ao de Marlim Sul, são alguns dos principais responsáveis pelo crescimento da produção de petróleo nacional.

Embora mais de 80% do óleo produzido no Brasil venham dos campos marítimos, a produção terrestre também desempenha papel importante. A média dos campos terrestres tem oscilado em torno de 230 mil barris de óleo por dia. Esse volume vem sendo mantido ao longo dos últimos anos, graças a novas tecnologias desenvolvidas para aumentar a vida útil de campos já maduros (PETROBRAS, 2007).

Adicionando-se ao fato de serem, em sua maioria, pesados (em média 19º API), os óleos nacionais apresentam índices de acidez naftênica mais elevados, baixo conteúdo de enxofre. No entanto, apresentam maior conteúdo de compostos nitrogenados e metais que tornam o refino mais complicado, uma vez que o nitrogênio pode envenenar o catalisador de alguns processos de conversão. Isso faz com que o esquema de refino tenha que ser adaptado para um processamento rentável. A saída é desenvolver catalisadores especiais, mais resistentes à ação de contaminantes, para processar esse tipo de óleo. Já o elevado índice de acidez naftênica traz conseqüências aos equipamentos e tubulações, assim são buscadas tecnologias para minimizar os problemas relativos à corrosão.

O óleo nacional, por ser pesado e ácido, é comercializado com elevado desconto em relação a óleos de referência (leves) como o West Texas Intermediate - WTI e o Brent (TAVARES, 2005). Em virtude do fato de cerca de 40% das reservas brasileiras consistirem de óleos com grau API abaixo de 20 (SZKLO *et al*, 2006), existe um grande incentivo para o investimento em tecnologias de processamento de petróleo pesado.

Apesar de o Brasil estar atingindo a auto-suficiência na produção de petróleo, isto não significa o fim das importações de óleo cru e derivados. O tipo de petróleo brasileiro, o atual esquema de refino e a crescente demanda por derivados leves fazem com que ainda seja necessário importar petróleos mais leves para que sejam processados juntamente com os nacionais. O petróleo importado deve ser essencialmente leve, para que possa ser processado de forma a satisfazer a carência da matriz energética brasileira e a grande demanda por derivados mais nobres como o óleo diesel e, além disso, possa ser misturado (*blend*) ao óleo nacional de forma a atender o perfil das refinarias brasileiras.

2.4 O Refino

O petróleo não é uma substância pura, e sim uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos onde predominam os hidrocarbonetos. Ele por si só tem pouquíssimas aplicações práticas, servindo quase que tão somente como óleo combustível.

Para que ele tenha seu potencial energético plenamente aproveitado, bem como sua utilização como fonte de matérias primas, é importante que seja realizado seu fracionamento em cortes, com padrões pré-estabelecidos para determinados objetivos, que são denominadas de frações.

Além da complexidade de sua composição, não existem dois petróleos idênticos. Suas diferenças vão influenciar de forma decisiva tanto nos rendimentos quanto na qualidade das frações.

Dessa forma, o petróleo deve ser processado e transformado de forma conveniente, com o propósito de obter-se a maior quantidade possível de produtos valiosos, da melhor qualidade possível, logicamente minimizando-se os produtos de menor valor comercial. Atingir este objetivo com o menor custo operacional é a diretriz básica da refinação.

As características dos petróleos têm ponderável influência sobre a técnica adotada para a refinação, e freqüentemente determinam os produtos que melhor podem ser obtidos. Dessa forma, nem todos os produtos podem ser produzidos com qualidade, direta

e economicamente de qualquer tipo de petróleo. Da mesma forma, não existe uma técnica única de refino adaptável à qualquer tipo de óleo bruto.

A arte de compatibilizar as características dos vários petróleos que devem ser processados numa dada refinaria, com a necessidade de suprir-se de derivados em quantidade e qualidade uma certa região de influência dessa indústria, faz com que surjam arranjos de várias unidades de processamento, para que esta compatibilização seja feita da forma mais racional e econômica possível. O encadeamento das várias unidades de processo dentro de uma refinaria é o que denomina-se esquema de refino.

Os esquemas de refino variam de uma refinaria para outra, não só pelos pontos acima expostos, como também pelo fato do mercado de uma dada região modificar-se com o tempo. Além disso, a constante evolução na tecnologia dos processos faz com que surjam alguns de alta eficiência e rentabilidade, enquanto outros, de menores eficiências ou de maiores custos operacionais entram em obsolescência. Isto faz com que os processos de refino não sejam algo estático e definitivo, e sim dinâmico, uma vez observado um horizonte de médio e longo prazo (ABADIE, 2002).

2.4.1 Tipos de Processos

Podemos classificar os processos existentes em uma refinaria em quatro grandes grupos:

- Processos de Separação;
- Processos de Conversão;
- Processos de Tratamento;
- Processos Auxiliares.

2.4.1.1 Processos de Separação

São sempre de natureza física e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida no sentido de retirar dela um grupo específico de componentes.

Os agentes responsáveis por estas operações são físicos, por ação de energia (na forma de modificações de temperatura e/ou pressão) ou de massa (na forma de relações de solubilidade a solventes) sobre o petróleo ou suas frações.

Uma importante característica nos processos de separação é que, a menos de eventuais perdas ou contaminações, os produtos que saem destes processos, se misturados reconstituem a carga original, uma vez que a natureza das moléculas não é alterada.

São processos normalmente de alto investimento e nem sempre de baixo tempo de retorno sobre o capital investido, podendo em muitos casos ser superior a cinco anos (ABADIE, 2002).

Destilação

A unidade de destilação de petróleo existe sempre, independente de qual seja o esquema de refino existente. É o processo básico de separação de petróleo que consiste na vaporização e posterior condensação devido à ação de temperatura e pressão sobre os componentes do óleo cru, baseado na diferença de seus pontos de ebulição.

A destilação pode ser feita em várias etapas e em diferentes níveis de pressões, conforme o objetivo que se deseje. O objetivo da destilação é o desmembramento nas frações básicas do refino, a saber: gás combustível, gás liquefeito, nafta, querosene, gasóleo atmosférico, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo. Seus rendimentos são variáveis, em função do óleo processado (ABADIE, 2002).

2.4.1.2 Processos de Conversão

Estes processos têm por objetivo alterar de forma profunda a composição química de uma fração, visando melhorar sua qualidade, valorizando-a, ou transformar frações de baixo valor comercial em outras de maior valor.

As reações específicas de cada processo são conseguidas por ação conjugada de temperatura e pressão sobre os cortes, sendo bastante frequente também a presença de um agente promotor reacional, denominado de catalisador. Conforme a presença ou ausência desse agente pode-se classificar estes processos como catalíticos ou não catalíticos.

É importante ressaltar que, devido as profundas alterações químicas processadas, os produtos que saem desses processos, se misturados, não reconstituem em hipótese alguma a carga original (ABADIE, 2002).

Processos de conversão normalmente são de elevada rentabilidade, principalmente quando transformam frações de baixo valor comercial (gasóleos, resíduos) em outras de maiores valores (GLP, nafta, querosene e diesel).

Coqueamento retardado

É um processo de craqueamento térmico e sua carga é um resíduo de vácuo que submetido a condições bastante severas craqueia moléculas de cadeia aberta e coqueia moléculas aromáticas polinucleadas, resinas e asfaltenos, produzindo gases, nafta, diesel, gasóleo e coque de petróleo.

Para aplicações especiais, em que se deseja alta qualidade de coque, certos óleos pesados aromáticos, ou misturas de tais óleos podem ser usados.

Sabe-se que um dos grandes desafios atuais é a produção de combustíveis limpos a partir de crus pesados com alto teor de enxofre. Os destilados leves produzidos na unidade de coque são, geralmente, mais ricos em contaminantes que as frações equivalentes produzidas em outras unidades da refinaria. Os produtos obtidos a partir do processo de coqueamento deverão ser previamente tratados antes de enviados para o *pool* de combustíveis (ABADIE, 2002).

Craqueamento Catalítico Fluido (FCC)

O craqueamento catalítico fluido (FCC) de hidrocarbonetos é um processo universalmente utilizado no refino de petróleo. Esta unidade foi desenvolvida na época da segunda guerra mundial e objetivava aumentar a produção de gasolina sem aumentar a capacidade de refino de petróleo.

O processo tem como carga principal os gasóleos provenientes da destilação a vácuo, podendo incluir também, quantidades relativas de resíduos atmosféricos, dependendo do tipo de petróleo utilizado. Assim, os gasóleos e os resíduos atmosféricos são injetados em uma secção da unidade de FCC misturando-se a uma corrente quente de catalisadores e passando por uma tubulação. O conjunto é lançado em um grande vaso. O contato íntimo favorece a quebra seletiva dos hidrocarbonetos da carga sendo tudo vaporizado. Assim, os gases saem pelo topo do vaso e depois são condensados e separados. O catalisador é separado e regenerado.

A unidade de FCC tem como principais produtos, grande quantidade de gasolina com excelente qualidade, um diesel intermediário de baixo índice de cetano[1] (o que limita sua aplicação), GLP rico em hidrocarbonetos de dupla ligação (que podem ser utilizados como matéria-prima petroquímica com maior valor agregado), gases na faixa do eteno e metano (sendo o eteno matéria-prima direta para a petroquímica) além de um pouco de óleo combustível.

O parque de refino brasileiro foi dimensionado na época em que o mandante no mercado era a gasolina. Por isso, todas as refinarias da Petrobras possuem uma unidade de FCC, algumas mais de uma unidade.

O processo de FCC é o principal produtor de gasolina. A versatilidade das unidades de FCC permite que se possa operá-las de diferentes maneiras, de modo que, mediante um tipo de catalisador adequado e alguns ajustes nas condições operacionais, é

[1] Combustíveis com alto teor de parafinas apresentam elevado número de cetano, enquanto produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos ou olefínicos apresentam baixo número de cetano. Combustíveis com teor aromático alto, usualmente têm número de cetano baixo. Diretamente ligado ao número de cetano, o índice de cetano calculado está ligado à qualidade de ignição do óleo diesel. Baixos índices de cetano acarretam dificuldade na partida do motor a frio e depósito nos pistões, além de permitir o aparecimento de fumaça branca na exaustão devido à combustão incompleta.

possível maximizar a produção de gasolina, de diesel ou olefinas leves (matéria para a indústria petroquímica) (BOTELHO, 2005).

Hidrocraqueamento Catalítico

O hidrocraqueamento catalítico, também conhecido como HCC - *Hydrocatalytic cracking* é um processo que consiste na quebra das moléculas existentes na carga de gasóleo por ação conjugada do catalisador, altas temperaturas e pressões e presença de grandes volumes de hidrogênio. Ao mesmo tempo em que ocorrem as quebras, simultaneamente acontecem as reações de hidrogenação do material produzido.

O processo opera com cargas que podem variar, desde nafta até gasóleos pesados ou mesmo resíduos leves, maximizando a fração que deseja o refinador, desde gasolina até gasóleo para craqueamento, obviamente em função da carga. Em face das severíssimas condições em que ocorrem as reações, praticamente todas as impurezas, como compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, são radicalmente reduzidos e eliminados dos produtos.

As refinarias com unidades de hidrocraqueamento estão numa melhor posição para produzir diesel dentro das especificações exigidas. A produção de diesel a partir de unidades de hidrocraqueamento que processam óleos leves requer a adição de aromáticos para alcançar as especificações exigidas em aromáticos (ABADIE, 2002).

Hidrocraqueamento catalítico brando

O hidrocraqueamento catalítico brando, também conhecido como MHC (*Mild Hydrocracking*) é uma variante do HCC e que, como o próprio nome deixa transparecer, opera em condições bem mais brandas que o anterior, principalmente em termos de pressão.

É um processo que foi desenvolvido durante a década de 80 nos Estados Unidos e na França e sua grande vantagem é que, a partir de uma carga de gasóleo convencional

pode-se produzir grandes volumes de óleo diesel de excelente qualidade, sem gerar paralelamente grandes quantidades de gasolina.

Embora seja um processo mais barato que o HCC convencional, ainda assim sua construção requer vultosos investimentos (ABADIE, 2002).

Alquilação

A alquilação ou alcoilação catalítica consiste na junção de duas moléculas leves para a formação de uma terceira de maior massa molecular, reação esta catalisada por um agente de forte caráter ácido. Na indústria de petróleo esta rota é usada para produção de gasolina de elevada octanagem[2] a partir de componentes do gás liquefeito de petróleo, utilizando-se como catalisador o ácido fluorídrico ou o ácido sulfúrico.

Além da gasolina de alquilação, seu principal produto, a unidade gera, em menor quantidade, nafta pesada, propano, n-butano de alta pureza. A primeira é endereçada ao pool de gasolina comum enquanto os gases podem ser vendidos separadamente para usos especiais, ou ser incorporados ao pool de GLP da refinaria. O produto alquilado evidentemente vai para a produção de gasolina automotiva de alta octanagem ou para a geração de gasolina de aviação (ABADIE, 2002).

Reforma catalítica

A reforma catalítica tem por objetivo principal transformar uma nafta de destilação direta, rica em hidrocarbonetos parafínicos em uma outra rica em hidrocarbonetos aromáticos. É, portanto, um processo de aromatização de compostos parafínicos e naftênicos, visando a um de dois objetivos: a produção de gasolina de alta octanagem ou produção de aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos).

[2] Octanagem é o índice de resistência à detonação da gasolina. O índice faz relação de equivalência à resistência de detonação de uma mistura percentual de isoctano (2,2,4 trimetilpentano) e n-heptano. Assim, quanto maior a octanagem da gasolina, maior a sua resistência a elevadas pressões e temperaturas, possibilitando uma maior taxa de compressão do motor e, conseqüentemente, um melhor rendimento.

O principal produto do processo é a nafta de reformação, mas existem outras frações que são geradas em menores quantidades, tais como o gás liquefeito, o gás combustível, o gás ácido e uma corrente rica em hidrogênio (ABADIE, 2002).

2.4.1.3 Processos de Tratamento

São processos que visam à remoção de impurezas de frações de petróleo, tais como enxofre, nitrogênio, aromáticos, metais e outras. O objetivo dos tratamentos é retirar compostos que trazem aos derivados efeitos indesejáveis.

Os processos conhecidos como Hidrotratamento (HDT) utilizam o hidrogênio como agente responsável pela remoção de impurezas, o qual atua na presença de um catalisador, promovendo as reações químicas. Estes processos causam uma acentuada melhoria na qualidade dos produtos tratados. São de investimentos substancialmente mais elevados que os processos convencionais, porém ambos ficam bem abaixo daqueles necessários as unidades de separação ou de conversão (ABADIE, 2002).

O processo de HDT (Hydrotreating ou Hidrotratamento) de diesel, consiste fundamentalmente em uma reação catalítica entre o hidrogênio (produzido nas refinarias nas unidades de reforma à vapor) e frações de diesel geradas nas colunas de destilação, no coqueamento retardado e no craqueamento catalítico do gasóleo. Estas frações de diesel contêm em sua estrutura teores excessivos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e aromáticos. Esses elementos são removidos no processo de hidrogenação. O processo de remoção de enxofre é chamado de HDS (Hydrodesulfurization). O processo de remoção de nitrogênio é chamado de HDN (Hydrodenitrogenation). O processo de remoção de aromáticos é chamado de HDA (Hydrodearomatization). O processo de remoção de oxigênio é chamado de HDO (Hydrodeoxygenation). Tais unidades processam correntes de diesel, gasolina ou cortes de outras unidades de conversão para produzir combustíveis com as especificações desejadas.

2.4.1.4 Processos Auxiliares

São aqueles que se destinam a fornecer insumos à operação dos outros anteriormente citados ou tratar rejeitos desses mesmos processos. Incluem-se neste grupo a Geração de Hidrogênio (fornecimento deste gás às unidades de hidroprocessamento); a Recuperação de Enxofre (produção desse elemento à partir da queima do gás ácido rico em H_2S) e as utilidades (vapor, água, energia elétrica, ar comprimido, distribuição de gás e óleo combustível, tratamento de efluentes e tocha), que embora não sejam de fato unidades de processo, são imprescindíveis à elas (ABADIE, 2002).

3. SITUAÇÃO DO PARQUE DE REFINO BRASILEIRO

Neste capítulo apresenta-se um panorama atual do parque de refino existente no país. O parque de refino brasileiro vem se adaptando em função das mudanças no perfil da demanda, das novas exigências de especificações dos combustíveis e das descobertas de petróleos cada vez mais pesados.

3.1 O Parque de Refino Nacional

O parque de refino nacional é formado por 13 refinarias de petróleo espalhadas por todo o território, sendo 10 pertencentes exclusivamente à Petrobras, respondendo por cerca de 91% do petróleo processado no país e duas de iniciativa privada: a pioneira Ipiranga, no Sul (do Grupo Ipiranga) e a de Manguinhos no Rio de Janeiro.

Dentre as pertencentes a Petrobras estão a REMAN, RLAM, REGAP, RPBC, RECAP, REPLAN, REVAP, REDUC, REPAR e finalmente a REFAP[3], que tem 30% de suas ações ligadas à empresa Repsol YPF (TAVARES, 2005). A Tabela 3.1 mostra a capacidade de refino de cada uma das refinarias.

[3] RECAP - Refinaria de Capuava; REDUC - Refinaria Duque de Caxias; REFAP - Refinaria Alberto Pasqualini; REGAP - Refinaria Gabriel Passos; REMAN - Refinaria Isaac Sabbá; REPAR - Refinaria Presidente Getúlio Vargas; REPLAN - Refinaria de Paulínia; REVAP - Refinaria Henrique Lage; RLAM - Refinaria Landulpho Alves; RPBC - Refinaria Presidente Bernardes.

Tabela 3.1 – Volume de petróleo processado nas refinarias brasileiras no período de 2002-2007.

Refinarias	Volume de petróleo (10^3 m^3)					
	2002	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**
Ipiranga (RS)	712	804	656	265	415	769
LUBNOR (CE)	340	245	256	267	383	358
Manguinhos (RJ)	755	850	830	377	-	-
RECAP(SP)	2.496	2.546	2.680	2.056	2.341	2.408
REDUC (RJ)	11.181	11.214	12.467	12.190	12.354	11.882
REFAP (RS)	6.113	6.037	5.980	6.800	6.626	8.576
REGAP (MG)	7.244	7.409	7.671	7.669	7.880	7.647
REMAN (AM)	2.605	2.561	2.646	2.576	2.064	2.372
REPAR (PR)	11.094	11.086	9.577	10.913	10.640	9.725
REPLAN (SP)	18.783	16.835	20.401	18.574	19.826	20.176
REVAP (SP)	11.291	12.621	13.708	13.989	12.226	13.669
RLAM (BA)	11.770.	11.004	13.380	14.012	14.727	14.771
RPBC (SP)	8.869	9.473	8.971	9.137	9.444	8.893
Total (m^3)	**93.254**	**92.690**	**99.224**	**98.825**	**98.934**	**101.245**

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da ANP, 2008.

A defasagem entre o preço do petróleo e dos derivados no mercado internacional e os praticados no mercado interno tem inviabilizado as operações da Refinaria de Manguinhos e da Refinaria Ipiranga. A primeira está com sua atividade suspensa desde agosto de 2005. Já a Ipiranga, paralisou a operação por três vezes também no ano de 2005 (EPE, 2006).

Em meio a este cenário, as empresas tentam encontrar soluções que mantenham suas operações. Manguinhos arrendou parte de sua planta a uma empresa para a produção de biocombustível, na qual terá participações. A Ipiranga encaminhou à Petrobras pedido de apoio na produção de nafta para a Copesul. A operação consistiria na substituição de nafta comprada das refinarias da Petrobras instaladas em outros estados pela matéria-prima produzida pela Ipiranga em Rio Grande, a partir de condensado (ARRUDA, 2006).

Um relevante atributo do refino brasileiro é a elevada concentração espacial. As refinarias foram construídas estrategicamente em locais próximos aos principais centros consumidores e econômicos do país e o maior centro produtor de petróleo (Rio de Janeiro). O maior número delas, 7, encontra-se na região Sudeste, sendo que 4 concentram-se no Estado de São Paulo, três no Rio de Janeiro e uma em Belo Horizonte. A Região Sul possui mais 3 refinarias, e a região Norte/Nordeste outras três. Futuramente entrará em operação mais duas refinaria, uma refinaria no Nordeste, na região de Suape em Pernambuco, a qual processará petróleo venezuelano e uma refinaria destinada à produção de petroquímicos no Rio de Janeiro. A Figura 3.1 mostra a participação de cada refinaria no volume de petróleo processado no ano de 2007.

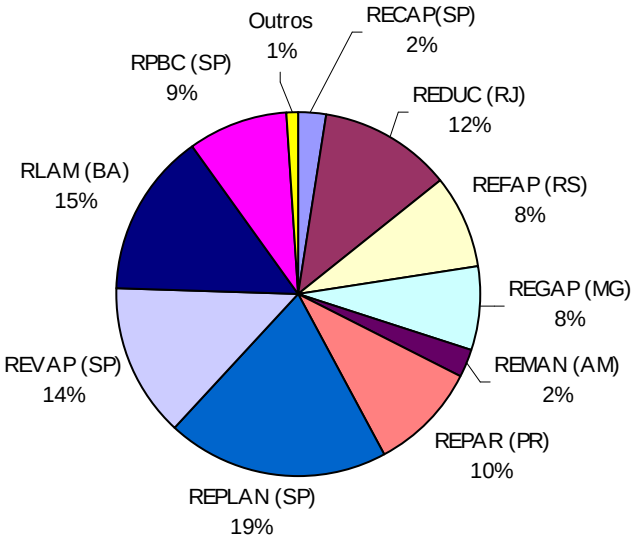


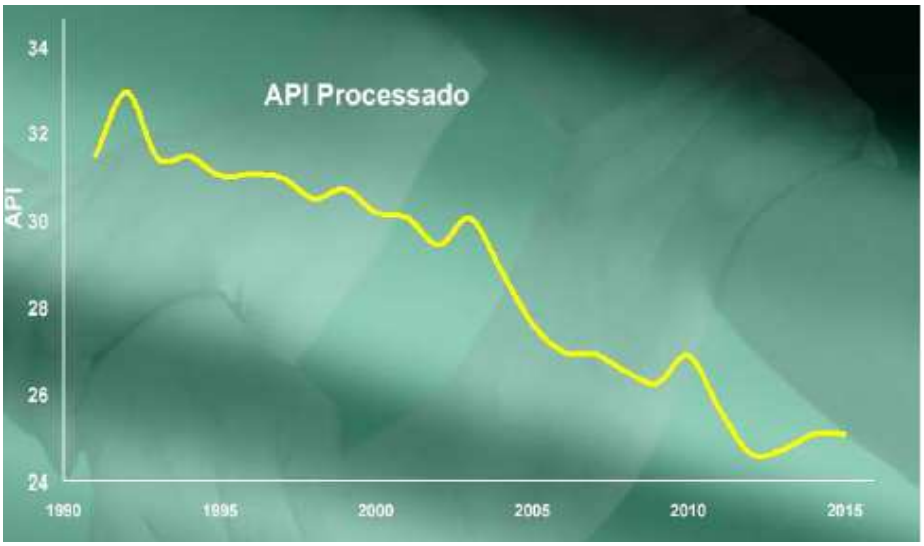
Figura 3.1 Participação das refinarias no refino de petróleo – 2007.

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da ANP, 2008.

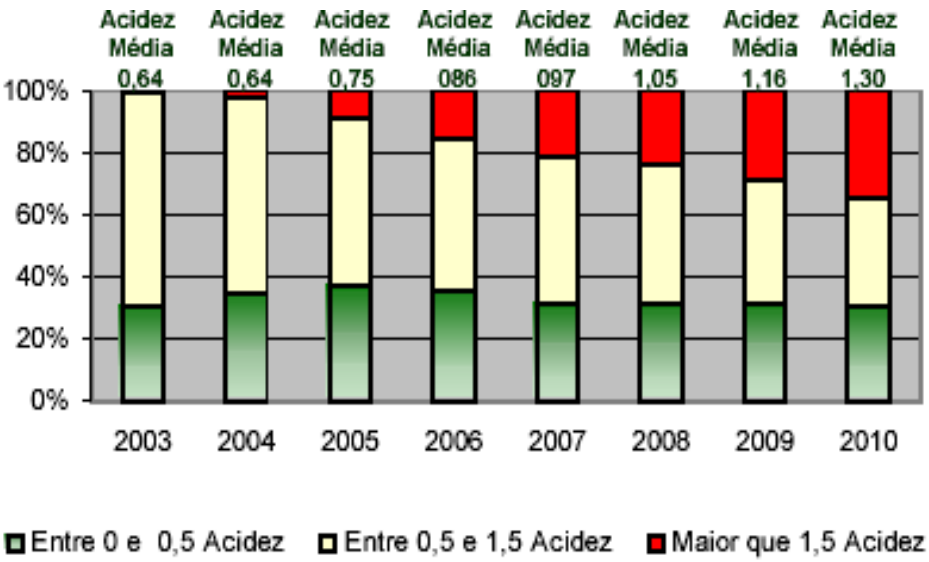
3.2 Situação atual do refino no Brasil

A capacidade de refino brasileira encontra-se praticamente estacionada em cerca de 2 milhões de barris diários desde os anos 80, quando as últimas refinarias da Petrobras foram inauguradas e, desde então, sofreram apenas incrementos marginais de sua capacidade (TAVARES, 2005).

As novas descobertas de petróleo no Brasil vêm apontando para petróleos cada vez mais pesados e com índices de acidez naftênica cada vez mais elevados, como mostrado na Figura 3.2 a-b. Assim, passou-se a ter de processar cada vez mais os óleos de baixo grau API e com maiores índices de acidez, provenientes das descobertas na Bacia de Campos.



(a)



(b)

Figura 3.2. Evolução do grau API (a) e acidez média (b) dos petróleos nacionais processados nas refinarias.

Fonte: PETROBRAS, 2004.

O óleo nacional oferece pouca atratividade no mercado internacional por produzir produtos de baixo valor agregado, e que geralmente necessitam de tratamentos mais severos e complexos no seu processamento, além de favorecer a presença de contaminantes.

Atualmente a Petrobras importa não só derivados, mas também óleo leve que é misturado ao óleo pesado nacional para processamento em suas unidades. Até 1998, as refinarias brasileiras processavam 100% do petróleo nacional produzido, complementando suas necessidades com óleos importados, sempre se adequando aos novos tipos de petróleo descobertos. A partir de 1999, o crescimento de produção do óleo Marlim levou à sua exportação (TAVARES, 2005).

Em decorrência das descobertas de petróleos cada vez mais pesados, as refinarias estão investindo em adaptação/modernização de suas unidades de destilação atmosférica, para receber cargas mais pesadas e com acidez, e na construção de unidades de conversão, a fim de obter rendimentos adequados ao perfil de demanda. Um exemplo de um programa bem sucedido de desenvolvimento de tecnologia da Petrobras é o programa Fundo de Barril, que, no início dos anos 80, foi criado para permitir a adequação do perfil de produção das refinarias do Sistema Petrobras à demanda nacional e baseou-se em modificações nos projetos ou nas condições operacionais de algumas de suas unidades (principalmente destilação atmosférica e a vácuo, craqueamento catalítico e coqueamento), para reduzir a produção de óleo combustível e aumentar a produção de óleo diesel.

Na década de 90, os investimentos em refino foram parcialmente retomados e direcionados para a conversão e tratamento de derivados, havendo uma mudança no perfil de produção, que acompanhou as tendências mundiais, com incremento da participação de derivados leves e médios (GLP, gasolina e óleo diesel) para atendimento do novo perfil de demanda, aumento da capacidade das refinarias e melhoria na qualidade dos derivados para atender às exigências ambientais.

O incremento no potencial de conversão das refinarias brasileiras foi alcançado com investimentos em unidades de craqueamento catalítico fluido, unidades de coqueamento retardado e unidades de craqueamento catalítico fluido de resíduos –

RFCC. Por outro lado, a necessidade de produção de derivados de melhor qualidade, vinculou-se, sobretudo, à instalação de unidades de hidrotratamento.

O processamento de crus nacionais nas refinarias brasileiras vem aumentando: em 1993, 55% do petróleo processado eram de origem nacional, e, em 2003 tal valor atingiu 78% (Figura 3.3).

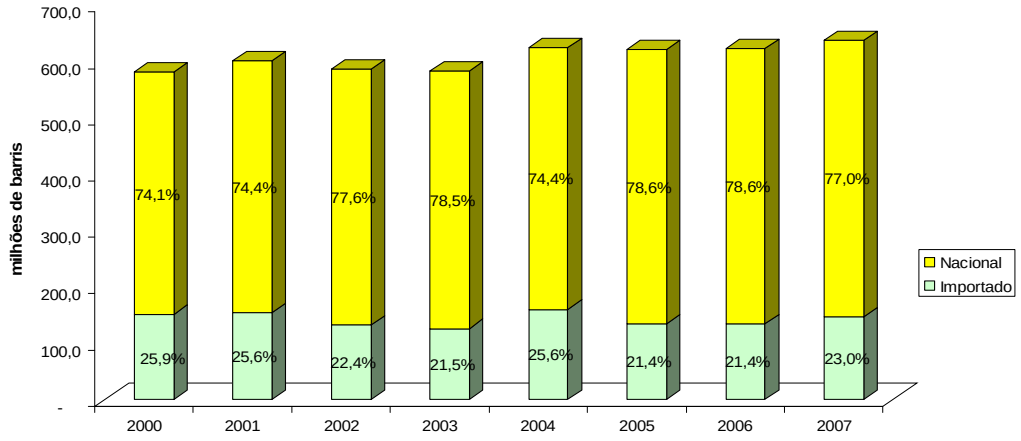


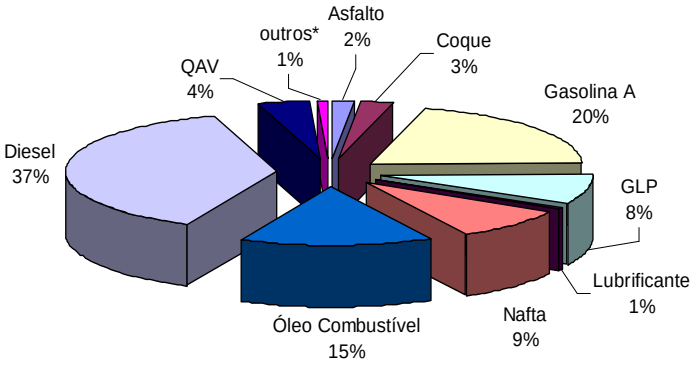
Figura 3.3 - Evolução do volume de petróleo refinado, segundo origem (nacional e importada) - 2000-2007.

Fonte: ANP, 2008.

3.3 Perfil de Produção das Refinarias Brasileiras

O perfil de produção das refinarias brasileiras no ano de 2007 foi formado, em linhas gerais, por cerca de 37% de óleo diesel, 20% de gasolina A[4], 8% de GLP e cerca de 15% de óleo combustível, além de outros, conforme a Figura 3.4.

[4] Gasolina produzida no país ou importada pelos agentes econômicos autorizados, isenta de componentes oxigenados e comercializada com o distribuidor de combustíveis líquidos derivados do petróleo.



* gasolina aviação, querosene iluminação, solventes, parafinas

Figura 3.4 - Produção de derivados de petróleo nas refinarias em 2007.

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da ANP, 2008.

O petróleo brasileiro é um óleo predominantemente médio para pesado. Com este tipo de petróleo sendo processado, o percentual de produtos pesados, como o óleo combustível, é elevado, ainda que a demanda por estes tipos de produtos não exista ou esteja em redução. Esta questão justifica o investimento crescente em unidades de conversão "fundo de barril" nas refinarias existentes. Não fossem os investimentos em unidades de FCC de resíduo atmosférico e de coqueamento retardado, o percentual de produção de óleo combustível seria maior que o do óleo diesel.

Alguns derivados, como o GLP, a nafta e o diesel, não são produzidos na quantidade demandada por questões técnicas ou características do petróleo. A Figura 3.5 apresenta o rendimento em volume de derivados de acordo com o tipo de óleo processado.

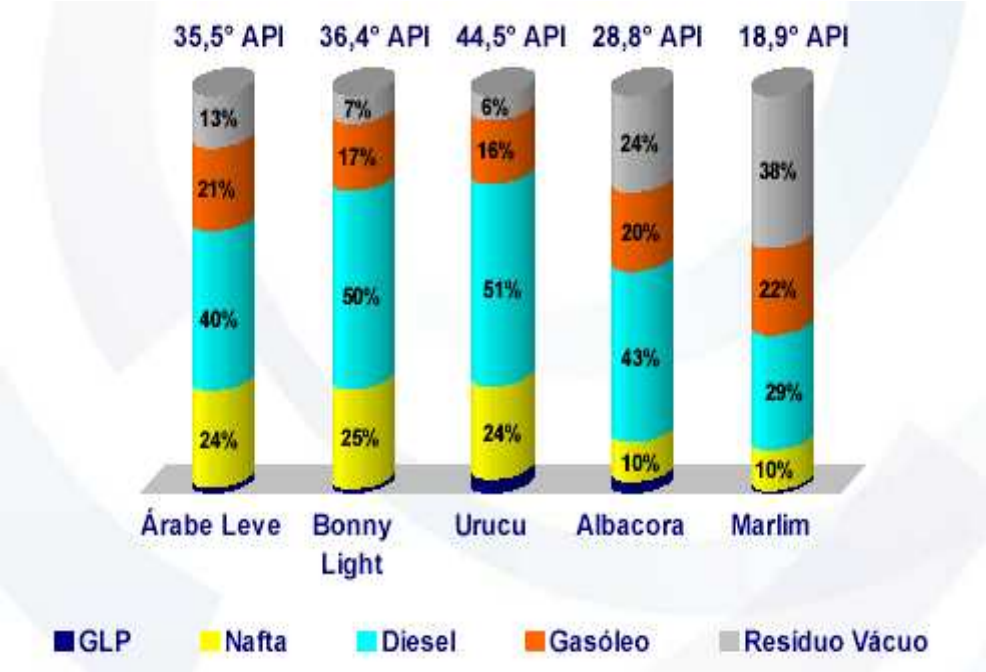


Figura 3.5 - Rendimento volumétrico (%) de derivados.

Fonte: PETROBRAS, 2004.

A Figura 3.5 apresenta os rendimentos de petróleos com diferentes grau API quando submetidos ao processo de destilação. O maior rendimento de derivados nobres, incluindo o GLP, a nafta e o diesel, são obtidos pelo processamento de petróleos mais leves, como o Árabe Leve o Bonny Light. Já o maior rendimento de resíduo de vácuo é proveniente do processamento de petróleos com menor grau API, como o Albacora e o Marlim.

3.4 Perspectivas de Investimentos no Parque de Refino existente

Considerando-se a tendência do consumo de derivados, a disponibilidade futura de oferta de petróleo de característica mais pesada e os atuais requisitos ambientais, todas as refinarias brasileiras apresentam em comum a necessidade de investimentos, principalmente em modernização e ampliação. De acordo com informações disponibilizadas pelos empreendedores e pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), diversas ampliações já estão previstas (algumas estando, inclusive, em fase de construção e/ou implantação) para as refinarias existentes no país (BORSCHIVER, 2004).

A maior parte dos investimentos (41%) da Petrobras será destinada a unidades para melhoria da qualidade do diesel e da gasolina de modo a atender as futuras especificações, garantir a posição competitiva da Petrobras frente a abertura de mercado e garantir flexibilidade para exportação de gasolina. Outros 25% vão ser aplicados nos processos de conversão de resíduos de vácuo, com a instalação de unidades de coque e de hidroconversão de modo a maximizar a produção de derivados leves. Os 34% restantes serão aplicados na diminuição de gargalos - o que irá gerar um pequeno aumento da capacidade de processamento, em melhorias operacionais e em meio ambiente. A meta é aumentar a oferta de diesel e GLP, produtos de maior valor agregado e diminuir a de óleo combustível, e aumentar para 90% o processamento de petróleos nacionais (PETROBRAS, 2006). A Figura 3.6 mostra a distribuição dos investimentos em refino para o período de 2006-2010.

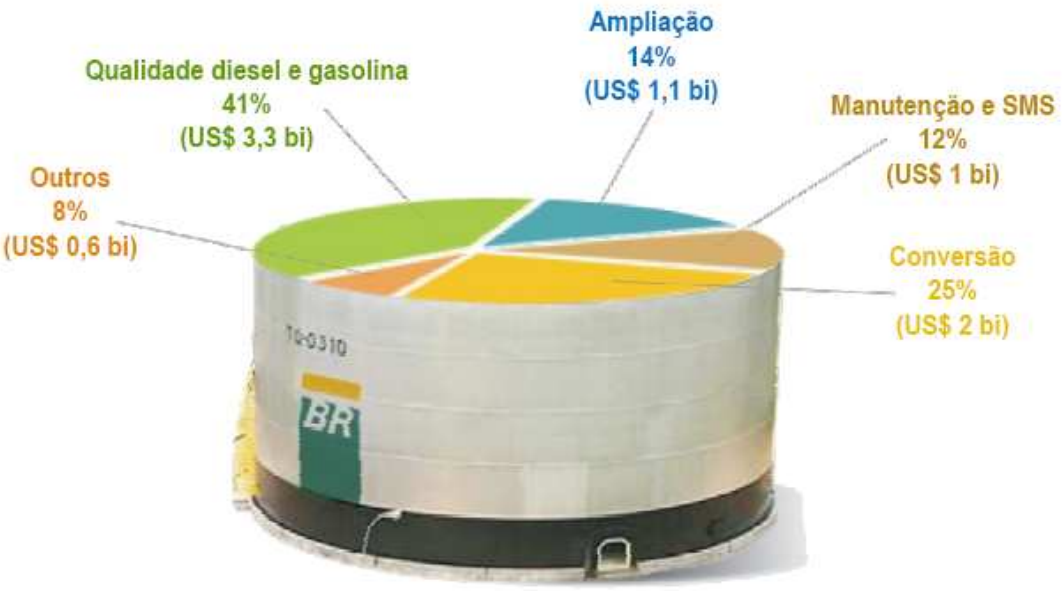


Figura 3.6 - Investimentos em refino de 2006-2010.

Fonte: PETROBRAS, 2006.

As ampliações previstas para as refinarias do sistema Petrobras têm por objetivo o atendimento às necessidades de adaptação do refino para a próxima década. Tais necessidades envolvem as seguintes restrições e desafios (EPE, 2006):

• Necessidade de processamento do óleo pesado nacional;

• Redução na demanda por derivados pesados (óleo combustível);

• Aumento na demanda por derivados médios e leves (diesel e querosene de aviação - QAV, gasolina e GLP);
• Melhoria na qualidade dos produtos (redução dos teores de enxofre por razões ambientais)
• Redução dos custos operacionais do refino.

A médio e longo prazos, a partir de 2013, observam-se como tendências (EPE, 2006):

• uso exclusivo de petróleo nacional nas refinarias brasileiras;
• aumento da produção de petróleo nacional;
• aumento do consumo nacional de derivados com maior ênfase para óleo diesel;
• uso cada vez maior de biocombustíveis (biodiesel, diesel de processo H-Bio e álcool etílico);
• crescimento pouco acentuado na demanda de óleos combustíveis, tendo em vista a sua substituição por gás natural e a implantação de projetos de conservação de energia;
• crescente capacidade de refino cativo no exterior para o petróleo nacional;
• possibilidade de construção de outra(s) refinaria(s) para processamento do excedente de petróleo nacional, visando a exportação de derivados.

Pressionado pelo crescimento da demanda de óleo diesel e por exigências cada vez mais fortes em qualidade de derivados, tendo de enfrentar restrições também intensas na Europa e EUA, mercados naturais para seus excedentes, o setor brasileiro de refino é obrigado a investir em unidades de processo de “fundo de barril” e noutras que melhorem a qualidade de derivados. Os investimentos, na grande maioria das refinarias existentes, serão em unidades de coqueamento retardado, em conjunto com hidrotratamento de correntes instáveis, visando aumentar a produção de óleo diesel, adequando a sua qualidade àquelas estabelecidas nas decisões do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) (EPE, 2006).

Do mesmo modo, as gasolinas para exportação precisam atender à especificação de baixíssimo teor de enxofre, sem perda de octanagem. Surgem as unidades de hidrotratamento de gasolina com pré-fracionamento, para hidrotratar apenas aquela fração (mais pesada) cujos compostos de enxofre presentes só serão removidos por condições mais severas, gerando parafinas.

Em suma, o parque de refino brasileiro vem evoluindo em consonância com o refino mais complexo existente no mundo, enfatizando investimentos em unidades como coqueamento retardado, craqueamento catalítico de resíduo (RFCC), e hidrocraqueamento catalítico. Tais investimentos também devem aumentar o rendimento global do refino em derivados mais nobres (TAVARES, 2005). A Figura 3.7 mostra o rendimento de derivados a partir dos processos utilizados nas refinarias.

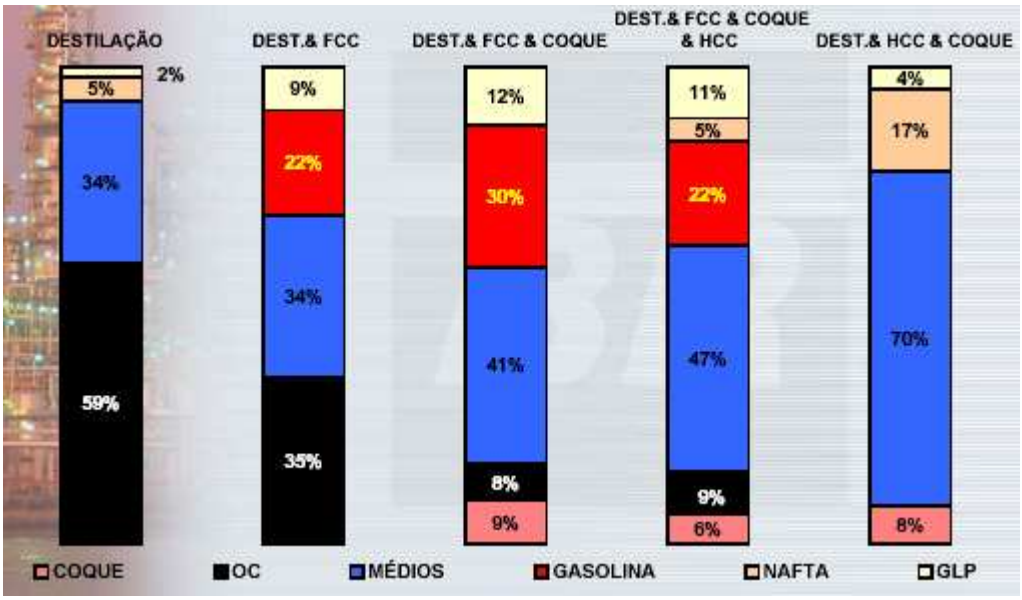


Figura 3.7 - Perfil de rendimento de refino (Petróleo Marlim)

Fonte: PINTO, 2004.

3.5 Novos Projetos

Unidades de hidrodessulfurização de gasolina e diesel estão sendo planejadas, projetadas ou construídas no horizonte entre 2007/2011. Estas unidades permitem adequar a qualidade de correntes da refinaria para atendimento de características mais restritivas quanto ao teor de enxofre. Para conversão de escuros, estão sendo planejadas unidades de coqueamento retardado seguidas de uma unidade de hidrotratamento de instáveis, permitindo incorporar correntes obtidas por craqueamento térmico e catalítico ao pool de diesel (EPE, 2006).

Ao longo dos próximos cinco anos, em termos de capacidade de destilação, é previsto aumento na LUBNOR, REPLAN e REPAR. Sendo incorporados ao parque de

craqueamento mais 2.200 m^3/d na REDUC e REGAP, fruto de projeto de desengargalamento e melhorias operacionais (EPE, 2006).

Para melhorar e diversificar a qualidade do *pool* de gasolina, estão sendo construídas mais 4 novas unidades de reforma catalítica na REVAP, REGAP, REPLAN e REPAR, bem como foi previsto uma revamp da unidade existente na RPBC. O acréscimo de capacidade neste processo será de 6.550 m^3/d (EPE, 2006).

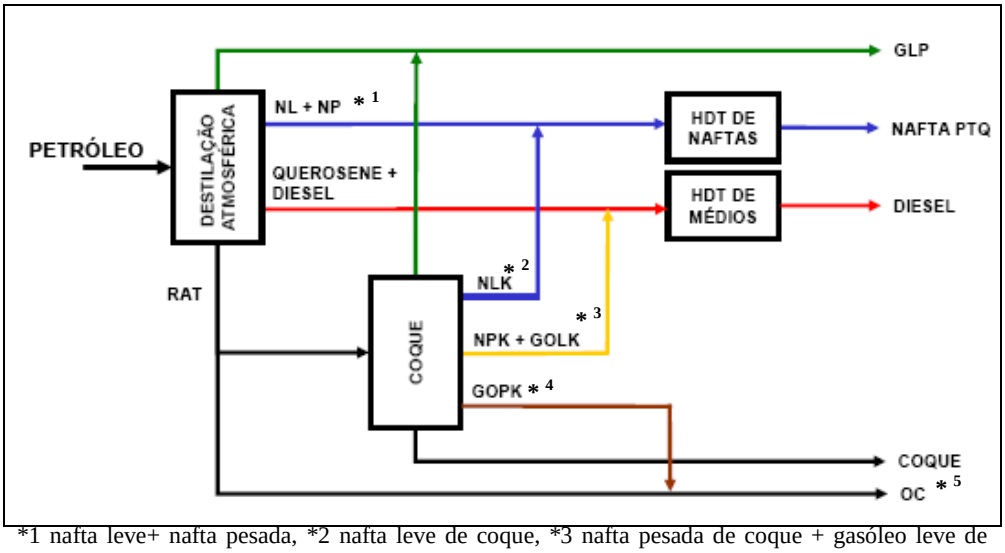
A capacidade das unidades de coque aumentará quase duas vezes e meia (2,5) em relação a 2006, passando para 38.300 m^3/d. Além da unidade de coqueamento retardado (UCR) instalada na REDUC com capacidade para 5.000 m^3/d, estão sendo adicionados mais 17.700 m^3/d, por meio de ampliações e construções nas RPBC, REVAP, REPLAN e REPAR (EPE, 2006).

Acompanhando as unidades de coqueamento retardado, dada a necessidade de corrigir e adequar a qualidade de correntes instáveis oriundas de processos de craqueamento térmico, serão instalados mais 46.000 m^3/d de hidrotratamento de instáveis, dotando todas as refinarias de grande porte de capacidade para produzir diesel de alta qualidade (baixo teor de enxofre, alto número de cetano, excelente parafinicidade, alta estabilidade, boa faixa de destilação e densidade). Sendo mandatório produzir combustíveis de alta qualidade, devem ser incorporadas unidades de hidrodessulfurização (HDS) de gasolina em todas as refinarias de grande porte, com capacidade total de 49.000 m^3/d. Suplementa-se a capacidade de produzir diesel de boa qualidade para atendimento ao mercado nacional (ex-regiões metropolitanas) com mais 4.000 m^3/d em capacidade de HDS de diesel (EPE, 2006).

A Petrobras construirá uma nova refinaria em Pernambuco, no Complexo Industrial e Portuário de Suape em parceria com a estatal venezuelana Petróleos de Venezuela SA – PDVSA. A unidade terá capacidade para processar até 200 mil b/d de petróleo. O objetivo é capacitar a planta para refinar óleos pesados, extraídos basicamente do Campo de Marlim, na Bacia de Campos, e, possivelmente, de outros locais com petróleo pesado, como o Merey, na Venezuela. A intenção é abastecer os mercados do Norte e Nordeste do Brasil com derivados de petróleo, principalmente óleo diesel, para reduzir as importações. A produção de derivados de petróleo, principalmente óleo diesel

e gás de cozinha, deverá começar em 2011 (EPE, 2006). O empreendimento deverá custar em torno de US$ 2,8 bilhões, a serem divididos igualmente entre a estatal brasileira e sua parceira.

A Figura 3.8 apresenta o provável esquema de refino da refinaria de Suape. A refinaria disporá de apenas três processos básicos, face às características do óleo processado e do mercado a atender: a destilação atmosférica alimentará diretamente uma unidade de coqueamento retardado e as correntes das duas unidades serão disponibilizadas para hidrotratamento de instáveis.



*1 nafta leve+ nafta pesada, *2 nafta leve de coque, *3 nafta pesada de coque + gasóleo leve de coque, *4 gasóleo pesado de coque, *5 óleo combustível

Figura 3.8 – Diagrama esquemático de refino da Refinaria de Suape/PE.

Fonte: EPE, 2006.

A partir deste esquema de refino, sua produção de derivados será:

Tabela 3.2 - Produção de derivados combustíveis da Refinaria de Suape / PE.

Derivados	t/ano	% massa	m^3/d
GLP	350.000	3,7	1.744
Nafta	612.000	6,5	2.329
Diesel	6.917.000	73,6	22.560
Coque	1.250.000	13,3	4.390
Bunker [5]	277.000	2,9	700

Fonte: EPE, 2006.

Em resumo, as perspectivas para o parque de refino existente são positivas. Pretende-se aproveitar melhor o óleo pesado nacional no parque de refino existente, gerando derivados de maior valor agregado.

[5] Bunker: também conhecido como *marine fuel*, é um óleo combustível para navios em geral, podendo ser, em alguns casos, misturado ao óleo diesel em proporções variadas.

4. A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Este capítulo faz uma apresentação geral da indústria petroquímica brasileira, destacando a situação atual das centrais petroquímicas no país, apresentando projeções de crescimento da demanda dos principais produtos petroquímicos e apontando alguns dos desafios enfrentados para o crescimento do setor.

4.1 Definição

A indústria petroquímica pode ser definida como o conjunto de atividades industriais compreendidas entre o refino de matérias-primas orgânicas fósseis (hidrocarbonetos naturais) como petróleo e gás natural, e a transformação de plásticos ou atividades ligadas à química fina. Através de vários processos industriais sucessivos, produzem-se os insumos a serem utilizados nos estágios posteriores.

Os produtos originários da indústria petroquímica são utilizados numa ampla gama de outras indústrias, como as de bens de consumo duráveis, de embalagens, utilidades domésticas, tintas, calçados, tecidos, alimentos, brinquedos, borrachas em geral, pneumáticos, etc. É na indústria petrolífera, com o refino do petróleo, ou no processamento do gás natural, que se obtém as matérias-primas utilizadas na indústria petroquímica. No caso do petróleo, obtém-se derivados como a nafta, gasóleo, condensados, gases de refinaria e gás liquefeito de petróleo. No caso do gás natural, o principal derivado é o etano.

A cadeia petroquímica constitui-se de unidades ou empresas de primeira geração, que são as produtoras de petroquímicos básicos, olefinas e aromáticos, e de unidades ou empresas de segunda geração, que são, sobretudo, as produtoras de intermediários e resinas termoplásticas. As empresas de terceira geração, mais conhecidas por empresas de transformação plástica, são os clientes da indústria petroquímica que transformam os produtos da segunda geração e intermediários em materiais e artefatos utilizados por diversos segmentos, como o de embalagens, construção civil, elétrico, eletrônico e automotivo.

As unidades que formam um pólo petroquímico são, principalmente, as de primeira e segunda gerações, podendo estar empresarialmente integradas ou não, conquanto a maior integração vertical assegure maiores economias de escala e escopo.

Nas unidades/empresas de primeira geração, são produzidos petroquímicos básicos resultantes da primeira transformação de correntes petrolíferas (nafta, principalmente, mas também gás natural, etano etc.), por processos físico-químicos (craqueamento a vapor, pirólise, reforma a vapor, reforma catalítica etc). Os principais produtos são as olefinas (eteno, propeno e butadieno), os aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) e, secundariamente, solventes e combustíveis (MOREIRA, 2006). As empresas de primeira geração são chamadas de centrais petroquímicas, e por facilidade de logística de suprimentos, localizam-se em geral perto de suas fontes de matérias-primas: as refinarias de petróleo e campos de produção de gás natural.

Nas unidades/empresas de segunda geração são produzidas resinas termoplásticas (polietilenos e polipropilenos) e intermediários, resultantes do processamento dos produtos primários, como MVC (monocloreto de vinila), estireno, acetato de vinila, TDI (diisocianato de tolueno), óxido de propeno, fenol, caprolactama, acrilonitrila, óxido de eteno, ácido acrílico etc. Esses intermediários são transformados em produtos finais petroquímicos, como PVC, poliestireno, ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), resinas termoestáveis, polímeros para fibras sintéticas, elastômeros, poliuretanas, bases para detergentes sintéticos e tintas (MOREIRA, 2006). Novamente devido à logística de suprimentos, as dificuldades no transporte dos petroquímicos básicos (gases e líquidos inflamáveis), e aos volumes envolvidos, as empresas de segunda geração normalmente se localizam ao redor das empresas de primeira geração, configurando os chamados pólos petroquímicos.

A chamada terceira geração petroquímica, corresponde à indústria de transformação plástica, composta por grande número de empresas, na sua maioria de pequeno porte, localizadas perto do mercado consumidor final, que atendem grande número de setores (MOREIRA, 2006). As empresas de terceira geração conformam as resinas plásticas para outras empresas ou para o consumidor final, produzindo, por exemplo: fibras têxteis, materiais para construção civil, auto-peças, embalagens,

utilidades domésticas, etc. Devido às características particulares de demanda de cada um desses produtos, as empresas de terceira geração têm se diferenciado e se especializado no atendimento de cada uma das cadeias produtivas específicas, como por exemplo a automobilística, a da construção civil e a de embalagens para alimentos.

Os produtos do setor químico são divididos basicamente em quatro categorias: *commodities, pseudo commodities*, produtos de química fina e especialidades químicas (WONGTSCHOSWKI, 2002). Particularmente os do setor petroquímico pertencem às duas primeiras categorias (GOMES et al, 1999). As *commodities* são compostos químicos produzidos em larga escala, com especificações padronizadas, utilizados em uma gama variada de aplicações, e geralmente têm suas vendas concentradas em um número pequeno de clientes. São exemplos dessa categoria produtos como o eteno, propeno, metanol e os gases industriais. As *pseudo commodities*, embora também caracterizadas por grande volume de vendas, diferenciam-se das *commodities* por serem comercializadas com base em especificações de desempenho (WONGSTCHOSWKI, 2002). As resinas termoplásticas e os elastômeros são *pseudo commodities*: duas resinas termoplásticas de mesma composição química podem apresentar, por exemplo, diferenças de resistência mecânica, dureza, resistência química, processabilidade, etc. Embora o mercado das *pseudo commodities* venha apresentando crescimento, o maior mercado é ainda dos produtos de baixa diferenciação, nos quais a vantagem é oriunda do custo (GOMES et al, 1999).

A nafta é tradicionalmente a matéria-prima básica mais utilizada na indústria petroquímica, e também a mais nobre. Seu processamento origina a maior gama de derivados, como eteno, propeno e aromáticos, entre outros. Já a petroquímica baseada em gás natural, a segunda matéria-prima mais importante em consumo, só possibilita a fabricação de produtos da cadeia do eteno e propeno, não gerando aromáticos.

Comparadas às plantas baseadas em gás natural, as unidades petroquímicas baseadas em nafta necessitam de maiores investimentos, devido a maior complexidade dos processos produtivos. As demais matérias-primas básicas, como gasóleo, condensados, GLP, etc, têm pouca representatividade no consumo dessa indústria.

A competitividade da indústria petroquímica está intimamente relacionada com os seguintes fatores: escala de produção, integração, disponibilidade de matéria-prima, tecnologia, facilidade de acesso ao mercado consumidor e custo de capital. Nesse contexto, os principais projetos em perspectiva no mundo estão localizados na Ásia, principal mercado consumidor, e no Oriente Médio, em função da disponibilidade de matérias-primas.

4.2 A Evolução da indústria petroquímica no Brasil

O setor petroquímico no Brasil é recente: os primeiros grandes investimentos no país datam da década de 60. Até aquela data o país possuía algumas instalações isoladas de produção de resinas plásticas, caso da Bakol e da Koppers (que produziam poliestireno a partir de matéria-prima importada). A partir do final da década de 50, com a recém-criada Petrobras, iniciando o fornecimento de eteno a partir da refinaria Presidente Bernardes em Cubatão, instalaram-se naquela cidade algumas empresas do setor, caso da Union Carbide, Copebrás e Companhia Brasileira de Estireno (NAKANO *et al*, 2003).

O estabelecimento da indústria petroquímica brasileira ocorreu pela adoção do modelo tripartite, através do qual as *joint-ventures* formadas eram constituídas, geralmente, de 1/3 de capital proveniente da companhia estatal brasileira de petróleo, Petrobras, através de sua subsidiária Petroquisa, 1/3 de sócio privado nacional e o 1/3 restante de sócio estrangeiro, normalmente através de fornecimento de tecnologia. A formação destas *joint-ventures* poderia propiciar posteriormente melhores condições para a efetiva absorção e transferência tecnológicas. A opção governamental pelo modelo tripartite seguia um planejamento estratégico de dotar o país de uma forte indústria de base, na qual a petroquímica se incluía.

No caso brasileiro, além do interesse pela tecnologia, estava o desejo de implantar em um curto espaço de tempo, uma infra-estrutura que permitisse ao país ser auto-suficiente em derivados petroquímicos. Assim, não houve a preocupação inicial de produzir tecnologia nacional para suprir essa indústria nascente, uma vez que era exigido pequeno prazo para instalação dos Pólos Petroquímicos. Com o decorrer dos anos, a

formação tripartite do capital das empresas foi-se modificando, principalmente devido ao processo de privatização iniciado pelo governo brasileiro, na década de 90.

O desenvolvimento da indústria petroquímica no Brasil ocorreu quando tal indústria se estruturava mundialmente e, em função da ausência quase completa dos principais insumos (tecnologia, capital e conhecimentos de mercado), foi necessário que firmas estrangeiras participassem do processo, seja por implantação direta de fábricas e/ou pelo fornecimento de tecnologias (HEMAIS *et al*, 2001).

Segundo Erber & Vermulm (1993), com o início das operações da Refinaria Presidente Bernades em Cubatão, passou a haver a disponibilidade de frações residuais do refino de petróleo, o que permitiu o estabelecimento de um conjunto de fábricas na região de São Paulo, dentre as quais uma de polietileno. No início da década de 60 foi colocada em operação a segunda refinaria, agora no Rio de Janeiro, e, nas proximidades, foi construída uma fábrica de borracha sintética, com pequena escala de produção e tecnologia adquirida da Firestone e da Goodyear. Foram feitos esforços para assimilação dessa tecnologia e para nacionalizar os serviços de engenharia e de bens de capital (CUNHA LIMA, 2000). Contudo, a instabilidade político-econômica do Brasil, de 1961 a 1964, estagnou o setor, assim como toda a economia do país, e, praticamente, anulou os investimentos produtivos.

Desde o início, a evolução do setor petroquímico no país foi marcada por uma série de indefinições e incertezas legais e políticas. Porém, após 1964, o novo governo brasileiro deu prioridade ao desenvolvimento da indústria petroquímica e, com isso, foi promulgada uma série de medidas, para definir e estimular a participação da iniciativa privada, dentre as quais a isenção ou redução de impostos de importação sobre as matérias-primas, cujo destino fosse a viabilização de investimentos considerados essenciais na época, e sobre produtos industrializados para os equipamentos importados. O Estado ficou responsável pelas funções de planejamento, fixação de diretrizes políticas e coordenação global dos investimentos no setor, enquanto a atividade produtiva ficou a cargo da iniciativa privada (BASTOS, 1989).

Como parte do plano de metas para a indústria petroquímica, foi iniciado, em meados da década de 60, o projeto da Petroquímica União (PQU), com a participação de

grupos privados nacionais e da Petroquisa. Além disso, o Governo tomou a decisão de garantir, via Petrobras, o fornecimento da matéria-prima (nafta) ao pólo, o que ajudou ainda mais a impulsioná-lo. O pólo petroquímico de São Paulo foi a primeira experiência no setor. Tentou-se aproveitar a infra-estrutura já existente no estado, e criar uma central de fornecimento de matéria-prima, que atendesse à demanda das empresas que já se localizavam na região. Paralelamente, grupos nacionais começaram a estabelecer *joint-ventures* com firmas estrangeiras, sendo que, em muitas destas, a Petroquisa teve participação, formando a composição acionária do modelo tripartite. Este modelo foi propagado e serviu como paradigma na constituição dos demais complexos petroquímicos no Brasil, até porque tanto as empresas estrangeiras como os financiadores estrangeiros dos futuros empreendimentos estavam exigindo a participação da Petroquisa (HEMAIS *et al*, 2001).

Em 1970, já com um ritmo de industrialização acelerado, fez-se necessário a expansão da produção de petroquímicos e, a partir daí, foi tomada a decisão de implantar um novo pólo, com melhor infra-estrutura. O local escolhido foi Camaçari, Bahia. Embora a região escolhida fosse afastada do centro industrial do sul do país, este pólo se justificava devido a alguns incentivos fiscais e, além disso, localizava-se próximo às fontes de matéria prima, uma vez que o Estado da Bahia dispunha, na época, de 80% das reservas de petróleo conhecidas. A participação da Petroquisa como principal articulador do pólo foi de fundamental importância uma vez que assegurava o apoio governamental e, além disso, permitia a presença de um sócio que tinha a visão de todo um conjunto e experiência, devido à implantação do pólo em São Paulo (HEMAIS *et al*, 2001).

Com as metas governamentais de manter o crescimento e alcançar autonomia econômica e tecnológica para o país, através de estrutura empresarial forte, capaz de competir também com o mercado externo, foi iniciado o projeto para implantação de um terceiro pólo petroquímico. Após disputas políticas, foi decidido que o novo pólo seria na Região Sul (Triunfo - Rio Grande do Sul) que detinha, na época, 20% do mercado nacional de produtos petroquímicos, além do fácil acesso aos principais mercados sul-americanos da Argentina, Uruguai, Paraguai e Chile.

Esse pólo, inaugurado em 1982, de dimensões inferiores aos demais, apresentou algumas modificações em relação ao modelo original, uma vez que privilegiava o

fortalecimento do capital privado nacional e o esforço para capacitação tecnológica a partir de melhor absorção das tecnologias estrangeiras (HEMAIS *et al*, 2001).

Apesar das modificações realizadas, as fases de implantação e de operação das empresas do pólo de Triunfo ainda se mantiveram com uma ampla intervenção governamental. Houve, contudo, menor participação acionária da Petroquisa nas empresas de segunda geração, porém a central de matérias-primas (Copesul) permaneceu integralmente estatal. Procurou-se o fortalecimento dos sócios privados locais, concedendo-lhes recursos financeiros e garantindo a liderança dos projetos. Assim, os sócios estrangeiros deveriam efetuar a transferência efetiva de tecnologia e teriam prioridades aqueles que permitissem e contribuíssem para o desenvolvimento de capacitações tecnológicas (BASTOS, 1989). Assim, as firmas estrangeiras deveriam participar também do programa de transferência de tecnologia, além de fornecer a engenharia de processo, básica e serviços, necessários à construção das plantas. Ocorreram, ainda, treinamentos de pessoal das empresas brasileiras pelas licenciadoras de tecnologia, assim como técnicos advindos dessas fornecedoras vieram auxiliar no processo de implantação e partida da fábrica, porém tudo restrito a nível operacional.

Em função da segunda crise do petróleo de 1979 e do agravamento da crise econômica brasileira, alguns projetos foram ameaçados. Por muitos anos, a indústria petroquímica teve o mercado interno cativo, promovido pela reserva do mercado e conseqüente proibição de importação. Ao mesmo tempo, com as subvenções patrocinadas pelo governo brasileiro, o produto final tinha preço altamente competitivo em termos de mercado internacional e fez com que a opção de exportação fosse uma alternativa muito utilizada para momentos de crise no mercado interno, como a ocorrida na época (HEMAIS *et al*, 2001).

O segundo choque do petróleo e a política de ajuste recessivo motivaram uma crise que fez com que a indústria petroquímica se deparasse, pela primeira vez, com a situação de ser obrigada a exportar devido à queda no consumo interno. Se, por um lado, a alternativa de exportação apontava um caminho viável para a produção, por outro lado, a dependência tão pesada do mercado externo poderia criar uma situação irreal e de extrema instabilidade, uma vez que a concorrência no exterior começava a ser violenta (HEMAIS *et al*, 1989).

Nesse processo, o aparato regulatório se fez presente através do estabelecimento de preços ao longo da cadeia produtiva e da articulação com a Interbrás, antiga *trading* da Petrobras, que assumiu os estoques existentes para vendê-los no exterior. Foram elaboradas metas, oriundas de pressões políticas, que atendessem a todos os interesses, ou seja, a expansão dos pólos de Camaçari e Triunfo, o desgargalamento do pólo de São Paulo e a implantação de um pólo no Rio de Janeiro para absorver o gás natural proveniente da Bacia de Campos. Como conseqüência, muitos projetos não foram adiante. O aparato regulatório que sustentava a indústria petroquímica nacional começou, então, a mostrar os primeiros sinais de desestruturação. Além disso, o controle de preços realizado fez com que a distância entre os preços nacionais e internacionais crescesse gradativamente. Em 1988, foi realizada uma reforma tributária que reduziu as tarifas médias de importação. Essa reforma não afetou, inicialmente, a estrutura do setor, mas deixou delineado o que estava por vir e que certamente poderia provocar o desmoronamento de um dos pilares que sustentavam a indústria petroquímica brasileira, ou seja, a proteção de mercado (HEMAIS *et al*, 2001).

Contudo, apesar dos primeiros sinais de deterioração da estrutura reguladora do setor, no decorrer da década de 80, as empresas do pólo de Camaçari organizaram um programa de pesquisas de interesse comum e procuraram utilizar o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CEPED), o qual era mantido pelo estado da Bahia. Entretanto, as atividades não prosperaram. Paralelamente, a Petroquisa decidiu criar um centro de pesquisas destinado a desenvolver tecnologia, em forma de consórcio, para atender às necessidades das empresas do Sistema Petroquisa, com investimentos da ordem de US$35 milhões, gerando 180 empregos diretos, dentre os quais 2/3 de pessoal de nível superior. O centro seria formado pela fusão do efetivo tecnológico da Gerência Técnica da Petroquisa (GETEC) e do Departamento de Polímeros do Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Mello, da Petrobras. O empreendimento foi penalizado em função do Programa de Desestatização do Setor Petroquímico. O projeto foi interrompido e o esqueleto do prédio do CENTEP se encontrava abandonado na Cidade Universitária da Ilha do Fundão, no Rio de Janeiro.

Em 1990, o novo governo brasileiro instalou uma política de caráter liberal e a regulação do setor petroquímico sofreu sua grande crise, chegando-se ao fim do aparato governamental regulatório. As vendas internas, no início da década de 90, sofreram

quedas e foram ainda mais agravadas pela concretização de alguns empreendimentos, tais como a duplicação da Copene, as ampliações da Copesul e da PQU, além do aumento do número de empresas produtoras de termoplásticos ao redor dos pólos. Em 1993 foram observados alguns sinais de recuperação do setor, mas uma nova etapa favorável só foi observada em meados de 1994, com a retomada do mercado internacional e a recuperação da economia nacional, com o novo plano econômico do país, o Plano Real.

O setor petroquímico brasileiro se consolidou nos últimos anos, através de um intenso processo de reestruturação, que ainda está em curso. Esse processo teve início com a abertura comercial e a privatização das participações da Petrobras no setor e com a implantação de um Pólo Gás Químico.

Após a privatização das participações da Petroquisa, as empresas passaram, em sua maioria, a ter controle nacional, e foi iniciado um longo processo de integração através de fusões e aquisições (GOMES *et al*, 2005). Atualmente, os principais grupos nacionais atuantes no setor são: Odebrecht (através da Braskem), Quattor, Ultra, Unigel e Petrobras. Além deles, existem empresas multinacionais que atuam no mercado brasileiro, em segmentos específicos (GOMES *et al*, 2005).

O processo de reestruturação aumentou a competitividade da indústria petroquímica brasileira e foi acompanhado de expansões de capacidade em diversos segmentos. Com relação aos petroquímicos básicos, as principais expansões recentes foram a duplicação da Braskem no Sul (que utiliza atualmente cerca de 60% de matérias-primas importadas) e a implantação do pólo petroquímico do Rio de Janeiro (Rio Polímero), agora pertencente a Quattor.

4.3 O Setor Petroquímico Brasileiro

O setor petroquímico brasileiro encontra-se distribuído basicamente em quatro pólos: São Paulo; Camaçari, na Bahia; Triunfo, no Rio Grande do Sul e Rio de Janeiro. Os três primeiros pólos utilizam nafta como principal matéria-prima, enquanto o pólo do Rio de Janeiro utiliza o gás natural para produção de petroquímicos.

4.3.1 Pólo Petroquímico de São Paulo

O Pólo Petroquímico de São Paulo nasceu estatal, foi privatizado em 1994, e hoje é controlado pela Quattor [6]. A Unidade da Quattor da Grande São Paulo, está localizada nos municípios de Santo André e Mauá, ocupando uma área de 900 mil m².

A empresa possui a seu favor a excelente localização, uma vez que se encontra na Região Sudeste, próxima aos grandes centros consumidores. Sua proximidade das principais refinarias do país permite que o abastecimento de matéria-prima (nafta) seja feito por meio de dutos, diretamente das refinarias paulistas: REPLAN (Paulínia), RPBC (Cubatão), RECAP (Capuava) e REVAP (São José dos Campos), e, quando necessário, dos terminais: TEBAR (São Sebastião) e SEBAT (Cubatão). No entanto, as características do petróleo nacional (pesado) têm levado a Petrobras a fornecer nafta com especificações de baixa qualidade para a unidade que não dispõe de terminal próprio para a importação deste derivado, como as outras Centrais Petroquímicas. Dessa forma, a dificuldade de acesso à matéria-prima tem sido o principal entrave à expansão da unidade da Quattor em São Paulo.

A capacidade produtiva da unidade é de 500 mil t/ano de eteno, 250 mil de propeno, 80 mil de butadieno e 527 mil de aromáticos. Essa capacidade configura uma escala reduzida de produção, que, conseqüentemente, perde em competitividade para as demais centrais petroquímicas. Conforme mencionado, o grande obstáculo para a ampliação da capacidade de produção está na dificuldade de obtenção de matéria-prima, a qual é fornecida integralmente pela Petrobras. A Quattor estabeleceu um acordo com a Petrobras para o aumento do fornecimento de matéria-prima, principalmente de gases de refinaria, visando à expansão de sua capacidade de 500 mil para 700 mil t/ano de eteno (EPE, 2006).

[6] Quattor é fruto da união da UNIPAR (60%) e da Petrobras (40%). A companhia abrange a Petroquímica União/PQU, Polietilenos União/PU, UNIPAR - Divisão Química/UDQ, Rio Polímeros - Riopol e Nova Petroquímica (ex-Suzano Petroquímica).

4.3.2 Pólo Petroquímico de Camaçari

Em Camaçari, no estado da Bahia, a central de matérias-primas do Pólo Petroquímico do Nordeste pertence à Braskem, que reúne hoje cerca de 13 plantas. A Braskem está organizada em quatro Unidades de Negócios: Insumos Básicos, Poliolefinas, Vinílicos e Desenvolvimento de Negócios, que estão localizadas nos estados da Bahia, São Paulo, Rio Grande do Sul e Alagoas. O complexo industrial da Braskem representa quase 50% da capacidade de produção nacional de petroquímicos básicos e resinas termoplásticas (BRASKEM, 2008).

Com uma capacidade instalada de 1.280 mil t/ano de eteno (aproximadamente 44% da capacidade instalada brasileira de produção desse insumo), 537 mil t/ano de propeno, 175 mil t/ano de butadieno e 1.022 mil t/ano de aromáticos. A Braskem possui uma escala industrial competitiva e ganhos de sinergia por estar relativamente integrada e diversificada na produção de três principais termoplásticos (PE, PP e PVC) (EPE, 2006).

Com relação à matéria-prima petroquímica, a Braskem adquire cerca de 70% da nafta que consome da Petrobras, o restante é proveniente de importações, sobretudo da África e da América do Sul. Em face das limitações de oferta de nafta, a Braskem tem procurado consumir alternativamente outras frações de petróleo, como o condensado, cuja disponibilidade vem crescendo, destacadamente no Oriente Médio e na África. No entanto, como o Brasil não produz quantidade significativa de condensado, ele deverá ser mais uma alternativa de matéria-prima importada para o país (EPE, 2006).

O *mix* de produtos da central de matérias-primas da Braskem é o mais completo entre as demais centrais. Isso porque a concepção do projeto do Pólo de Camaçari previu a implantação concomitante de diversas empresas de segunda geração, sendo essa central responsável pelo fornecimento das matérias-primas e utilidades para todo o pólo.

4.3.3 Pólo Petroquímico de Triunfo

Em Triunfo, no estado do Rio Grande do Sul, a central de matérias-primas do Pólo Petroquímico do Sul pertence hoje à Braskem[7]. Desde a sua privatização, em 1992, três grupos empresariais detinham o controle acionário da antiga COPESUL: Braskem S.A. e controladas (29,46%), Ipiranga (29,46%) e PETROQUISA (15,63%). O restante das ações (25,45%) eram controlado por outros grupos. Hoje, a COPESUL é uma empresa controlada pela Braskem S.A. (BRASKEM, 2008).

A empresa processa principalmente nafta, além de condensado e GLP, para gerar os produtos básicos que alimentam as indústrias de segunda geração da cadeia petroquímica. A nafta processada é fornecida exclusivamente pela refinaria REFAP (Canoas - RS). O transporte da matéria-prima é feito por dutos subterrâneos até o Pólo Petroquímico do Sul. Como a REFAP não possui capacidade de produção suficiente, uma parte da nafta chega ao Estado pelo terminal marítimo da Petrobras (TEDUT), no Litoral Norte do estado. O parque de tancagem da unidade junto à Petrobras, no município de Osório, tem capacidade para 170 mil metros cúbicos e garante a manutenção de estoques estratégicos. A transferência da nafta até a REFAP também ocorre por dutos subterrâneos (COPESUL, 2008).

Uma vantagem comparativa da empresa em relação às demais centrais petroquímicas é a flexibilidade no processamento de diferentes cargas, o que lhe permite utilizar maiores quantidades de condensado (matéria-prima mais barata e disponível no mercado internacional), em vez da nafta. Além disso, a proximidade do mercado argentino facilita a importação de matérias-primas da Argentina e a exportação para o Mercosul.

A unidade produz cerca de 40% do eteno consumido no Brasil, com capacidade instalada de 1.135 mil t/ano. Além do eteno, seu principal produto, a empresa produz propeno (581 mil t/ano), butadieno (105 mil t/ano) e aromáticos (431 mil t/ano), entre outros, totalizando cerca de 3 milhões de t/ano de petroquímicos. Mais de 80% dos

[7] Em 30 de maio de 2008, a Braskem integrou as participações da Petroquisa no capital da Copesul, Ipiranga Petroquímica, Ipiranga Química e Petroquímica Paulínia.

produtos petroquímicos de primeira geração da unidade são consumidos no próprio Pólo Petroquímico do Sul. O restante é vendido para outros estados do país ou exportado (EPE, 2006).

A incorporação da Copesul pela Braskem representa o controle, pelo Grupo Odebrecht, das duas principais centrais petroquímicas nacionais e de mais de 2/3 da produção nacional de petroquímicos básicos e cerca de 50% da produção de petroquímicos em geral.

4.3.4 Rio Polímeros S. A. – Riopol

A Rio Polímeros é uma empresa controlada pela Quattor, localizada próximo à REDUC, no distrito de Campos Elíseos, município de Duque de Caxias (RJ) e iniciou suas operações em 2006.

A Riopol integra a primeira e a segunda gerações petroquímicas, resultando daí uma maior competitividade operacional. A matéria-prima utilizada é composta por frações de etano e propano do gás natural proveniente da Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro, e separados em unidades em Campos e na REDUC. Essas frações podem ser utilizadas em substituição à nafta, pois são competitivas para a geração de eteno, devido à sua maior eficiência de conversão. No entanto, com a utilização do gás natural como matéria-prima, não há produção de aromáticos e outros subprodutos, tais como solventes e gasolina de alta octanagem (RIOPOL, 2008).

A Planta Industrial da Riopol é constituída por duas áreas de processo: pirólise dos gases etano e propano e polimerização do etileno. Por intermédio da pirólise, o gás é aquecido num forno (processo conhecido como craqueamento térmico), em que as moléculas de etano e propano são rompidas de modo controlado para a produção do eteno. Nesta unidade, a Riopol produz anualmente 520 mil toneladas de eteno, que alimentam os reatores de polimerização, e 75 mil toneladas de propeno, comercializadas no mercado interno. O sistema de polimerização é composto por duas linhas de reatores com capacidade individual de 270 mil toneladas, totalizando um potencial de produção

anual de 540 mil toneladas de polietilenos que são comercializadas nos mercados interno e externo (RIOPOL, 2008).

Do ponto de vista de integração, a Rio Polímeros é a que possui a maior vantagem competitiva dentre as centrais. Sua localização também é privilegiada, entre o principal mercado consumidor, em São Paulo, e as principais reservas de gás natural do país.

Embora o aspecto tecnológico não seja um fator preponderante para a competitividade da primeira geração petroquímica, já que as tecnologias são relativamente maduras e disponíveis para aquisição no mercado internacional, a Rio Polímeros, por ser a mais nova, é a unidade mais moderna do ponto de vista tecnológico. Além disso, a sua central possui um custo de investimento menor do que as demais, por ser uma unidade de craqueamento de gás, diferentemente das outras, que se baseiam em nafta. No entanto, as oscilações de preços do gás natural no mercado americano, referência para o preço das principais matérias-primas consumidas pela Riopol, constitui um risco para a competitividade da empresa.

4.3.5 Petrobras

Além das quatro centrais petroquímicas, a Petrobras também oferece produtos básicos para o setor petroquímico, produzidos diretamente em suas refinarias. Sua produção atual é de 455.000 toneladas/ano de propeno a partir do gás de refinaria e 30.000 toneladas/ano de benzeno (EPE, 2006). Em 2008, a Petrobras e a petroquímica Unipar anunciaram a conclusão da reorganização acionária pela qual foi criada a Quattor Participações, também chamada informalmente de Companhia Petroquímica do Sudeste. Após as transferências de ativos, a Unipar ficou com 60% do capital votante da nova empresa, enquanto a Petrobras ficou com 31,9% e a Petroquisa (subsidiária da estatal), com 8,1%.

4.4 O Mercado Nacional de Petroquímicos

A indústria química e, em particular a petroquímica, são atividades econômicas dinâmicas dotadas de elevada elasticidade de renda, de modo que quando cresce o consumo, essas atividades crescem acima da média.

A demanda por produtos petroquímicos apresenta forte correlação com o crescimento ou a estagnação da economia, representado usualmente pelo Produto Interno Bruto (PIB). Dessa forma, as projeções de demanda de produtos petroquímicos são, em grande parte, realizadas tendo por base a expectativa de crescimento do PIB local.

Com o crescimento da economia nacional e mundial há um aumento considerável na demanda por poliolefinas, exigindo assim uma elevação na produção de petroquímicos básicos, principalmente eteno e propeno. Segundo o estudo "Demanda de matérias-primas petroquímicas e provável origem", elaborado pela Associação Brasileira de Indústria Química (ABIQUIM), com projeções até 2015 sobre o setor petroquímico no país, o consumo aparente de resinas termoplásticas no Brasil deverá superar a marca de 10 milhões de toneladas em 2015, mais do que o dobro do volume de 4,3 milhões de toneladas de 2005. A Figura 4.1 mostra as projeções de crescimento do consumo aparente para as principais resinas termoplásticas (ABIQUIM, 2006).

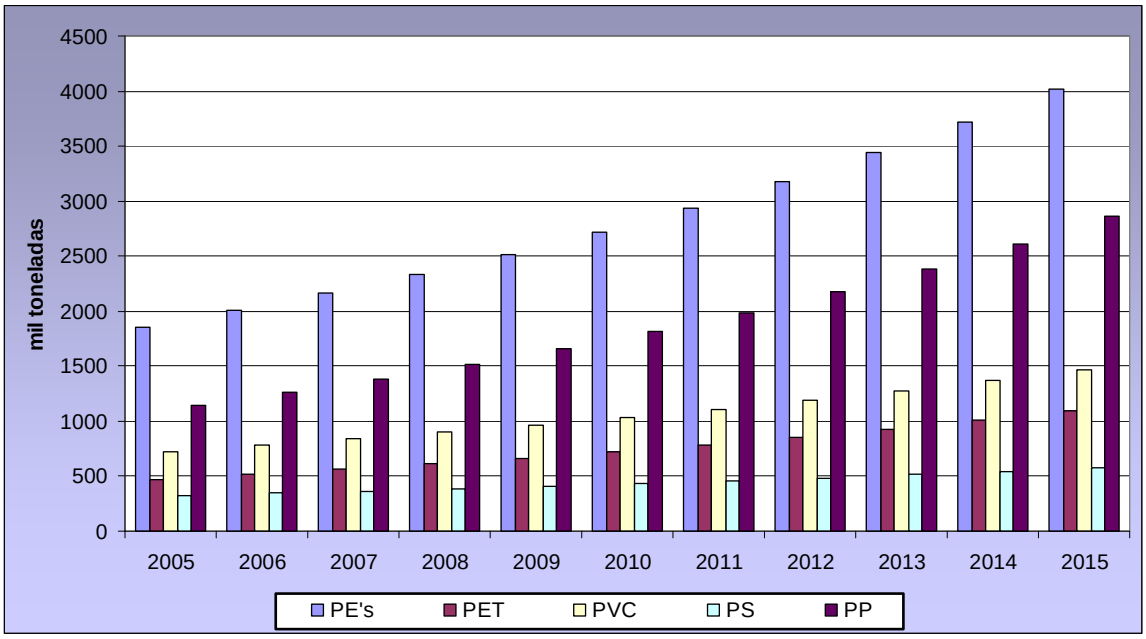


Figura 4.1 Projeções de crescimento do consumo aparente para as principais resinas termoplásticas.

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da ABIQUIM, 2006.

Os dados projetados foram baseados em um cenário conservador de crescimento do PIB, da ordem de 3,1% a.a. As taxas de crescimento do consumo aparente nacional para cada resina termoplástica foram provenientes do estudo feito pela Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, para a Comissão Setorial de Resinas Termoplásticas – Coplast/Abiquim, em janeiro de 2004.

O consumo aparente é o resultado da soma da produção com o volume de importações, menos o total de exportações. Segundo as projeções, o polipropileno (PP) foi a resina que apresentou a maior taxa de crescimento do consumo aparente, cerca de 9,66 % a.a, atingindo a marca de 2,9 milhões de toneladas em 2015. O aumento do consumo desta resina termoplástica representa uma maior demanda por propeno, já que 64% da produção desta olefina são destinados à produção de polipropileno. O consumo de poli(tereftalato de etileno) (PET) deverá ficar próximo a 1 milhão de toneladas, apresentando a segunda maior taxa de crescimento, cerca de 8,82 % a.a, devido principalmente ao crescimento das indústrias de embalagens, exigindo a expansão da oferta de ácido tereftálico e o equacionamento das fontes de para-xileno.

As projeções revelam que o consumo aparente de polietilenos, em 2015, poderá ser superior a 4 milhões de toneladas, com uma taxa média de crescimento em torno de 8,1% a.a. As estimativas são de que o consumo aparente de poliestireno (PS) se situará em torno de 570 mil toneladas e o de poli(cloreto de vinila) (PVC) em torno de 1,5 milhões de toneladas.

4.4.1 Projeção da Demanda de Petroquímicos Básicos

De acordo com as projeções das principais resinas termoplásticas, o setor petroquímico deverá estar preparado para um aumento na oferta dos principais petroquímicos básicos, eteno e propeno, responsáveis pela produção da maior parte dessas resinas.

Segundo o mesmo estudo da ABIQUIM, a demanda por eteno e por propeno aumentará, respectivamente, para cerca de 6,5 milhões de toneladas e 4,3 milhões de toneladas em 2015, como mostra a Figura 4.2.

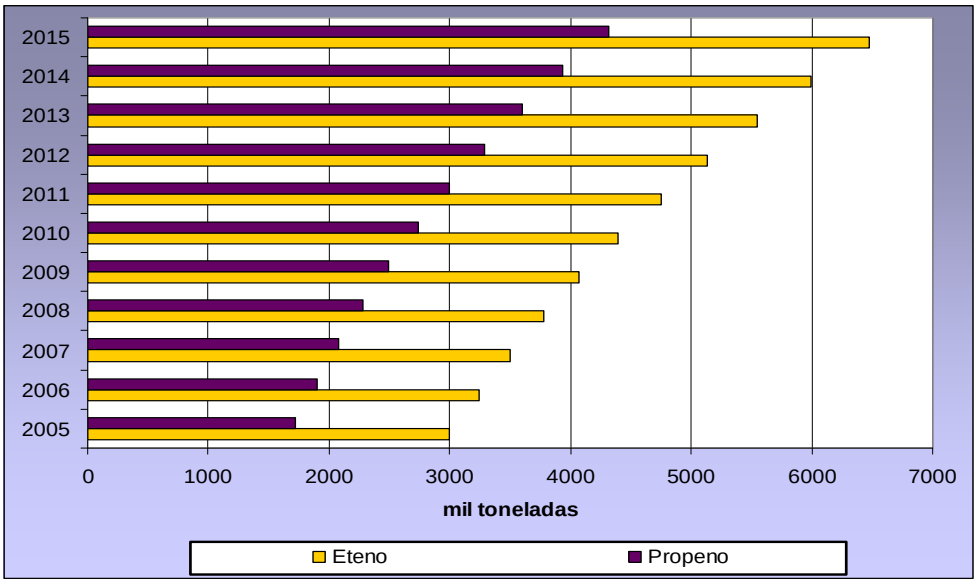
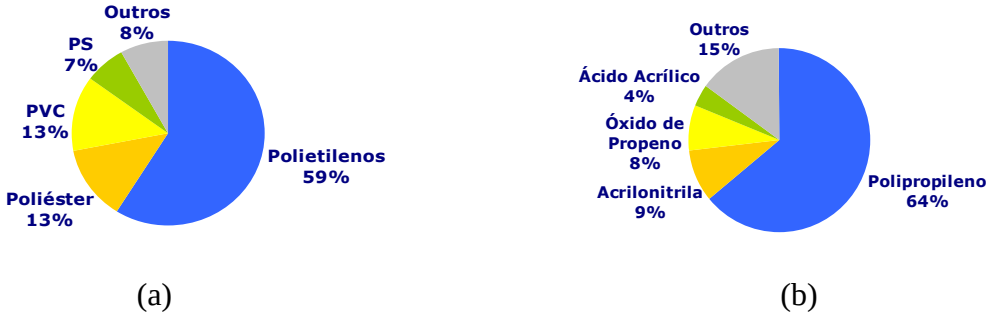


Figura 4.2 - Demanda de eteno no período de 2005-2015.

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da ABIQUIM, 2006.

A principal aplicação tanto do eteno quanto do propeno é na produção de resinas termoplásticas. Os dados históricos dos últimos cinco anos revelam que da produção total de eteno, cerca de 89% foram destinados à produção das *resinas termoplásticas* derivadas de eteno (PE´s, PVC, PET e PS), e os outros 11% destinaram-se à produção de

intermediários para fibras sintéticas. No caso do propeno, nos últimos cinco anos, 64% da produção total destinou-se à produção de polipropileno, e os outros 36% destinaram-se à produção de outros produtos derivados (Figura 4.3).



(a) (b)

Figura 4.3 - Aplicação do eteno (a) e propeno (b).

Fonte: COELHO, 2005.

4.4.2 Projeção da Oferta de Petroquímicos Básicos

As projeções de ofertas dos principais petroquímicos básicos, eteno e propeno, resultaram de informações diretamente fornecidas pelos produtores e do levantamento dos principais projetos de aumento da capacidade de produção anunciados pelas empresas fabricantes. A Tabela 4.1 mostra uma projeção da oferta ao longo dos próximos oito anos. Até 2011, estão incluídos os projetos que já se encontram em processo de execução ou em fase final de aprovação para início de execução. A partir de 2012, estão incluídas intenções declaradas pelas empresas, mas algumas delas dependerão, ainda, de definição quanto à disponibilidade de matérias-primas e de decisão dos acionistas. As projeções de aumento da capacidade instalada para eteno e propeno até o ano de 2015 podem ser observadas na Tabela 4.1, segundo dados da ABIQUIM (2006).

Tabela 4.1 Oferta de eteno e propeno no período de 2005-2015.

Ano	10^3 toneladas / ano	
	Eteno	Propeno
2005	2.915	1.823
2006	3.435	1.898
2007	3.635	1.898
2008	3.705	2.463
2009	3.705	2.563
2010	4.205	2.563
2011	4.205	2.563
2012	6.030	3.444
2013	6.030	3.444
2014	6.030	3.444
2015	6.030	3.444

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da ABIQUIM, 2006.

4.4.3 Balanço Oferta x Demanda de Petroquímicos Básicos

Comparando-se a demanda projetada com a oferta estimada, é possível ter uma previsão do cenário petroquímico brasileiro ao longo dos próximos 8 anos (Figuras 4.4 e 4.5).

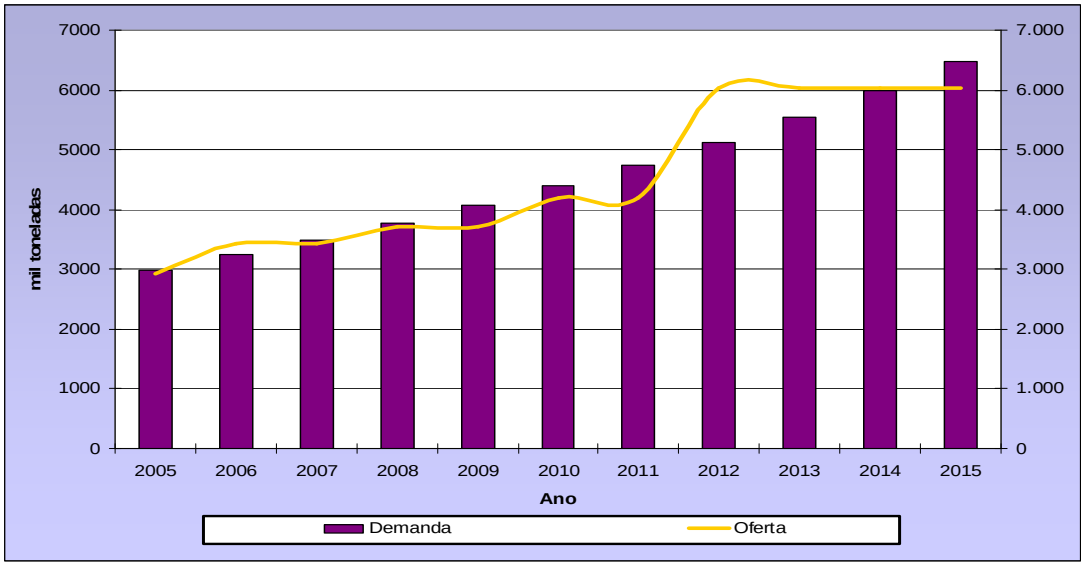


Figura 4.4 - Demanda e oferta de eteno no período de 2005-2015.

Fonte: ABIQUIM, 2006.

De acordo com a Figura 4.4, é possível observar que os projetos previstos para os próximos anos serão suficientes para atender o crescimento do consumo de eteno até o ano de 2014, a partir daí será necessário um incremento de aproximadamente 500 mil toneladas na produção para atingir a marca de 6,5 milhões de toneladas em 2015.

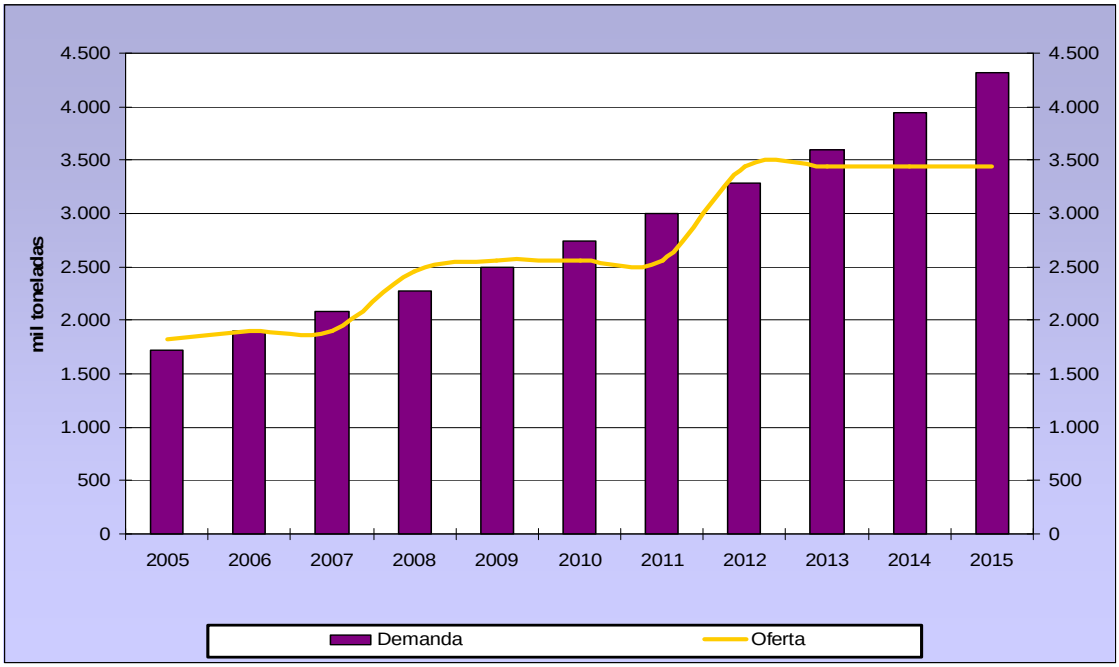


Figura 4.5 - Demanda e oferta de propeno no período de 2005-2015.

Fonte: ABIQUIM, 2006.

Comparando-se a projeção de demanda de propeno com a oferta deste petroquímico para os próximos anos, pode-se prever um déficit de 874 mil toneladas para o ano de 2015. Essa previsão de desbalanceamento entre a oferta e demanda de propeno gera grandes perspectivas de investimentos tanto nas centrais petroquímicas quanto nas tecnologias e processos utilizados pelas refinarias a fim de se maximizar a produção desta olefina para atendimento da demanda futura.

O acentuado crescimento da demanda por produtos petroquímicos tem levado a um aumento da utilização da capacidade instalada da maioria das centrais petroquímicas. À medida que as centrais atingem o limite de utilização da capacidade instalada, a oferta de produtos pode se tornar insuficiente para atender a demanda e, conseqüentemente, elevar a necessidade de importações, caso novos investimentos não sejam realizados para a ampliação da produção. Entretanto, para ofertas de maior escala, será necessária a

construção de novas centrais, com prazo de pelo menos cinco anos desde a concepção do projeto até a operação comercial.

Dessa forma, a indústria petroquímica nacional vai ter de ganhar força e realizar uma série de investimentos para poder atender ao crescimento da demanda interna e ainda possivelmente alcançar o mercado externo, caso o cenário de preços internacionais continue atrativo para as exportações.

4.5 Principais Desafios do Setor

A indústria petroquímica vem passando por importantes mudanças no cenário internacional, ligadas à disponibilidade e aos custos das matérias-primas, às mudanças na economia mundial e à emergência de novos mercados como China e Índia, cuja demanda por produtos químicos deverá dobrar nos próximos dez anos (MOREIRA *et al*, 2006). De fato, o novo ciclo internacional de investimentos no setor está sendo marcado por grande seletividade, busca de escala e da integração da cadeia visando à otimização de capacidade e de processos, com maior utilização do gás natural e tecnologias que promovem maior integração do refino e da petroquímica.

No Brasil, as principais tendências do setor também estão ligadas à disponibilidade das matérias-primas e aos investimentos necessários para fazer frente ao crescimento projetado para a economia brasileira nos próximos anos, além da continuidade do movimento de consolidação dos grupos atuantes no setor.

Nos últimos anos, o ciclo de alta de preços dos produtos petroquímicos e os bons resultados econômico-financeiros do setor colaboraram para a consolidação das empresas nacionais. Em 2006, a Braskem concluiu a incorporação de 13 unidades industriais em uma única empresa, a Nova Petroquímica adquiriu a participação da Basell no controle da Polibrasil e tornou-se a maior produtora de polipropileno do país, e a Rio Polímeros, controlada pelos Grupos Suzano, Unipar, Petrobras e Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), iniciou suas atividades operacionais (GOMES *et al*, 2006).

Apesar da forte consolidação das empresas e das expansões realizadas, há algum tempo existe uma enorme preocupação do mercado com o suprimento de matérias-primas. A expansão da Copesul foi feita com matérias-primas importadas, e a Braskem também importa cerca de 50% de suas matérias-primas. Esse cenário, em um mercado internacional com preços elevados e enorme demanda por derivados energéticos, concorrentes com a nafta petroquímica, é um fator de risco elevado para a indústria petroquímica nacional, sobretudo para os novos investimentos.

A principal matéria-prima utilizada pela indústria petroquímica brasileira é a nafta. Cerca de 30% da matéria-prima utilizada para a produção de petroquímicos básicos é importada e os novos projetos utilizam matérias-primas alternativas à nafta, como C_2 e C_3, extraídos do gás natural (caso da Riopol), e correntes de refinarias (caso da PQU). Essas soluções são, entretanto, limitadas pela quantidade disponível das matérias-primas e pela pequena diversidade de produtos que podem ser disponibilizados através dessas soluções (GOMES *et al*, 2005).

A escassez de matérias-primas petroquímicas, sobretudo a nafta, no Brasil, é resultante da extração de petróleos cada vez mais pesados, que têm menor rendimento de frações leves como a nafta. Além disso, as matérias-primas petroquímicas são vistas muitas vezes como um subproduto das refinarias, focadas no abastecimento de combustíveis. Por esse motivo, algumas oportunidades de maximização de produção de matérias-primas petroquímicas nem sempre são aproveitadas.

Diante da escassez de matérias-primas convencionais para a produção de petroquímicos no Brasil, a expansão da indústria esteve ameaçada e alternativas começaram a ser estudadas e implantadas pelas empresas petroquímicas e pela Petrobras. Dentre as principais ações destacaram-se a utilização de matérias-primas alternativas à nafta e o desenvolvimento de novos processos destinados a produção de propeno.

A Petrobras expressou no seu planejamento estratégico de 2005 a intenção de aumentar seletivamente sua participação no setor petroquímico. Além da diversificação de suas atividades, a atuação no setor petroquímico agrega valor aos produtos de refino e permite um melhor aproveitamento de petróleo nacional pesado, exportado com deságio pela empresa.

Por outro lado, devido ao esgotamento das fontes tradicionais de matérias-primas, a maior integração das empresas petroquímicas com as refinarias é vista como uma possível solução de suprimento pelo setor petroquímico. As empresas petroquímicas brasileiras vêm adotando estratégia de busca por matérias-primas petroquímicas alternativas à nafta, como e etano e propano, além de outras frações do refino. Para o aproveitamento dessas matérias-primas estão sendo adotadas duas estratégias: a implantação de novos projetos próximos às fontes de etano, ou o desenvolvimento e o uso de novas tecnologias de processo cujo objetivo é maximizar a eficiência da produção de petroquímicos básicos (propeno e eteno) em refinarias. Dentre as iniciativas de aproveitamento de matérias-primas de refinarias destacam-se a construção de separadores de propeno em várias refinarias da Petrobras e a utilização de correntes de refinaria pelas centrais petroquímicas.

Além disso, a Petrobras e o Grupo Ultra, em parceria com o BNDES estão implantando o primeiro complexo petroquímico integrado no Brasil, especialmente planejado para maximizar a fabricação de produtos petroquímicos. Esse projeto utilizará óleos pesados extraídos da Bacia de Campos como matéria-prima e poderá ser a primeira unidade no mundo, especialmente concebida visando integrar a produção de petroquímicos básicos e refino, a partir de petróleos pesados.

O empreendimento poderá representar uma solução para o suprimento de matérias-primas petroquímicas, a partir de petróleos pesados. Além disso, certamente irá valorizar os petróleos produzidos na Bacia de Campos, representando uma oportunidade de desenvolvimento ainda maior de novas tecnologias de processo relacionadas à integração entre petroquímica e refino.

5. ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES

Este capítulo apresenta as principais fontes de suprimentos alternativos para produção de olefinas leves, destacando a viabilidade de cada matéria-prima petroquímica e as principais rotas tecnológicas de produção de propeno e eteno.

5.1 Fontes de Matérias-Primas Petroquímicas

A competitividade da indústria petroquímica, sobretudo das empresas de primeira geração, é fortemente dependente da disponibilidade de matérias-primas. É justamente nesse ponto que entra a relevância da Petrobras no setor, já que é a única fornecedora de matéria-prima nacional. Equacionar a questão da matéria-prima é fundamental para viabilizar as expansões de capacidade, fundamentais para a manutenção da competitividade da indústria e para atender ao crescimento da demanda interna, evitando uma ampliação do déficit da balança comercial.

A petroquímica brasileira utiliza as cargas líquidas como principais matérias-primas, como nafta e condensado. A capacidade produtiva de nafta e a não existência de produção de condensado no país leva a importação de matérias-primas para o atendimento da demanda interna. (ABIQUIM, 2006).

5.1.1 Nafta

A nafta é a principal matéria-prima da indústria petroquímica nacional, com um consumo de cerca de 10 milhões t/ano. Desse total, aproximadamente 70% são fornecidos pelas refinarias da Petrobras, e, os outros 30%, supridos por importações feitas diretamente pelas centrais petroquímicas (GOMES *et al*, 2005).

As refinarias nacionais, por sua capacidade instalada de cerca de 2.167 bpd, teoricamente deveriam ser suficientes para atender toda a demanda interna de nafta. Isso não ocorre por várias razões, entre as quais o uso crescente de crus pesados, de baixo rendimento em nafta, e o direcionamento de uma parcela importante da produção de nafta para o “pool” de gasolina (ABIQUIM, 2006). Devido ao esgotamento dos campos de

petróleos leves, a produção de nafta oriunda do processamento de petróleos pesados não será suficiente para atendimento da demanda futura de petroquímicos.

Os petróleos mais leves, com maior grau API, possuem maior rendimento em nafta de destilação direta (DD) do que os petróleos mais pesados, como o Marlin. Desse modo, a produção de nafta está intimamente relacionada à utilização de crus mais leves e ao aumento da capacidade de refino no país. A utilização de crus mais leves não é uma alternativa provável, pois a maioria dos campos recentemente descobertos é em geral de petróleo de alta densidade e a participação desses crus na carga das refinarias brasileiras deverá crescer ainda mais no futuro próximo. Na Tabela 5.1 são apresentados os rendimentos para os diferentes tipos de petróleos processados.

Tabela 5.1. Rendimentos (% volume) em nafta de diferentes tipos de petróleo.

Petróleo	**Brent**	**Árabe Leve**	**Cabiúnas**	**Marlin**
° API	38	34	25,5	19,3
Nafta (% v/v)	37	17	9,5	9,0

Fonte: ABIQUIM, 2003.

A parafinicidade é um parâmetro de qualidade para a nafta petroquímica. Quanto maior a parafinicidade, maior será a qualidade da nafta para os fins petroquímicos. As cargas mais leves são responsáveis pela produção das naftas mais parafínicas, enquanto os petróleos mais pesados produzem naftas de baixa qualidade.

Na tabela 5.2 são apresentadas as parafinicidades da nafta em relação a carga utilizada.

Tabela 5.2. Parafinicidade de nafta em % massa.

Petróleos/Condensados	**Parafinicidade % Massa**
Petróleo Nacional - Pesado	55%
Petróleo Importado - Leve	65%
Condensado - Leve	70%

Fonte: ABIQUIM, 2006.

O mercado de combustíveis é concorrente do mercado de nafta para petroquímica, através da gasolina A e do diesel. O mercado de Gasolina A interfere diretamente na disponibilidade de nafta petroquímica devido ao alto teor de etanol presente na gasolina nacional, o que permite atingir a octanagem exigida utilizando-se maiores teores de nafta, o que não ocorre em outros países. O diesel nacional possui especificação diferente da internacional. O ponto de fulgor[8] na especificação internacional é superior a 55°C enquanto que na nacional é de 42ºC. A utilização do padrão internacional permitiria uma diminuição de aproximadamente 2,5% de nafta contida no diesel, aumentando a disponibilidade de nafta (ABIQUIM, 2006).

Com base nos dados do estudo da ABIQUIM "Demanda de matérias-primas petroquímicas e provável origem 2005 a 2015", foi possível fazer uma projeção da demanda e oferta de nafta para a indústria petroquímica para os próximos anos (Figura 5.1).

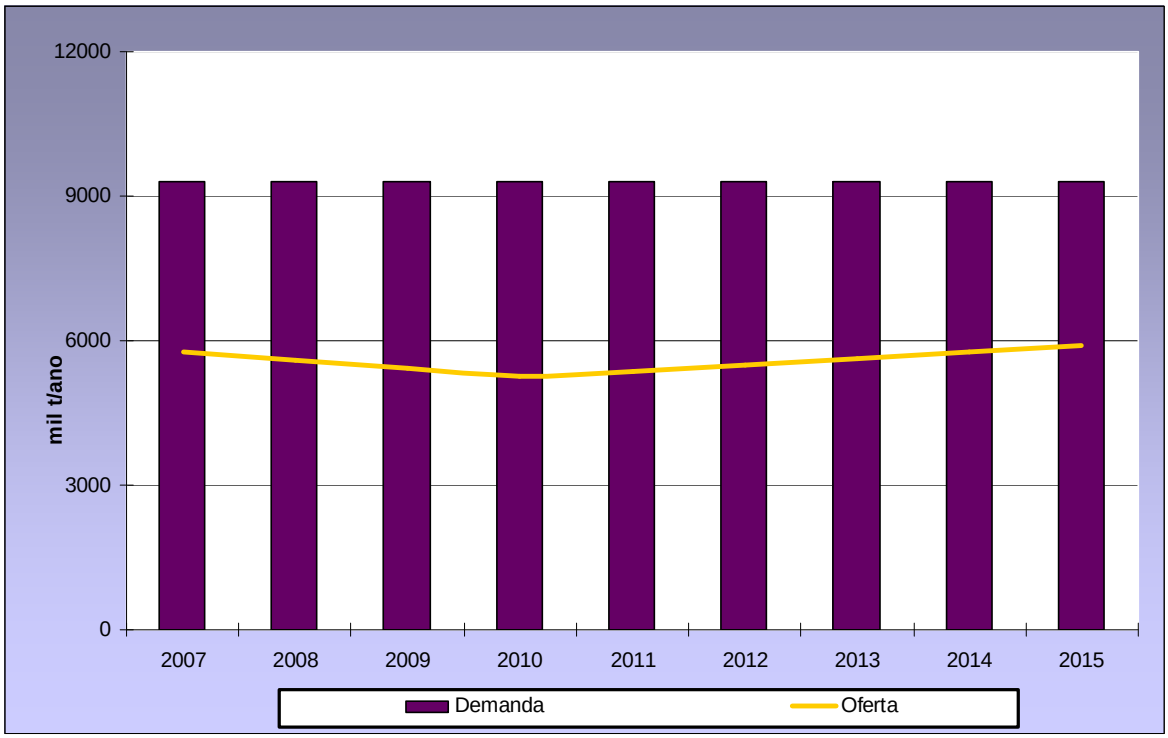


Figura 5.1 - Projeção de demanda x oferta de nafta para 2015 no Brasil.

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da ABIQUIM, 2006.

[8] É a menor temperatura na qual o produto gera quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama, em condições controladas. Essa característica do diesel está ligada à sua inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto.

Segundo as projeções, para atender a demanda atual e futura de nafta petroquímica no Brasil seria necessário um incremento na produção de, aproximadamente, 3 mil toneladas. No entanto, o aumento da produção deste derivado está diretamente relacionado à qualidade do petróleo processado. Com o aumento de processamento de petróleo nacional nas refinarias brasileiras, em substituição ao petróleo importado, há um decréscimo no rendimento de nafta, além de uma queda na parafinicidade média do produto, afetando a qualidade deste derivado.

Estima-se uma redução na taxa de crescimento da oferta mundial de nafta, de 5,1% a.a. para 3% nos próximos anos. Desta forma, a produção mundial de nafta para fins petroquímicos será de cerca de 300 milhões de toneladas ao ano em 2012, significando um aumento de 50 milhões de toneladas ao ano em relação a produção atual (ABIQUIM, 2006).

5.1.2 Condensados

O Brasil não dispõe de condensado para comercialização. Esta matéria-prima é tratada como petróleo, sendo processada em refinarias e, por esse motivo, expansões baseadas na importação de condensado não oferecem segurança ao setor petroquímico.

A produção de condensado está também associada à exploração de gás natural. Assim, regiões fortemente produtoras de gás natural têm suas reservas associadas, como Oriente Médio e África.

A Tabela 5.3 apresenta a disponibilidade mundial de condensado por regiões. Parte desta produção é comercializada em misturas com petróleos e estima-se que cerca de 86% da disponibilidade é comercializada como condensado, com possibilidade de uso na indústria petroquímica (ABIQUIM, 2006).

Tabela 5.3 - Disponibilidade de condensado por região (10^6 t/ano).

Regiões	2003 Exportação	2005 Exportação	2010 Exportação	Variação 2010 / 2003
Ásia & Pacífico	6,6	7,3	9,1	38%
Oriente Médio	12,5	15,5	21,2	70%
África	20,5	23,5	20,7	1%
Europa e Ásia Central	11,3	11,5	10,1	-11%
América do Norte	0,6	0,6	0,6	0%
América do Sul	0,2	0,3	0,4	100%
Total	51,7	58,8	62,1	20%

Fonte: Condensates in World Comerce. Poten & Partners January 2004.

Cabe salientar que, da mesma maneira que no petróleo, novas reservas de condensado têm apresentado características mais pesadas e com maior teor de contaminantes, como o enxofre.

Devido à descoberta dos novos campos de exploração, há possibilidade de aumento na disponibilidade de condensado no mercado mundial, mas este aumento pode vir a ser convertido em nafta e diesel. Além disso, há previsão de produção de condensados mais pesados e com contaminantes, que não se adaptam a atual tecnologia da indústria petroquímica brasileira.

5.1.3 Hidrocarbonetos leves de refinaria

Os gases de refinarias, hidrocarbonetos leves oriundos das unidades de Craqueamento Catalítico e Coqueamento Retardado, são uma das matérias-primas potencialmente possíveis de serem utilizadas para a produção de petroquímicos básicos. Esta matéria-prima pode ser normalmente usada como carga complementar em plantas de eteno devido à concentração expressiva de eteno e etano nela encontrada, conforme mostrado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Composição do Gás de Refinaria.

Componente	% massa
Hidrogênio	2
Metano	25
Corrente C_2	45
Corrente C_3	15
Corrente C_4	2
Fração C_5^+	1

Fonte: ABIQUIM, 2003.

Considerando que cerca de 45 % da massa do gás de refinaria constitui-se na corrente C_2 e que esta gera aproximadamente 70% de eteno na pirólise, o rendimento em eteno chega ao redor de 32% para cada tonelada de gás processado, excluindo-se perdas.

Um aspecto a considerar no processamento de gases de refinaria, e que tem impacto econômico na viabilização da comercialização e processamento do etano para a produção de eteno, diz respeito à possibilidade de valorização, pela refinaria, em condições economicamente viáveis, dos componentes "não C_2" (como propeno, propano, butano, pentano e hidrogênio) via recuperação e venda.

Os projetos de processamento do gás de refinaria devem incluir unidades de tratamento de gás para remoção dos contaminantes típicos dessa matéria-prima (H_2S, COs, metais, gases ácidos, NOx e amônia) e separação do corte C_2 (etano e eteno), que será alimentado na planta de olefinas da produtora de eteno. Uma vez que o processamento do corte C_2 gera quantidades pequenas de produtos pesados, normalmente não são requeridas modificações significativas nas demais unidades da planta produtora de eteno. De modo a reduzir problemas logísticos para o fornecimento desse gás, a Central Petroquímica deve estar preferencialmente próxima à refinaria. Há necessidade também da construção de dutos entre o fornecedor e o consumidor do gás (ABIQUIM, 2006).

Outro ponto importante a observar é que o potencial de produção de eteno de refinarias isoladas, normalmente, é pequeno para viabilizar, por si só, uma planta de escala mundial de produção de eteno. Adicionalmente, os altos investimentos requeridos

em sistemas de dutos e nos tratamentos dos contaminantes, limitam, via de regra, a distância entre a refinaria e a planta processadora das correntes de C_2. Portanto, esta matéria-prima, embora, seja uma alternativa para a produção de eteno, tem seu potencial de uso limitado, restringindo-se, normalmente, a sua utilização como carga complementar ou em projetos de desgargalamentos de plantas processadoras situadas próximas às refinarias. Assim, à exceção da situação peculiar do Estado de São Paulo, no qual as refinarias se localizam relativamente próximas à central petroquímica, potencializando a oferta de correntes de C_2. Não se vislumbra um potencial interessante de produção de eteno a partir dos gases das demais refinarias, que são menores e se encontram dispersas geograficamente.

Adicionalmente a esta dificuldade, deve-se ressaltar que os gases dessas refinarias são, usualmente, utilizados internamente nas refinarias como insumo energético "limpo". Face às crescentes restrições ambientais e à utilização de óleos combustíveis para queima nas refinarias, a reposição dos gases de refinarias destinados ao uso como matéria-prima petroquímica deveria dar-se pela sua substituição por gás natural, o que não se configura uma possibilidade 100% segura de ser viabilizada (ABIQUIM, 2006).

5.1.4 Gás Natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos, na sua maior parte gasosos, cujo principal componente é o metano. Os outros componentes são o etano (fonte de produção de olefinas), propano, butano e uma fração líquida leve, denominada gasolina natural.

O gás natural é encontrado de forma isolada ou, mais freqüentemente, associado ao petróleo. Nesse caso, uma parte do gás é reinjetado nos poços para aumentar a percentagem de recuperação de óleo cru.

O gás destinado à comercialização é alimentado nas unidades de processamento de gás natural (UPGN's), onde é separado em duas frações: a) uma gasosa, denominada gás seco, constituída principalmente de metano; e, b) uma fração líquida denominada LGN (líquido de gás natural), que pode ser posteriormente fracionada em etano, GLP

(mistura de propano e butano) e condensado de gás natural, também chamado de gasolina natural.

O gás natural e suas frações podem ser utilizados como combustível ou como matéria-prima petroquímica. Nesse último caso, o gás seco é usado principalmente na produção de amônia e metanol e as outras frações (etano, GLP e gasolina natural) são usadas na produção de olefinas, particularmente eteno. Em qualquer caso, o uso de gás natural como matéria-prima petroquímica pressupõe a existência de reservas, de instalações de processamento (UPGN's) e de infraestrutura de transporte.

Na Tabela 5.5 são apresentadas as reservas nacionais de gás natural no ano 2005.

Tabela 5.5 - Reservas nacionais de gás natural - Dezembro/ 2005

Região/Estado	**Provadas (10^6 m^3)**	
Norte	***51.465***	***17%***
Amazonas	51.465	17%
Nordeste	***48.507***	***16%***
Alagoas	4.609	2%
Bahia	21.767	7%
Ceará	995	0%
Rio Grande do Norte	17.617	6%
Sergipe	3.519	1%
Sudeste/Sul	***206.424***	***67%***
Espírito Santo	32.328	11%
São Paulo	28.696	9%
Rio de Janeiro	145.378	47%
Paraná	15	0%
Santa Catarina	7	0%
Total	***306.396***	***100%***

Fonte: PRATES *et al*, 2006

A produção nacional de gás natural tem alta correlação com a produção nacional de petróleo, uma vez que a maior parte do gás existente no país (76%) é do tipo associado ao petróleo, o que faz com que sua extração seja influenciada pela produção do petróleo (PRATES *et al*, 2006).

Essa característica da produção brasileira é diferente do que ocorre na maioria dos países produtores de gás, onde as maiores ocorrências de gás natural são do tipo não-associado, que tem alta confiabilidade na sua extração, já que pressupõe um índice de perdas mais baixo. Além disso, a extração oferece maior grau de flexibilidade

operacional, o que possibilita ajustes do nível de produção de gás com a sua própria demanda.

A disponibilidade de gás natural numa região pode alterar a matriz mundial de matérias-primas petroquímicas. Dessa forma, Oriente Médio e América do Norte, onde estão localizadas algumas das maiores reservas de gás, utilizam o gás natural como principal matéria-prima para produção de eteno (Figura 5.2).

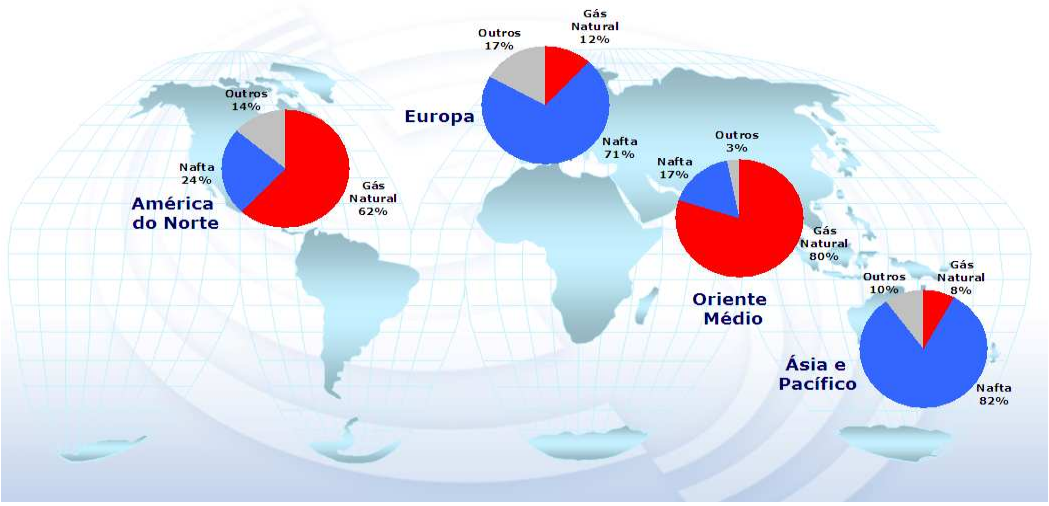


Figura 5.2 - Matriz mundial de matérias-primas.

Fonte: COELHO, 2005.

As empresas petroquímicas estão concentrando esforços no desenvolvimento de tecnologias inovadoras associadas ao gás natural, visando o aumento significativo do uso deste produto como fonte de energia e como matéria-prima para obtenção de produtos de maior valor econômico. A PETROBRAS, através do PROGAS – Programa Tecnológico de Gás Natural – tem incentivado o consumo de gás natural com a meta de 78 milhões m^3/d a ser alcançada até 2010.

Para a produção de olefinas são usadas as seguintes frações de gás natural: etano, GLP (propano, butanos) e condensados. Essas frações são obtidas nas unidades de processamento localizadas próximas às regiões de produção. A separação do etano só é feita quando se pretende utilizá-lo como matéria-prima. Em caso contrário, o etano não recuperado permanece no gás residual valorizando-o como combustível, pois o poder calorífico do etano, em volume, é cerca de 70% superior ao do metano, principal constituinte do gás seco (ABIQUIM, 2006).

No Brasil, as centrais petroquímicas mais antigas usam nafta e algum condensado como matéria-prima. Em 2005, entrou em operação a primeira unidade de eteno com base no gás natural. No caso, a matéria-prima é uma mistura de etano e propano recuperados do gás produzido na Bacia de Campos. A tendência mundial é a maior utilização do gás natural para produção de petroquímicos nos próximos anos, diminuindo a participação da nafta como matéria-prima petroquímica (Figura 5.3).

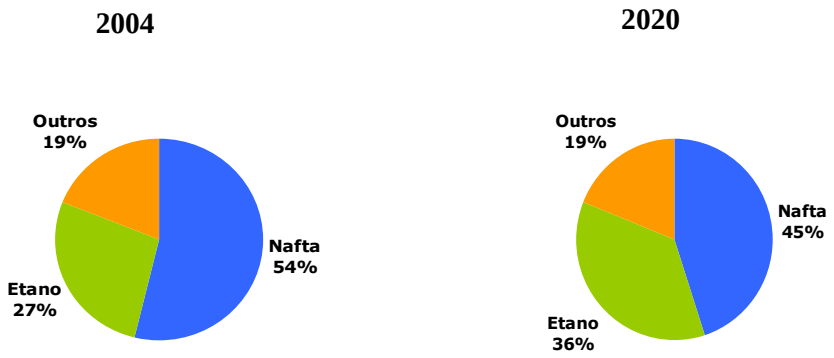


Figura 5.3 - Avanço da participação do gás natural na produção de eteno.

Fonte: COELHO, 2005.

A produção de eteno a partir de frações do gás natural, como o etano, pressupõe a disponibilidade de grandes quantidades locais de gás natural e concentração adequada da fração que vai ser extraída em unidades de processamento especialmente projetadas para isso. Concentrações mais elevadas de etano são observadas no gás associado; ao contrário, no gás não-associado, as concentrações de etano são muito baixas, dificultando o seu aproveitamento.

O gás da Bacia de Campos tem cerca de 8% de etano e o da Bolívia cerca de 5% (Tabela 5.6). A produção, por exemplo, de 800 mil toneladas por ano de eteno exige cerca de 1 milhão de toneladas por ano de etano, ou seja, cerca de 26 milhões de m^3/dia de gás natural, com 8% de etano, ou 43 milhões de m^3/dia de gás, com 5% de etano, sem levar em conta a eficiência e as perdas nas plantas de recuperação de etano (ABIQUIM, 2006).

Tabela 5.6 - Composição do gás natural da Bacia de Campos e da Bolívia.

Composição Gás/Elemento	Bacia de Campos		Bolívia	
	Volume (%)	Massa (%)	Úmido Volume (%)	Seco Volume (%)
Metano	82,975	66,1	85,67	91,8
Etano	8,226	12,3	7,03	5,58
Propano	4,912	10,8	3,05	0,97
Butanos	2,087	6,1	1,27	0,05
Dióxido de carbono	0,333	0,6	0,84	0,08

Obs: Volumes a 20 ºC e 1 atm

Fonte: PETROBRAS, 2003.

A oferta de gás natural, no Brasil, se dá, em parte, pela produção nacional e, em parte, por importações, principalmente da Bolívia. A produção nacional, em fevereiro de 2005, foi de 46,8 milhões de m³/dia. Desse total, 6,3 milhões foram usados para consumo próprio nas regiões de produção; 5,1 milhões foram queimados; 9,6 milhões reinjetados, de tal forma que a produção líquida foi de 25,8 milhões m³/dia. A produção líquida acima inclui o consumo próprio da Petrobras, da ordem de 9 milhões m³/dia (distribuídos entre refinarias, fábricas de fertilizantes, unidades de processamento e nos sistemas de transferência). A Riopol, cujo fornecimento é feito diretamente pela Petrobras, consome cerca de 1,5 milhão m³/dia (ABIQUIM, 2006).

Quanto à oferta futura, sabe-se que a produção nacional deve receber alguns aportes significativos com o crescimento da produção nos campos atuais e com as recentes descobertas da Petrobras (Tabela 5.7).

Tabela 5.7 - Projeção da oferta de gás natural (10^6 m^3/dia).

	2005	2006	2007	2008	2009
Campos	13,1	14,4	14,9	15,5	15,0
Merluza	1,1	1,2	1,9	1,9	1,9
Gasbol	24,0	30,0	30,0	34,0	34,0
TSB	-	-	-	7,0	7,0
Santos	-	-	-	15,0	20,0
E. Santo	1,4	4,4	6,6	8,2	8,2
Nordeste	10,4	14,2	15,4	14,4	13,4
Total	**50,0**	**64,2**	**68,8**	**96,0**	**99,5**

Fonte: ABEGAS, 2005.

5.1.5 Fontes Renováveis

A indústria petroquímica está investindo em matérias-primas alternativas para atender o enorme salto na demanda de resinas termoplásticas pelos próximos anos, a lista inclui propeno, gás de refinaria, petróleo pesado e até etanol.

Em função do cenário recente de aumentos e volatilidade nos preços do petróleo, perspectivas de esgotamento das fontes fósseis e preocupações ambientais, há uma busca crescente no plano mundial por fontes renováveis de combustíveis e energia, bem como matérias-primas petroquímicas alternativas baseadas em fontes naturais.

Os polímeros “verdes” são semelhantes aos polímeros sintéticos de origem petroquímica, mas que empregam matérias-primas renováveis como o etanol, obtido de cereais, do açúcar da cana ou mesmo, futuramente, da biomassa lignocelulósica (BASTOS, 2007). Nesse sentido, são exatamente iguais aos polímeros derivados do petróleo, polimerizados da mesma maneira e com as mesmas propriedades.

A Braskem e a Dow já anunciaram investimentos em fábricas de polietilenos, e, a Solvay ampliará a produção de PVC a partir de etanol. Uma unidade da Quattor usará a glicerina de oleaginosas para fazer polipropileno. No entanto, produzir resinas a partir de biomassa ainda tem custos mais altos do que a partir de matérias-primas fósseis, incentivando assim o desenvolvimento de pesquisas sobre melhoria de rendimento e redução de custos de processamento.

5.2 Principais Processos de Produção de Olefinas Leves

A maior parte do propeno consumido na produção de petroquímicos é obtida como subproduto da produção de eteno, através do tradicional processo de Craqueamento a Vapor, que utiliza a nafta como principal matéria-prima. Como a demanda por propeno está crescendo a taxas mais elevadas que a demanda por eteno, a preocupação em investimentos em processos alternativos para produção dessa olefina está sendo o principal motivo para o estudo de novas rotas.

O avanço no estudo de rotas alternativas pode vir a oferecer um diferencial em termos de produção de propeno às centrais petroquímicas. Estas rotas alternativas incluem a desidrogenação do propano, processo de produção de olefinas a partir do metanol e conversão de olefinas, que inclui metátesis e craqueamento de olefinas. Cada uma dessas alternativas pode oferecer competitividade econômica em certas situações, assim como pode representar um cenário de risco à indústria energética atual.

Em 2005, aproximadamente 2/3 da produção atual de propeno era proveniente do processo de craqueamento a vapor de cargas líquidas, principalmente de nafta (HOUDEK *et al*, 2005). A Figura 5.4 mostra que o FCC é o segundo processo mais utilizado para a produção de propeno e que a tendência é o crescimento no emprego dessas unidades para recuperação do propeno para fins petroquímicos.

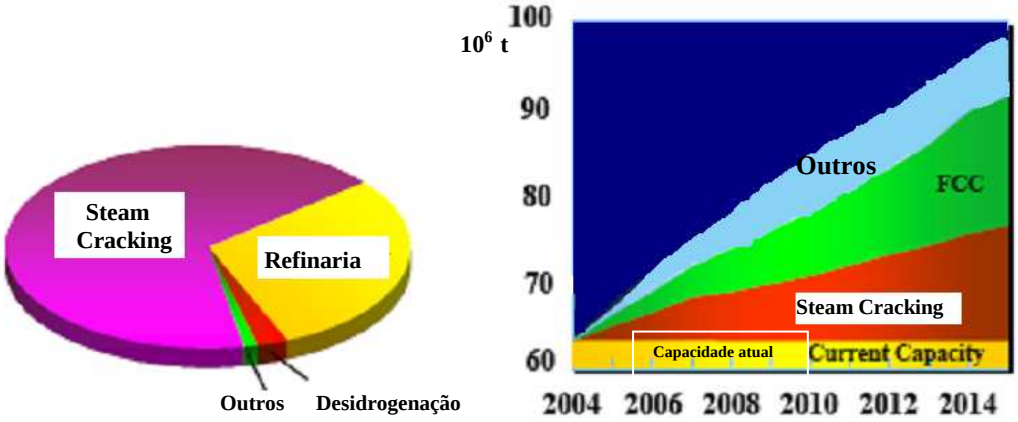


Figura 5.4 - Fontes de fornecimento de propeno em 2004 e tendências para 2014.

Fonte: HOUDEK *et al*, 2005.

Hoje, existe maior variedade de rotas alternativas do que no passado, e o aspecto comum entre elas é a não dependência de nafta. Cada produtor escolhe a rota de produção de propeno mais adequada, levando em consideração a oferta de matéria-prima local, o custo de investimento, o custo operacional, a demanda do mercado local e o rendimento do produto desejado. A seleção da melhor rota para uma aplicação particular é uma etapa crítica e essencial ao projeto. As rotas atualmente disponíveis para produção de propeno podem ser dividas em 5 grupos:

- ✓ Craqueamento a vapor ou *Steam Cracking*
- ✓ Craqueamento Catalítico Fluido ou Fluid Catalytic Cracking (FCC)
- ✓ Desidrogenação do propano
- ✓ Gás Natural ou Metanol a Olefinas
- ✓ Conversão de Olefinas

5.2.1. Craqueamento a Vapor

O processo de craqueamento a vapor ou *Steam Cracking* é um processo de craqueamento térmico, que trabalha com faixas de temperaturas nos fornos de pirólise entre 750-900ºC, dependendo da carga a ser processada. Este processo é muito restritivo em relação a qualidade da carga, que deve ser predominante parafínica, com baixo teor de olefinas e aromáticos, que aceleram a formação de coque. Devido às reações endotérmicas, possue gasto energético elevado (HOUDEK *et al*, 2005).

O craqueamento a vapor é a maior fonte de petroquímicos básicos, com um rendimento de aproximadamente 15 % em massa de propeno e 30% em massa de eteno, apresentando assim uma relação mássica propeno/eteno de aproximadamente 0,5. Dependendo da carga utilizada (nafta, gás natural, condensados, etc), essa relação propeno/eteno é alterada, maximizando ou diminuindo a produção de propeno (HOUDEK *et al*, 2005). A Figura 5.5 mostra o perfil de rendimento do processo de acordo com o tipo de carga processada.

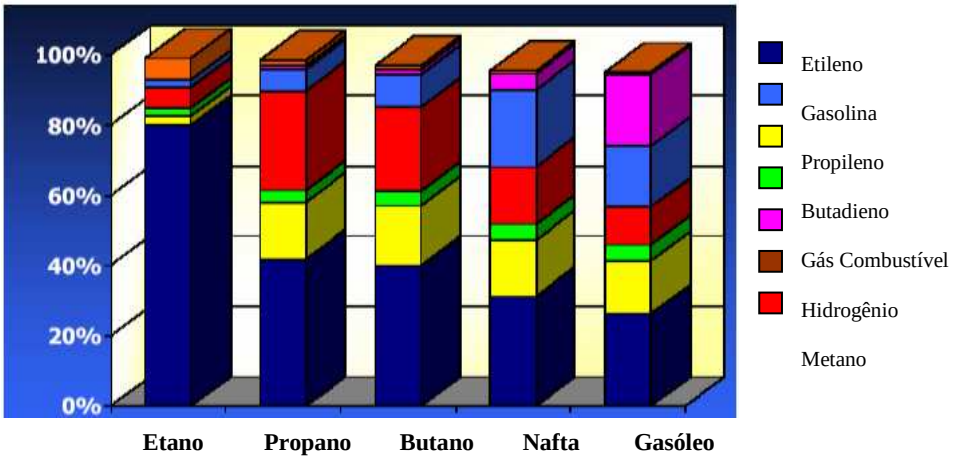


Figura 5.5 - Perfil de rendimentos do *Steam Cracking*.

Fonte: PERRONE, 2006.

Reações do Processo

- Desidrogenação: Responsáveis pela formação de olefinas, alquinos, dienos e aromáticos
- Craqueamento: Responsáveis pela formação de compostos de menor massa molecular
- Polimerização: Responsáveis pela formação de compostos de maior massa molecular
- Condensação: Responsáveis pela formação de aromáticos e naftênicos

Variáveis do Processo

- Temperatura

A temperatura do forno está diretamente relacionada a severidade reacional. O craqueamento de compostos de menor massa molecular exige temperaturas reacionais mais elevadas, resultando num alto consumo de energia para o processo.

- Tempo de Residência

O tempo de residência está diretamente relacionado à incidência das reações de craqueamento, ou seja, quanto maior o tempo de residência, maior será o craqueamento da carga. Em contrapartida, aumentam-se também as reações de condensação, responsáveis pela formação de coque.

- Pressão

As reações de 1° ordem homogêneas sofrem pouca influência da pressão, não afetando o rendimento dos produtos. Pressões altas favorecem reações de condensação e polimerização. O rendimento em eteno é reduzido com o aumento da pressão parcial de nafta, conforme Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Rendimento dos produtos (%) em função da pressão parcial.

Composto	Pressão Parcial de Nafta		
	1,5 - 2	**9**	**18**
Eteno	31,2	28,9	26,3
Propeno	13,7	13,6	13,2
Hidrogênio	15,0	12,0	9,9
Metano	28,1	26,6	24,4

Fonte: PROMINP, 2007.

- Relação Vapor/Carga

A quantidade de vapor no processo influencia na pressão parcial do hidrocarboneto, diminui a probabilidade de ocorrência das reações de condensação, reduz o tempo de residência do hidrocarboneto na zona de pirólise e evita a formação de coque dentro dos tubos, uma vez que o vapor reage com o coque, formando monóxido de carbono e H_2. Portanto, quanto menos parafínica for a carga, maior será a quantidade de vapor necessário ao processo.

Tabela 5.9 - Quantidade de vapor para diferentes cargas.

Carga	Vapor/Carga [m/m]
Etano	0,2-0,4
Propano	0,3-0,5
Nafta	0,5-0,8
Gasóleo/Querosene	0,8-1,0

Fonte: PROMINP, 2007.

- Carga

A complexidade do processo é função da natureza da carga. Quanto maior a relação H/C da carga, maior tendência de craqueamento. Dessa forma, os compostos parafínicos seguido das isoparafinas possuem maior tendência ao craqueamento do que os naftênicos e aromáticos. Cargas com alto teor de aromáticos reduzem o rendimento de eteno e favorecem a formação de coque.

Tabela 5.10 – Cargas e suas características.

	Etano	Propano	Nafta Leve
Produtos (%)			
Metano	3,8	22,7	17,0
Eteno	48,3	33,5	32,0
Etano	40,0	6,0	4,5
Propeno	1,5	12,5	18,0
Propano	0,3	10,0	0,5
C4s	1,3	4,5	10,0
C5	1,3	9,5	14,5
Outros	3,5	1,3	3,5
Benzeno	-	-	38
Tolueno	-	-	18
Xileno	-	-	3
Temperatura [°C]	822	813	860
Pressão [psia]	23	23	23
Vapor/Carga	0,12	0,18	0,52

Fonte: PROMINP, 2007.

5.2.2. Craqueamento Catalítico Fluido (FCC)

A segunda maior fonte de suprimento de propeno para aplicações petroquímicas é proveniente das unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC). A principal função da unidade de FCC é a produção tipicamente de gasolina, mas uma quantidade significativa de propeno é produzida como sub-produto.

Antigamente, o propeno produzido nas refinarias era convertido para o “pool” de GLP, no entanto, com o crescimento da demanda por petroquímicos básicos, algumas refinarias investiram em Unidades de Recuperação de Propeno para aumentar a recuperação desta olefina. Este tipo de recuperação é viável para refinarias que se localizem próximas a unidades consumidoras de propeno. No entanto, a utilização dessas correntes como matéria-prima petroquímica diminui a disponibilidade de GLP e aumenta

sua densidade, podendo levar suas propriedades fora da faixa especificada pela ANP para seu uso.

As unidades de FCC direcionadas para produção de propeno são comumente conhecidas como FCC petroquímico, cuja configuração é essencialmente a de um FCC convencional, porém com condições operacionais mais severas e um sistema catalítico especial.

Descrição do Processo

O processo consiste na quebra (cracking) de moléculas pesadas presentes nos gasóleos e resíduos, por ação de um catalisador, à base de alumino-silicatos, em altas temperaturas. A ruptura das ligações possibilita a formação de moléculas leves, principalmente compostos de 3 a 12 átomos de carbono (propeno, GLP e gasolina), devido à seletividade do catalisador usado. As reações provocam também a formação, em menor escala, de gases leves (C_1 e C_2), gasóleos leve e pesado, e coque, o qual deposita-se na superfície do catalisador.

A deposição de coque provoca a desativação do catalisador, devido à considerável redução da área disponível aos reagentes (hidrocarbonetos). Com o objetivo de restaurar-se a atividade, o catalisador inativado pelo coque é continuamente retirado do vaso de reação e enviado a um vaso de regeneração onde, por intermédio de uma injeção de ar e por ação da alta temperatura, o coque é queimado, restabelecendo a atividade catalítica. O conjunto reator-regenerador é denominado conversor.

Os gases de craqueamento efluentes do reator são encaminhados à seção de fracionamento, onde, por intermédio de uma torre de destilação, se obtem uma separação primária dos cortes produzidos. Pelo fundo da torre produz-se um óleo pesado bastante denso, denominado Resíduo de Craqueamento. Esta corrente também é conhecida como Óleo Decantado ou Óleo Clarificado.

A fracionadora produz, como corte lateral, um óleo leve de faixa de ebulição semelhante ao diesel conhecido como Óleo Leve de Reciclo (Light Cycle Oil – LCO) ou Diesel de Craqueamento. Pelo topo da torre sai uma corrente gasosa composta de nafta (gasolina) de craqueamento e de hidrocarbonetos mais leves que, uma vez resfriada e

condensada parcialmente, gera no tambor de acúmulo duas correntes. A corrente gasosa é composta de hidrocarbonetos leves (C_1, C_2, C_3, e C_4), enquanto a fração líquida é constituída de nafta instabilizada (grande quantidade de gases leves dissolvidos). Ambas as correntes são enviadas à seção de recuperação de gases.

A finalidade da seção de recuperação de gases é, através de operações de compressão, absorção, retificação e destilação em várias etapas, processar as correntes de gases e de nafta instabilizada, e dela separar três frações distintas, o Gás Combustível (C_1 e C_2), o Gás Liquefeito (C_3 e C_4) e a nafta de craqueamento (C_5 e C_{12}). Essas correntes são enviadas em seguida à seção de tratamento onde têm seus respectivos teores de enxofre consideravelmente reduzidos.

Os gases de combustão provenientes da queima do coque durante a regeneração do catalisador saem dessa etapa em elevadas temperaturas, superiores a 710ºC. De modo a aproveitar todo o potencial energético dessa corrente, ela é encaminhada à caldeiras recuperadoras de calor, onde produzem vapor d´água de alta pressão, resfriando os gases de combustão antes dos mesmos serem lançados à atmosfera (ABADIE, 2002). Um esquema do processo é representado na Figura 5.6.

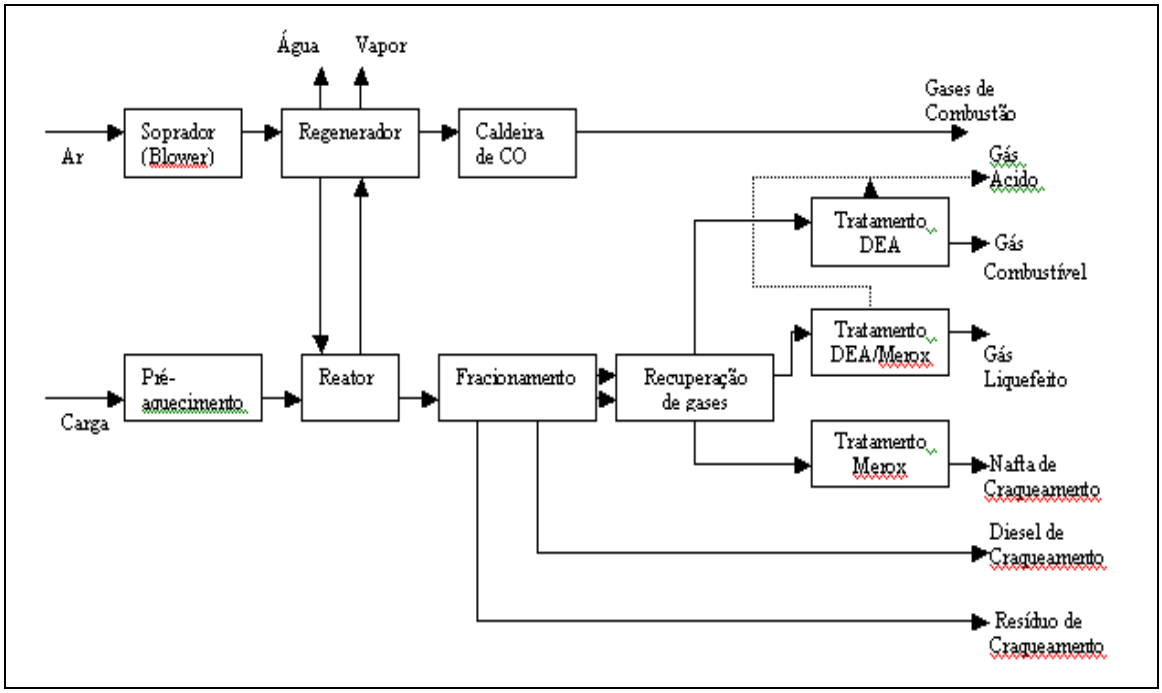


Figura 5.6 - Diagrama de blocos do craqueamento catalítico fluido.

Fonte: ABADIE, 2002.

Reações de Craqueamento Catalítico

As reações que ocorrem no craqueamento catalítico consistem na quebra de moléculas de hidrocarboneto com conseqüente formação de moléculas menores e núcleos aromáticos. A reação se inicia com a formação de um carbocátion ($R - C^{+}H_2$) que pode ser gerado tanto pela remoção de um íon hidreto (H^{-}) de uma parafina como pela adição de um próton (H^{+}) a uma olefina (EINSFELDT, 2005). Estes íons são formados por reações entre moléculas de hidrocarbonetos e sítios ácidos no catalisador (Figura 5.7).

$$R\text{-}CH_2 - CH = CH - R + H^{+} \rightleftharpoons R\text{-}CH_2 - CH^{+} - CH_2 - R$$

Figura 5.7 – Mecanismo de formação de um carbocátion.

A seguir ocorre a β-cisão do carbocátion, onde a ligação do carbono β (carbono que está ligado ao carbono positivamente carregado) é quebrada, formando uma olefina e um novo carbocátion. A β-cisão é a reação dominante no craqueamento. O carbocátion formado pela β-cisão pode sofrer sucessivas reações de craqueamento. A olefina também pode ser craqueada após ser transformada em um carbocátion por adição de hidrogênio. Assim, grandes moléculas de hidrocarbonetos podem ser craqueadas repetidamente produzindo hidrocarbonetos cada vez menores (Figura 5.8). Porém, a medida que as cadeias de hidrocarbonetos ficam menores, as taxas de craqueamento se tornam mais lentas, ou seja, enquanto as reações prosseguem, a taxa global é reduzida (EINSFELDT, 2005).

$$R\text{-}CH_2 - CH_2 \overset{2}{|} -CH_2 - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - CH_2 \overset{1}{|} - CH_3 \begin{cases} \overset{1}{\rightleftharpoons} & R\text{-}CH_2 - CH_2 - CH_2 - \overset{CH}{\overset{|}{C}} = CH_2 + {}^{+}CH_3 \\ \underset{2}{\rightleftharpoons} & R\text{-}CH_2 - CH_2^{+} + CH_2 = \underset{CH_3}{\underset{|}{C}} - CH_2 - CH_3 \end{cases}$$

Figura 5.8 – Reação de β-cisão

Carbocátions podem reagir com parafinas através de transferência de hidrogênio. Isto leva a que íons pequenos, menos reativos, transfiram sua carga para moléculas

maiores, mais reativas, propagando as reações de craqueamento. Os carbocátions também estão envolvidos na propagação de outras reações além das de craqueamento, incluindo a transferência de hidrogênio, isomerização e ciclização.

A transferência de hidrogênio é uma reação bimolecular que ocorre na superfície do catalisador. Exemplos de transferência de hidrogênio são: a reação entre uma parafina e um carbocátion anteriormente mencionada, e a reação entre uma olefina e uma cicloparafina. Nesta última, o hidrogênio é transferido da cicloparafina para a olefina. A olefina é, então, convertida a uma parafina e a cicloparafina se torna uma ciclo-olefina (Figura 5.9). A continuação desta transferência de hidrogênio pode levar uma ciclo-olefina a uma molécula aromática (EINSFELDT, 2005).

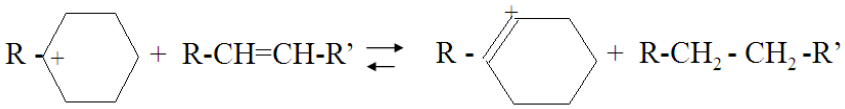


Figura 5.9 – Reação de transferência de hidrogênio.

Reações de isomerização ocorrem quando um carbocátion se rearranja a uma forma terciária e é, então, envolvido em uma transferência de hidrogênio com uma parafina. Os produtos são uma parafina monoramificada e um carbocátion (Figura 5.10). Como os carbocátions terciários são os mais estáveis, esta reação é bastante comum e responsável pelo grande número de parafinas monoramificadas encontradas nos produtos do craqueamento (EINSFELDT, 2005).

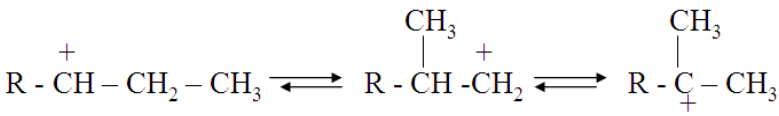


Figura 5.10 – Reação de isomerização

A reação de ciclização transforma uma cadeia aberta olefínica em uma cicloparafina, que pode posteriormente ser transformada em uma molécula aromática por transferência de hidrogênio (Figura 5.11). Fica claro, assim, que os produtos do craqueamento podem conter moléculas aromáticas mesmo que a carga do processo seja composta inteiramente de moléculas parafínicas (EINSFELDT, 2005).

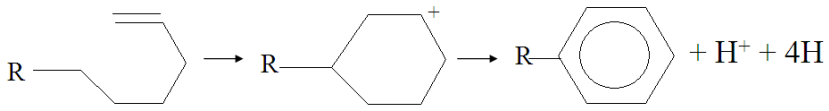


Figura 5.11 – Reação de ciclização

Anéis aromáticos não são afetados pelo craqueamento catalítico primário. Entretanto, cadeias laterais ligadas a uma molécula aromática podem ser craqueadas para produzir olefinas e alquilaromáticos de cadeia menor. Os anéis aromáticos também podem estar envolvidos em reações secundárias de polimerização, que geralmente levam à formação de estruturas aromáticas de múltiplos anéis que são o principal constituinte do coque catalítico.

5.2.3. Desidrogenação do Propano

Desde 1990, o processo de desidrogenação de propano tem crescido como fonte de fornecimento de propeno para as aplicações petroquímicas. Em 2005, existiam cerca de 8 plantas em operação produzindo aproximadamente 2,5% do fornecimento mundial para as empresas de segunda geração (HOUDEK *et al*, 2005).

O rendimento de propeno nesse processo é acima de 85% em massa. A quantidade de eteno produzida é tão pequena que não é viável a sua recuperação. O eteno, juntamente com os outros subprodutos da reação, é queimado para fornecimento de energia para o processo de desidrogenação. Essas unidades requerem um fornecimento constante de energia para as reações de desidrogenação, encarecendo o custo do processo (HOUDEK *et al*, 2005).

5.2.4. Processo de transformação de metanol em olefinas

A transformação do gás natural em olefinas é um processo que ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, ocorre a conversão do gás natural em metanol, cujo processo já é comercializado e utilizado por algumas indústrias. Na segunda etapa, ocorre a

transformação do metanol resultante em olefinas leves, cujo processo vem sendo recentemente introduzido no mercado.

A tecnologia MTO (*methanol to olefins*) teve início nos laboratórios da Mobil e sua base de aprimoramento foi o processo MTG (*methanol to gasoline*). A partir de um gás de síntese, oriundo da gaseificação dos hidrocarbonetos do gás natural, com composição de 2 mol de hidrogênio para 1 mol de monóxido de carbono, produz-se metanol em presença de vapor d'água, à pressão de 35 MPa e 400 ºC. No processo MTO, o metanol é convertido de forma controlada por uma zeólita composta por óxidos de silício, alumínio e fósforo. Este processo é responsável por converter o metanol seletivamente em olefinas leves, principalmente eteno e propeno (HOUDEK *et al*, 2005).

A reação de transformação do metanol se inicia pela sua desidratação e conseqüente formação de éter dimetílico (DME), sendo estabelecido um equilíbrio entre a mistura formada por metanol, DME e água. Esta mistura é, então, convertida em olefinas leves, que posteriormente poderão ser transformadas em hidrocarbonetos de alta massa molecular, conforme observado na Figura 5.12 (STÖCKER, 1999).

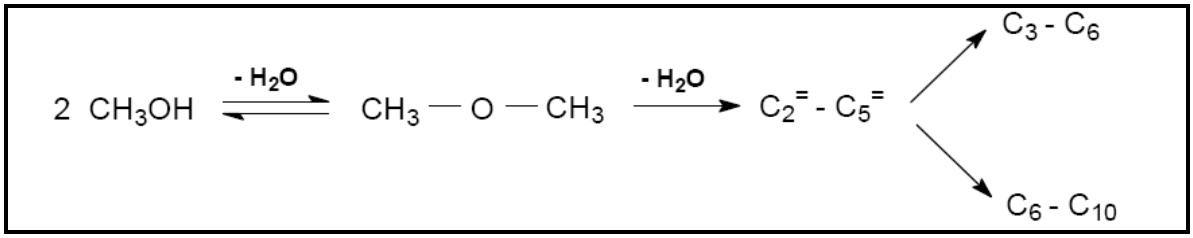


Figura 5.12 - Mecanismo de formação de hidrocarbonetos a partir de metanol.

Fonte: STÖCKER, 1999.

Os catalisadores que têm se mostrado mais eficientes na conversão de metanol em olefinas leves são as peneiras moleculares microporosas com poros médios ou pequenos, especialmente ZSM-5. No caso da ZSM-5, modificações pós-síntese que levem à redução na força ácida dos sítios e/ou à redução da dimensão efetiva dos canais são potencialmente interessantes no sentido de aumentar a seletividade a estes produtos. No que diz respeito ao efeito das condições reacionais, a literatura reporta que a seletividade da reação pode ser deslocada para aumentar a formação de olefinas leves através da

redução da pressão parcial do metanol, do aumento da temperatura e/ou da redução nos tempos de contato (DEHERTOG, 1991).

A empresa *Universal Oil Products* (UOP) aliou-se a *Norsk Hydro ASA* e desenvolveu o processo de conversão do metanol para olefinas, conhecido como UOP/HYDRO MTO. A planta é recomendada para regiões próximas aos campos produtores de gás, ou onde o acesso ao mesmo seja fácil, ou seja, com baixo custo de transporte (GEROSA, 2007).

Conforme a Tabela 5.11, este processo apresenta flexibilidade de ajuste na vazão entre a produção de eteno e propeno, a qual se ajusta de acordo com a demanda do mercado.

Tabela 5.11 - Versatilidade da produção de olefinas leves no processo UOP/HYDRO.

Produtos (razão em peso)	**Etileno Alta produção**	**Propileno Alta produção**
Etileno	0,57	0,43
Propileno	0,43	0,57
Buteno	0,19	0,28
C^3=/C^2=	0,77	1,33

Fonte: GEROSA, 2007.

Atualmente, há uma planta piloto localizada na Noruega, onde o processo de conversão de metanol em olefinas consegue atingir um fator de 99,8% e, é considerado como um processo estável. A razão que relaciona a quantidade de entrada do metanol e a saída de olefinas não foi divulgada pelo consórcio UOP/HYDRO (GEROSA, 2007).

5.2.5. Conversão de Olefinas

Tecnologias de conversão de olefinas produzem olefinas leves a partir de outras olefinas. Existem dois principais tipos possíveis de conversão de olefinas: Metátese e craqueamento de olefinas. O processo de metátese produz o propeno a partir da reação de

eteno com 2-buteno e os processos de craqueamento de olefina produzem eteno e propeno a partir de craqueamento de cargas olefínicas pesadas, na faixa de C_4 a C_8.

Os processos de conversão de olefinas são usualmente combinados ou integrados com outras tecnologias para promover elevado rendimento de olefinas leves com maximização principalmente de propeno.

O termo metátese vem do grego meta (mudança) e tithemi (espaço), referindo-se a mudança de posição dos grupos R ao redor do par de ligações duplas.

$$R1\text{-}C{=}C\text{-}R2 + R3\text{-}C{=}C\text{-}R4 \rightarrow R1\text{-}C{=}C\text{-}R3 + R2\text{-}C{=}C\text{-}R4$$

Esta tecnologia, licenciada pela Lummus/CBI com o nome de Olefins Conversion Technology – OCT, existe desde 1960, mas, recentemente, tem ganhado mais atenção devido a grande demanda por propeno. A reação clássica da metátese é entre eteno e 2-buteno, na presença de um catalisador, para formar duas moléculas de propeno, entretanto, a metátese pode ocorrer entre quaisquer duas olefinas ou dienos, desde que exista um par de duplas ligações (Equação 5.1).

$$\boxed{\text{eteno} + \text{2 - buteno} \rightarrow \text{propeno}}$$

Em geral, o processo de metátese pode ser econômico quando o propeno vale mais do que o eteno. A economia da metátese é extremamente sensitiva a razão propeno/eteno de preços. Se esta relação está em torno de 1, é pouco lucrativo e pode ser não econômico operar devido aos altos custos de produção. Aproximadamente 0,42 toneladas de eteno são consumidas por tonelada de propeno produzido. Este processo resulta numa diminuição da oferta de eteno, já que requer uma grande quantidade desta olefina para produzir propeno (HOUDEK *et al*, 2005).

A tecnologia de craqueamento de olefinas é uma alternativa para produzir propeno e eteno a partir de olefinas na faixa do C_4 a C_8, com altas razões entre propeno e eteno. O processo produz cerca de 0,2 toneladas de eteno e 0,8 toneladas de propeno para

cada tonelada de olefinas leves produzidas. A quantidade de co-produto e o rendimento de propeno dependem largamente da qualidade e composição das cargas utilizadas nesse processo (HOUDEK *et al*, 2005).

Este processo foi desenvolvido com o objetivo de aproveitar as correntes de sub-produtos contendo olefinas na faixa do C_4 ao C_8, provenientes dos processos *de Steam Cracking*, FCC e MTO, as quais são recicladas aos fornos de craqueamento, de modo a aumentar o rendimento em olefinas menores, de maior valor agregado.

5.3 Comparação entre as rotas de produção de petroquímicos

Importantes fatores devem ser considerados para seleção de uma rota para produção de propeno. A economia do processo é um importante fator na escolha da rota a ser utilizada, mas, cada alternativa oferece vantagens e desvantagens competitivas que devem ser levadas em conta de acordo com o cenário local. A análise dos fatores abaixo auxilia a determinar as melhores alternativas para um projeto específico:

- ✓ Disponibilidade, custo e flexibilidade de carga;
- ✓ Rendimento de propeno e disposição dos sub-produtos;
- ✓ Demanda do mercado
- ✓ Custo
- ✓ Integração Refino Petroquímica ou Integração Gás/Petroquímico

A matéria-prima é um dos mais importantes aspectos a ser considerado na escolha de uma rota para produção de petroquímicos. É necessário que tenha disponibilidade do insumo no mercado local e preço competitivo, de modo que a rota escolhida não sofra influência significativa com oscilações de oferta e preço da matéria-prima em questão. Outro aspecto importante é a flexibilidade do processo a ser escolhido, de modo que este tenha possibilidade de operar com outros tipos de carga, quando o mercado, porventura, não possa fornecer o principal insumo.

A Figura 5.13 mostra as possíveis rotas de produção de propeno, partindo de dois tipos de matérias-primas distintas: o gás natural e o petróleo, e as possibilidades de como

essas rotas podem se combinar umas com as outras, de modo a aumentar o rendimento no produto desejado.

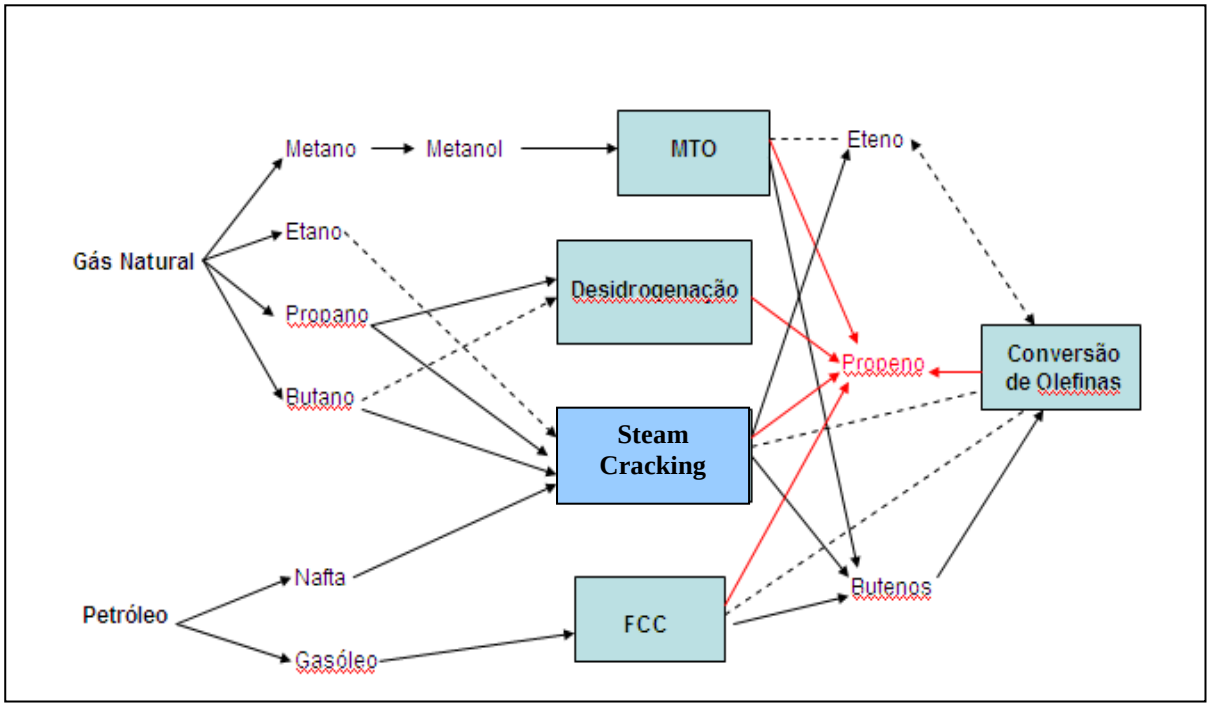


Figura 5.13 - Rotas para a produção comercial de propeno.

Fonte: HOUDEK *et al*, 2005.

A Figura 5.14 mostra a geração de subprodutos de cada uma das rotas apresentadas. É importante avaliar se o subproduto gerado é de interesse comercial, e se possui espaço para sua colocação no mercado, podendo representar um ganho a mais para o produtor. Outro aspecto importante é a seletividade do produto de interesse em relação aos subprodutos, de modo que haja maior produção do produto desejado do que dos outros subprodutos.

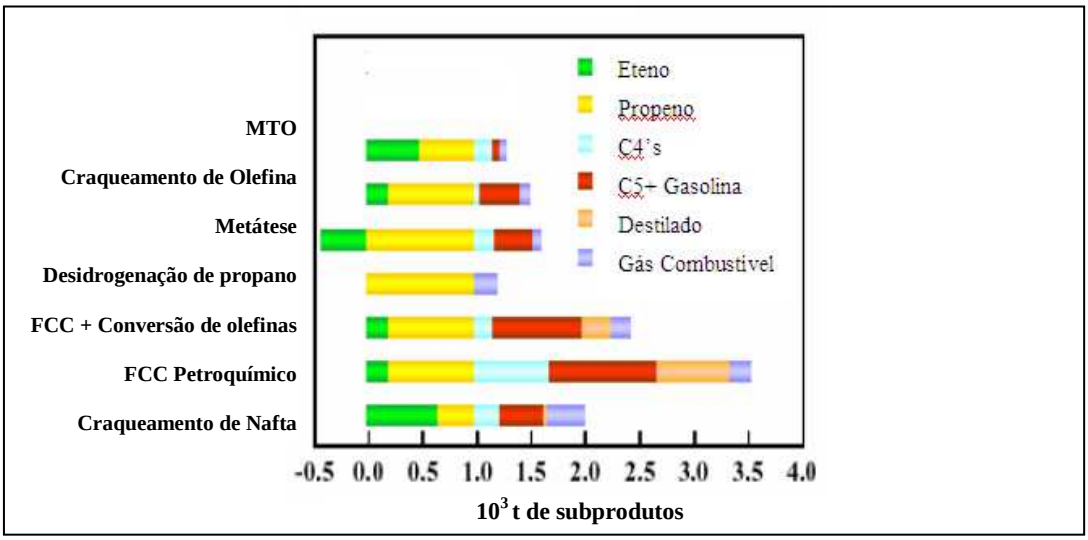


Figura 5.14 - Geração de subprodutos.

Fonte: HOUDEK *et al*, 2005.

A Figura 5.15 faz uma comparação entre os custos de investimento de cada uma das rotas em questão. O processo de *Steam Cracking* é o que apresenta maior custo de investimento, seguido do processo de MTO. O *Steam Cracking*, por trabalhar com fornos em altas temperaturas, necessita de materiais especiais e alta demanda energética, elevando o custo do processo. Já as unidades de recuperação de propeno nas refinarias é uma das alternativas que apresenta menor custo de investimento.

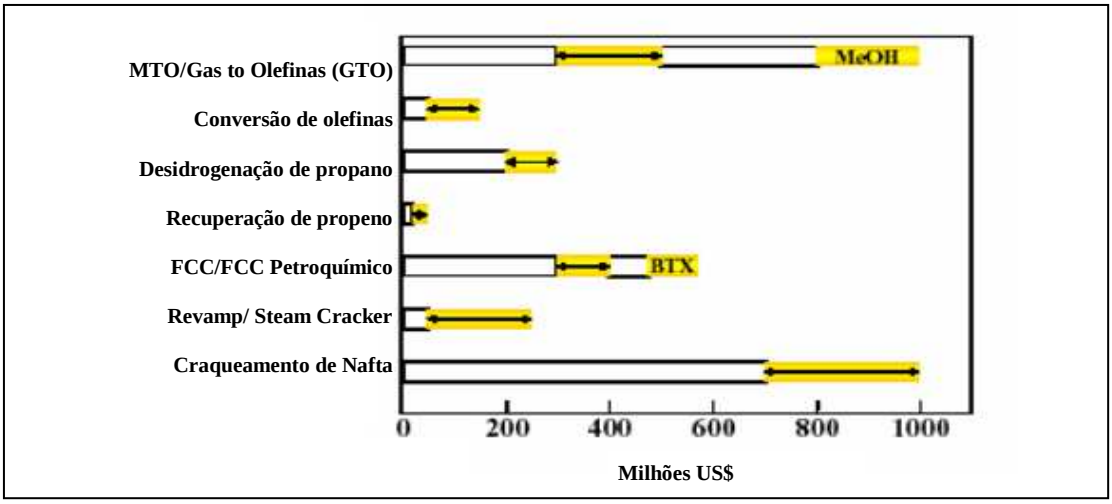


Figura 5.15 - Custo de investimento.

Fonte: HOUDEK *et al*, 2005.

6. A INTEGRAÇÃO REFINO PETROQUÍMICA

Este capítulo aborda a importância da integração refino-petroquímica no Brasil, destacando as principais inovações tecnológicas desenvolvidas para a integração das atividades de refino com a produção de petroquímicos. Neste capítulo ainda discutem-se os desafios encontrados para a implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil e a futura influência dessa refinaria no mercado de derivados de petróleo e de petroquímicos.

6.1 A Integração Refino Petroquímica Hoje

A integração entre as atividades de refino e a indústria petroquímica é uma alternativa que vem contribuindo para o atendimento do crescente mercado de petroquímicos e permitindo a expansão do setor.

A integração refino-petroquímica, além de maximizar o valor agregado dos derivados de petróleo, induz novos investimentos para aumento da disponibilidade de matérias-primas alternativas para a indústria petroquímica. Grandes empresas de petróleo e gás, privadas ou estatais, possuem posição relevante na petroquímica e continuamente buscam sua expansão com estratégias diferenciadas, confirmando a forte tendência das grandes empresas de petróleo integrarem suas atividades petroquímicas com o refino.

Os ganhos e as sinergias, que tornam atraente a integração dos ativos de gás e refino com o setor petroquímico nas grandes empresas, incluem a diversificação em produtos de maior valor agregado; o acesso à matéria-prima mais barata; o desenvolvimento de uma posição de liderança em custos de certos produtos através de alavancagem de sinergias; competitividade através de escala de produção, redução de custos e verticalização, e, flexibilidade no uso de correntes de refino como matérias-primas.

A maioria das empresas de petróleo que possuem as atividades petroquímicas e de refino integradas, normalmente avançam somente até a segunda geração. Na Tabela 6.1 estão relacionadas algumas das maiores empresas petroquímicas e de petróleo do mundo e suas respectivas posições frente à integração refino petroquímica.

Tabela 6.1. Empresas petroquímicas e de petróleo frente a integração refino petroquímica.

Empresas químicas tradicionais não integradas	Empresas integradas com o refino e petroquímica	Empresas que buscam maior integração refino petroquímica
Dow (EUA)	ExxonMobil (EUA)	Petrobras (Brasil)
Braskem (Brasil)	BP (Inglaterra)	Pemex (México)
Quattor (Brasil)	Total (França)	PDVSA (Venezuela)
Bayer (Alemanha)	Shell (Holanda/Inglaterra)	
BASF (Alemanha)	SINOPEC (China)	
DuPont	CNPC (China)	
	CNOOC (China)	
	Petronas (Malásia)	
	SABIC (Arábia Saudita)	

Fonte: Elaboração própria.

Analisando-se o caso brasileiro, tal integração mostra-se uma opção viável e competitiva para suprir o crescente mercado nacional de petroquímicos, especialmente em virtude do aumento da oferta de petróleo pesado. A Petrobras faz parte do grupo das empresas que buscam maior integração da indústria petroquímica com o refino, investindo em projetos que integrem as sinergias existentes nessas atividades.

6.2 Tecnologias para a Integração Refino Petroquímica

O desenvolvimento de novas tecnologias que permitam a produção de petroquímicos básicos a partir do petróleo como matéria-prima é fundamental para a implantação dos novos projetos de integração refino-petroquímica, representando um dos principais desafios enfrentados pelas empresas de petróleo que procuram essa integração.

A tendência é que as plantas petroquímicas se adaptem para atender a crescente demanda de olefinas leves, empregando, preferencialmente, as rotas catalíticas desenvolvidas a partir da tecnologia de craqueamento catalítico fluido e que processem matérias-primas mais pesadas que a nafta. Atualmente, a maior parte dos projetos de integração refino/petroquímica baseiam-se no investimento em novas unidades de

reforma catalítica nas refinarias para a produção de aromáticos, no aproveitamento de correntes de refinarias como matéria-prima para a produção de olefinas em plantas petroquímicas e na otimização das unidades básicas de craqueamento térmico, catalítico e reforma, visando a maximização do uso das correntes de hidrocarbonetos

Algumas das alterações nos perfis de processo e produção das refinarias constituem oportunidades para a integração entre o refino e a petroquímica. Por exemplo, as unidades de Hidrocraqueamento aumentam a quantidade de matérias-primas que uma refinaria pode destinar para a produção de olefinas em um forno de pirólise (VON VELSEN *et al*, 2003). Outro exemplo é o desenvolvimento da tecnologia do FCC petroquímico, que maximiza a produção de olefinas, principalmente C_3 e C_2 (LI-ZAI-TING *et al*, 2002; PIMENTA e PINHO, 2004).

A utilização de novas tecnologias de processo vem contribuir com o aumento da disponibilidade de matérias-primas nas refinarias para a produção de petroquímicos. Os hidrotratamentos e hidrocraqueamentos, que estão sendo implantados nas refinarias para atender às especificações dos combustíveis, geram produtos que podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de petroquímicos em fornos de pirólise. Von Velsen et al (2003) sugerem a utilização de fornos de pirólise como unidades de refinaria, como forma de aproveitar as sinergias geradas pela especificação mais restrita de combustíveis.

Dentre as inovações tecnológicas de processo na produção de petroquímicos, destaca-se o desenvolvimento de fornos de pirólise com maior capacidade e para cargas pesadas, que aumentam a flexibilidade no suprimento de matérias-primas e são mais eficientes, consumindo menos energia (JOHNSON *et al*, 2002). Além disso, estão sendo desenvolvidas novas tecnologias de refino específicas para maximizar a produção de propeno derivadas das unidades de FCC convencionais. Nesse sentido, a utilização de catalisadores ZSM-5 é uma tendência.

Para aumento na produção de olefinas leves nas refinarias da Petrobras são necessárias adaptações nas unidades de FCC, principalmente na seção de recuperação de gases das unidades existentes. Alterações no projeto do FCC e na seção de fracionamento podem também tornar-se indispensáveis, caso o patamar de olefinas leves a ser produzido seja muito alto. Os objetivos de produção e o mercado a ser atendido por cada refinaria

devem ser levados em consideração para definição de qualquer modificação no projeto do FCC, pois o aumento da produção de petroquímicos ocasiona obrigatoriamente uma diminuição da produção de gasolina e/ou alguns outros casos na diminuição da produção de destilados médios pelo FCC. Existem várias estratégias possíveis para maximização de insumos petroquímicos. Por exemplo, caso haja excedente no volume de gasolina produzido em uma determinada refinaria, torna-se interessante reprocessar no próprio FCC a nafta craqueada. A REFAP realizou diversas adaptações objetivando a maximização de propeno, que incluem reciclo de nafta craqueada para a unidade de FCC de Resíduo (RFCC), além da formulação de um catalisador específico para a maximização de propeno. A RPBC e a RECAP utilizam freqüentemente o reciclo de nafta craqueada para maximização de propeno e GLP. A RLAM está adaptando os seus equipamentos para utilizar reciclo de nafta visando elevar a oferta de propeno grau polímero.

Outras opções mais drásticas que envolvem aumento na severidade operacional do FCC e alteração no seu projeto, tornando-o mais próximo de um FCC voltado para a produção de petroquímicos, exige um volume de investimentos ainda mais elevado. Segundo Fu et al (1998), já existem algumas unidades de FCC no mundo, principalmente na Ásia, que atuam de forma totalmente integrada com a indústria petroquímica. Nestes casos, os FCCs não operam maximizando gasolina, mas sim propeno.

Assim, a decisão de investir nas refinarias para aumento de produção de petroquímicos dependerá de uma cuidadosa avaliação técnico-econômica de cada empreendimento, que levará em consideração os objetivos de cada refinaria e o atendimento do mercado de petroquímicos.

6.3 FCC Petroquímico

6.3.1 Apresentação

O processo de FCC foi originalmente desenvolvido para a produção de gasolina, mas a flexibilidade intrínseca do FCC permite que ele seja adaptado para diferentes

objetivos de produção, como por exemplo, a maximização de olefinas leves para a indústria petroquímica.

As unidades de FCC direcionadas para produção de petroquímicos básicos são comumente conhecidas como FCC petroquímico, cuja configuração é essencialmente a de um FCC convencional, porém com condições operacionais mais severas e um sistema catalítico especial. O aumento da temperatura reacional leva ao craqueamento das frações pesadas e médias, produzindo compostos leves da faixa do GLP e/ou do gás combustível, o que, associado ao uso de baixa pressão e de catalisadores adequados, maximizam o rendimento das olefinas leves, principalmente eteno e propeno (PINHO et al, 2005).

6.3.2 A carga

A carga enviada a uma unidade de FCC petroquímico constitui-se uma das mais relevantes variáveis deste processo. Suas características influenciarão decisivamente na conversão, e em conseqüência, na qualidade e quantidade dos produtos obtidos pela quebra de moléculas.

A qualidade da carga é determinada pelos vários tipos e quantidades de hidrocarbonetos que a constitui, bem como pelas impurezas presentes na mesma. A composição da carga, por sua vez, é influenciada diretamente pelas características do petróleo original e do processo de refinação que a gerou.

A carga para *cracking* pode ser constituída de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos nas suas diversas formas e arranjos, além de outros compostos, de caráter orgânico ou não, como as impurezas. Dentro desse grupo, encontram-se compostos orgânicos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, juntamente com pequenas quantidades de metais pesados (níquel, cobre, ferro e vanádio) e alcalinos (sódio, potássio e cálcio) (ABADIE, 2003).

Em relação à procedência da carga, ela pode ser oriunda de vários processos de refino, dentre os quais a destilação atmosférica, a destilação à vácuo, os processos de degradação térmica (craqueamento térmico brando, coqueamento retardado, viscorredução e pirólise), e processos de hidrocraqueamento e hidrotratamento. Quanto à

forma de produção, as cargas podem ser destiladas (gasóleos) ou residuais (resíduo atmosférico ou de vácuo).

As taxas de craqueamento dos hidrocarbonetos dependem da classe e do tamanho das moléculas. As taxas relativas para as quatro classes de hidrocarbonetos encontradas nas frações de petróleo, são as seguintes, em ordem decrescente de velocidade reacional.

1. Olefinas
2. Naftênicos e isoparafinas
3. Parafinas
4. Aromáticos

Dentro dos três primeiros grupos, quanto mais alta a massa molecular, mais fácil é o craqueamento, uma vez que são constituídos por estruturas saturadas. A taxa de craqueamento dos hidrocarbonetos não costuma ser um fator limitante à conversão, que pode ser favorecida usando-se catalisadores de alta atividade ou alterando-se as condições operacionais, de modo a trabalhar-se com maior severidade. O fator limitante normalmente é a formação de coque no catalisador, que por sua vez depende do tipo de carga. Por exemplo, cargas aromáticas produzem grande quantidade de coque que rapidamente deposita-se e bloqueia os centros ativos do catalisador. Além disso, os anéis aromáticos são muito estáveis, não se craqueando nem mesmo quando submetidos à altas temperaturas e longo tempo de contato com o catalisador (ABADIE, 2003).

Olefinas

As olefinas não ocorrem naturalmente na maioria dos petróleos, e em conseqüência não aparecem também em cargas obtidas através de processos físicos, como são a destilação atmosférica, destilação à vácuo e a desasfaltação. Entretanto, cargas provenientes de processos de degradação térmica, tais como coqueamento retardado e viscorredução, contêm uma quantidade substancial de olefinas.

A degradação catalítica de olefinas é feita rapidamente, produzindo normalmente grandes quantidades de propeno, butenos e butanos. Podem ocorrer também polimerizações e ciclizações de olefinas, resultando em razoável produção de coque e

produtos pesados. Convém ressaltar que os catalisadores, mesmo os de mais altas atividades, não conseguem romper a dupla ligação carbono-carbono característica das olefinas. O ataque e a quebra da molécula ocorre sempre numa ligação simples próxima à insaturação (ABADIE, 2003).

Naftênicos

Considera-se que cerca de 80% dos naftênicos são transformados em produtos e o restante em coque. Os produtos resultantes do craqueamento desse tipo de hidrocarboneto são misturas de olefinas, parafinas ramificadas e aromáticos. Obtêm-se elevados rendimentos de gasolina de alta octanagem, com pontos de ebulição superiores aos obtidos de cargas parafínicas. A grande quantidade de aromáticos formados deve-se principalmente às reações de desidrogenação, condensação e transferência de hidrogênio dos anéis naftênicos. Caso hajam ramificações ligadas ao anel, estas serão preferencialmente atacadas antes dos ciclos (ABADIE, 2003).

Parafinas

As parafinas são transformadas quase que totalmente em produtos, gerando muito pouco coque. Os produtos principais que se obtém do craqueamento de n-parafinas são propeno, butenos, butanos e gasolina leve. Esta última se compõe principalmente de hidrocarbonetos de cinco a oito átomos de carbono. A acidez do catalisador conduz a formação de grande quantidade de hidrocarbonetos ramificados, por meio das reações de isomerização. A degradação das n-parafinas decorre com extrema facilidade e alta velocidade, ocorrendo preferencialmente a ruptura das ligações carbono-carbono mais internas na molécula, de forma diversa do craqueamento térmico (ABADIE, 2003).

Parafinas ramificadas

Comportam-se de forma semelhante às n-parafinas, entretanto, a cisão de ligações de carbonos terciários e quaternários são pouco viáveis, devido à alta estabilidade destas ligações. Como a diferença entre calores de formação de íons primários, secundários e terciários são bastante elevadas, sendo os últimos os que menos requerem energia, há uma maior tendência à produção de íons terciários, em detrimento dos secundários e primários. Isto explica a ocorrência em maior escala de compostos com 3 e 4 átomos de carbono, e de estruturas ramificadas, superando em muito a formação de metano, etano e eteno (ABADIE, 2003).

Aromáticos

Os aromáticos são extremamente difíceis de sofrer craqueamento em seu anel. A degradação principal ocorre pela ruptura das cadeias laterais, permanecendo intacto o núcleo benzênico. O craqueamento secundário das cadeias laterais gera produtos semelhantes aqueles obtidos a partir de parafinas e olefinas. Estruturas aromáticas polinucleadas não sofrem craqueamento, entretanto, nas condições reacionais, podem sofrer desidrogenação, convertendo-se quase que totalmente em coque. A desidrogenação e a conseqüente formação de coque é muito acentuada pela presença de metais pesados na superfície do catalisador (ABADIE, 2003).

Os rendimentos globais obtidos a partir do craqueamento de cargas aromáticas são: algum gás (C_1 a C_4), pouquíssima gasolina, grande quantidade de óleo de reciclo (LCO e Decantado) e elevada formação de coque.

A maximização dos rendimentos de olefinas leves exige que o processo de FCC seja levado a condições extremas em função do aumento da entalpia de reação com a redução da massa molecular dos produtos. No projeto de unidades de FCC dedicadas a produção de matérias-primas petroquímicas, soluções específicas devem ser implementadas para garantir altas temperaturas e circulações de catalisador. Adicionalmente, no caso de cargas leves, a maior demanda de energia do FCC petroquímico nem sempre consegue ser atendida exclusivamente pelo rendimento de coque, exigindo a utilização de óleo de tocha ou alguma outra fonte externa de energia.

6.3.2.1 Caracterização das cargas

A carga para craqueamento deve obedecer a alguns requisitos mínimos de modo a atingir os objetivos esperados na operação da unidade. Sua qualidade é de suma importância tanto no nível de conversão esperado, quanto na qualidade dos produtos obtidos.

Até alguns anos atrás, a carga por excelência para craqueamento era uma mistura de gasóleos leves e pesados, obtidos no fracionamento a vácuo. Nos últimos anos, entretanto, a tendência mundial é processar cargas cada vez mais pesadas, compatíveis com a operação da unidade. Assim, processa-se hoje cargas de gasóleos com ponderáveis

adição de resíduo, assim como cargas constituídas de resíduos atmosféricos puros (ABADIE, 2003).

Desse modo, o craqueamento de cargas residuais, torna-se vantajoso, tanto para a Petrobras, quanto para o Brasil, uma vez que, através desse procedimento, ao mesmo tempo em que as necessidades do mercado de derivados são atendidas, o petróleo nacional passa a ser processado nas refinarias brasileiras.

A principal razão da busca do craqueamento de cargas residuais prende-se principalmente a fatores econômicos. Devido ao baixo preço do óleo combustível no mercado mundial, quando comparado aos cortes leves e médios, torna extremamente atrativo seu craqueamento.

De modo a possibilitar o craqueamento de cargas cada vez mais pesadas, as unidades de FCC estão numa fase de transição, onde várias modificações estão sendo realizadas, alterando-se desde o tipo de catalisador utilizado, até as condições operacionais.

Algumas propriedades da carga podem exercer maior influência no processo, afetando diretamente a qualidade e a quantidade dos produtos gerados. A faixa de destilação usualmente empregada varia de 340ºC a 570ºC para o processo de FCC convencional; o limite inferior situa-se em torno de 320ºC. Os compostos presentes na carga de ponto de ebulição menor que este valor, são refratários ao craqueamento, obrigando para a sua decomposição, condições mais severas. Por outro lado, frações muito pesadas não craqueam bem, produzindo tão somente coque e gás combustível. Cargas com ponto de ebulição maior apresentam maiores rendimentos de olefinas leves para um conteúdo de hidrogênio similar (ABADIE, 2003).

O resíduo de carbono é uma propriedade que está relacionada com a formação do coque, embora o rendimento deste produto seja função de outros parâmetros. O resíduo de carbono deve ser baixo, para minimizar-se a formação de coque. De um modo geral o resíduo de carbono deve ser menor que 1,5% em peso (ABADIE, 2003).

O fator de caracterização[9] (KUOP) é a propriedade que determina a intensidade das condições de craqueamento. Quanto mais parafínica for a carga, mais fácil ela será craqueada. Assim, quanto maior for o fator de caracterização, menos severas serão as condições de craqueamento. Para o processo de FCC Petroquímico o K_{UOP} da carga não deve ser menor que 11,5, uma vez que os anéis aromáticos não são rompidos pelo catalisador (ABADIE, 2003).

6.3.3 O Catalisador

O catalisador do processo de FCC convencional é um sistema complexo, em que o componente ativo é tipicamente a zeólita Y (ácida) associada a um óxido inorgânico como a alumina ou a sílica alumina (matriz), um ligante e um aditivo. A matriz ativa possui poros grandes e é responsável pelo pré-craqueamento das moléculas maiores presentes nas frações mais pesadas, facilitando o acesso de moléculas menores às zeólitas e fornecendo ao catalisador uma tolerância aos metais (venenos). Por ter ação catalítica, sua incorporação ao catalisador promove também o aumento na formação de coque. O ligante pode ser a alumina, sílica-alumina, ou caulim, e é usado principalmente para fornecer resistência mecânica e densidade adequada ao catalisador de FCC, sem interferir nas reações de craqueamento. Os aditivos são normalmente utilizados para melhorar o desempenho do catalisador de FCC, com objetivos específicos e pré-determinados (ROSSINE, 2003).

A zeólita Y começou a ser introduzida no craqueamento catalítico a partir de 1960 com o intuito de aumentar o rendimento de gasolina, já que promove com facilidade reações bimoleculares de transferência de hidrogênio, gerando a maior parte das parafinas da faixa da gasolina, conseqüentemente aumentando o rendimento desta fração (BUCHANAN, 2000; DEGNAN *et al.*, 2000).

Olefinas leves são produzidas nas unidades de FCC, principalmente, a partir das reações primárias (beta-cisão) ao longo das cadeias parafínicas. Atualmente, as unidades de FCC direcionadas para maximização de olefinas leves utilizam sistemas catalíticos que

[9] Este índice é definido por: KUOP = (TB / d)^ $^{1/3}$ de TB é o ponto de ebulição médio molar em graus Rankine (°F + 460) e d é a densidade 60/60ºF (SZKLO, 2005).

minimizam as reações de transferência de hidrogênio, de modo a evitar as reações de hidrogenação das olefinas, garantindo assim um alto rendimento em eteno e propeno.

A maximização de olefinas leves no processo de FCC exige a utilização de aditivos à base de zeólitas ZSM-5. Desenvolvido originalmente pela Mobil, visando o aumento da octanagem da gasolina, este tipo de aditivo é hoje usado em unidades de FCC em todo o mundo para aumento da produção de olefinas leves. O ZSM-5 pertence a uma família de zeólitas designadas com as siglas de sua inventora ZSM (Zeolite Socony Mobil), também conhecida como pentasil e se caracteriza por apresentar uma alta relação silício/alumínio (SAR >20) e pequena abertura dos poros (5,5 A), possuindo menor tamanho de poro que a zeólita "USY", ingrediente fundamental do catalisador convencional do FCC. Foi sintetizada pela primeira vez em 1965 por Landolt e Argauer da *Mobil Oil Corporation*, desde então essa zeólita vem ganhando cada vez mais importância em diversas reações industriais, principalmente por possuir estrutura específica, com baixo teor de alumínio, e propriedades especiais de seletividade de forma (DEGNAN *et al*., 2000; TYNJÄLÄ & PAKKANEN, 1996; WU *et al*., 2005).

Este tipo especial de zeólita também tem a propriedade de aumentar a octanagem da gasolina devido a sua baixa densidade de sítios ácidos e sua seletividade de forma, permitindo o craqueamento de componentes da gasolina com cadeias lineares e mono-metil ramificadas, transformando-os em produtos mais leves, o que resulta no enriquecimento da gasolina em parafinas ramificadas, olefinas leves e aromáticos, componentes de alta octanagem. Porém, este aumento de octanagem também provoca a perda do rendimento total de gasolina, compensada pela formação de eteno, propeno e butenos no GLP. Além disto, o ZSM-5 favorece a isomerização dos produtos de craqueamento de baixa ramificação para alta ramificação.

Os poros da zeólita ZSM-5 consistem de anéis de dez átomos de oxigênio, formando uma estrutura denominada de *Mobil Five* (MFI). Sua estrutura porosa é tridimensional sendo formada por dois tipos distintos de poros: canais retos com dimensões de 0,53 nm x 0,56 nm interligados por canais sinuosos de 0,51 nm x 0,55 nm (den HOLLANDER *et. al*., 2002; WU *et al*., 2005). Devido às dimensões dos poros da zeólita ZSM-5, foi observado que somente os hidrocarbonetos lineares e mono ramificados são capazes de penetrar facilmente na sua estrutura. Como a estrutura das

zeólitas não é completamente rígida, a molécula de naftaleno, por exemplo (0,74 nm x 0,58 nm), consegue se difundir nos poros da ZSM-5. Além disso foi observado que a ZSM-5 é mais efetiva em cadeias de hidrocarbonetos pequenas, já que as cadeias grandes são de difícil acesso aos canais da zeólita. Já no caso da zeólita Y, moléculas com dois ou mais anéis naftênicos ou aromáticos, conseguem entrar nos poros da estrutura, porém com menor acessibilidade em relação às moléculas mono cíclicas (den HOLLANDER *et al*., 2002).

Como as dimensões dos poros da zeólita Y são muito maiores que as da ZSM-5, a zeólita Y permite o acesso de uma maior quantidade de moléculas da faixa da gasolina, e a ocorrência de reações via mecanismos bimoleculares. Como resultado, desse mecanismo de craqueamento bimolecular, ocorre a geração de produtos de tamanhos moleculares bem maiores do que com a zeólita ZSM-5 (den HOLLANDER *et al.*, 2002).

A conversão dos hidrocarbonetos pelas zeólitas é catalisada mais especificamente pelos seus sítios ácidos de Brönsted[10]. A caracterização da acidez das zeólitas fornece uma boa maneira de estimar a atividade catalítica para as reações com hidrocarbonetos (BORGES *et al*., 2005).

A força ácida de uma zeólita depende de uma série de fatores estruturais e de sua composição. Alterar a força ácida representa favorecer ou desfavorecer determinadas reações químicas. Portanto, o ajuste da força ácida dos sítios é fundamental para controlar a seletividade da reação (MOURA, 2001). Um número menor de sítios ácidos significa uma redução na taxa da velocidade das reações de transferência de hidrogênio, favorecendo as reações monomoleculares (cisão beta e isomerização), aumentando o rendimento de olefinas leves e da octanagem da gasolina, reduzindo, no entanto, o rendimento de gasolina, de GLP e de coque (DUPAIN, 2006; ROSSINE, 2003).

O tamanho da cela unitária (TCU) da zeólita também é associado à relação SiO_2/Al_2O_3. Zeólitas com baixo TCU possuem alta relação SiO_2/Al_2O_3, e, como conseqüência, possuem uma baixa densidade de sítios ácidos, aumentando a probabilidade dos sítios ácidos ficarem mais isolados. Quando os sítios ácidos ficam mais

[10] Sítios de Bronsted: são os grupamentos hidroxílicos oriundos do processo de hidratação do catalisador, e que atuam doando um próton (H^+) para uma olefina. Sítios de Lewis: são sítios de coordenação, ou seja, recebe um par de elétrons de grupamentos do tipo hidreto (H^-) ou metileto (CH_3^-). Os átomos de alumínio são os responsáveis pelos sítios de coordenação (Lewis) no catalisador.

isolados, as reações de transferência de hidrogênio se tornam mais difíceis e as reações de craqueamento vão ser as preferenciais, gerando mais olefinas na nafta e mais gás (DUPAIN, 2006; PINE, 1984).

A zeólita com alta relação SiO_2/Al_2O_3, possui baixa densidade de sítios ácidos (tanto de Brönsted como de Lewis), reduzindo a taxa de velocidade de reações de transferência de hidrogênio e de craqueamento de olefinas na gasolina, resultando em mais isoparafinas e menos aromáticos na gasolina. Já a zeólita com baixa relação SiO_2/Al_2O_3 gera uma quantidade muito maior de aromáticos, e menos olefinas na gasolina, pois vão prevalecer, nesse caso, as reações de transferência de hidrogênio em detrimento das reações de craqueamento (cisão beta e isomerização) (LIU *et al*., 2004).

O efeito principal do aditivo ZSM-5 é no craqueamento de olefinas presentes na faixa da gasolina (olefinas com mais de 6 átomos de carbono), através do mecanismo monomolecular (cisão beta), gerando como principal produto o GLP, rico em propeno (den HOLLANDER *et.al.*, 2002).

A zeólita USY, utilizada sem a presença do aditivo ZSM-5, produz bastante olefinas na faixa do GLP, como também quantidades significativas de propano e isobutano, confirmando que ocorrem reações de transferência de hidrogênio com as olefinas. Com a zeólita ZSM-5, sem a presença do catalisador base de FCC (USY), o rendimento de olefinas, especialmente de propeno é maior do que com a zeólita USY, e gera pouca quantidade de parafinas na faixa do GLP (den HOLLANDER *et. al.*, 2002).

Já com a zeólita ZSM-5 como aditivo do catalisador base de FCC, não ocorre a produção significativa de parafinas na faixa da gasolina, visto que a ZSM-5 além de craquear parafinas lineares e mono-ramificadas da faixa da gasolina, também craqueia as olefinas lineares e mono-ramificadas, de mais alta massa molecular (da faixa da gasolina), não havendo disponibilidade dessas moléculas, para que a zeólita USY forme as n-parafinas (Figura 6.1) (den HOLLANDER *et. al.*, 2002).

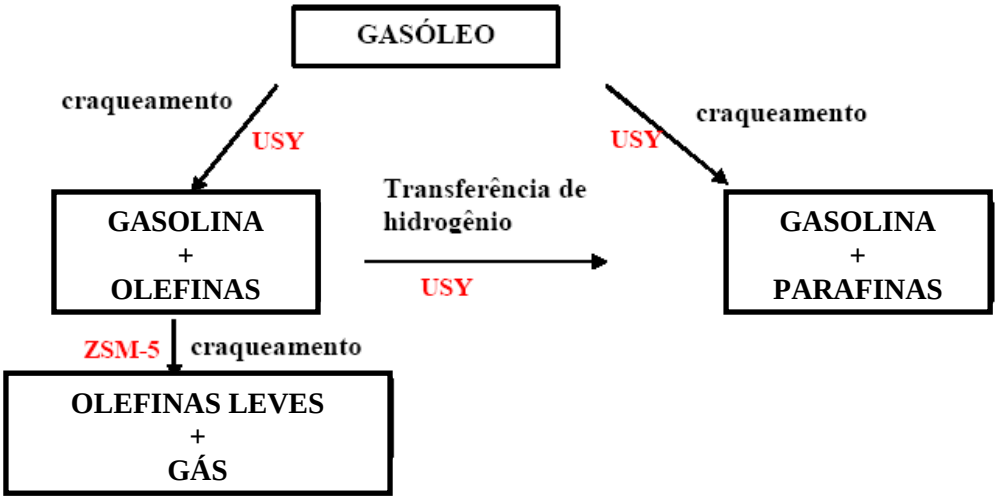


Figura 6.1 - Reações predominantes durante o craqueamento de uma carga convencional de FCC, com as zeólitas USY e ZSM-5.

Fonte: BUCHANAN, 2000.

Como conseqüência, os rendimentos de olefinas, especialmente de propeno, são maiores com a zeólita ZSM-5 como aditivo do catalisador base de FCC, do que com o catalisador base utilizado sem a ZSM-5. Além disso, como a ZSM-5 craqueia seletivamente os hidrocarbonetos lineares, produz o aumento da octanagem da gasolina. (BUCHANAN, 2000; den HOLLANDER *et. al*., 2002; DUPAIN, 2006).

6.3.3.1 A utilização da ZSM-5 nas refinarias brasileiras

A Petrobras através do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) e da Fábrica Carioca de Catalisadores, detém a tecnologia completa de fabricação do aditivo a base de ZSM-5, inclusive com uma rota própria de preparo da zeólita, que até meados do ano de 2002 era totalmente importada. Desde os anos 80, estudos têm sido realizados sobre a viabilidade técnica e econômica da utilização de aditivos à base de ZSM-5 nas unidades de FCC da Petrobras. Na década de 1980, as avaliações econômicas mostravam que os ganhos com octanagem e propeno eram significativos. Porém, a conversão de nafta craqueada em GLP não era tão atrativa, levando-se em conta a estrutura de preços vigentes na época.

Quanto à forma de utilização no FCC, a ZSM-5 pode ser usada como um ingrediente do catalisador principal, incorporado em uma única partícula. Porém, sob esta forma, a sua efetividade é reduzida a aproximadamente 50% do que se pode obter quando se apresenta sob a forma de aditivo. O seu uso sob a forma de uma partícula separada, além da maior efetividade, possibilita um maior flexibilidade ao refinador, que pode iniciar ou interromper a adição do aditivo em função de suas necessidades (PINHO et al, 2005).

O CENPES atuou no desenvolvimento do sistema catalítico do FCC petroquímico da refinaria petroquímica do Rio de Janeiro, fortemente baseado na zeólita ZSM-5. Visando atender o inovador processo de FCC destinado a maximização de olefinas leves, a Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC S.A) desenvolveu uma linha de catalisadores, conhecida comercialmente como XTREME, que permite atingir elevados rendimentos de olefinas C_2, C_3 e C_4, sem o conhecido efeito de diluição que sistemas convencionais mostram a partir de um certo teor de aditivo a base de ZSM-5.

6.3.4 Condições Operacionais e Perfil de Rendimentos

A maximização dos rendimentos de olefinas leves (eteno e propeno) exige que o processo de FCC seja levado a condições extremas em função do aumento da entalpia de reação com a redução da massa molecular dos produtos. No projeto de unidades de FCC dedicadas a produção de matérias-primas petroquímicas, soluções específicas devem ser implementadas, por exemplo, para garantir as altas temperaturas e circulações de catalisador.

As unidades convencionais de FCC operam com temperaturas de reação entre 490 e 550°C, conforme Figura 6.2. O aumento da temperatura de reação leva a um aumento significativo no rendimento de coque, de gás combustível e do GLP. Já as condições operacionais do FCC Petroquímico são muito mais severas que as de um FCC convencional. A partir de 550°C, a produção de gás e GLP produzidos aumentam substancialmente por craqueamento da nafta formada. Em aproximadamente 600°C, inicia-se também o craqueamento do GLP formado e o aumento exponencial da produção de eteno. Portanto, a maximização de propeno exige temperaturas de reação entre 560 e 590°C, enquanto a maximização de eteno exige temperaturas de reação ainda mais elevadas, acima de 600°C (PINHO, 2005).

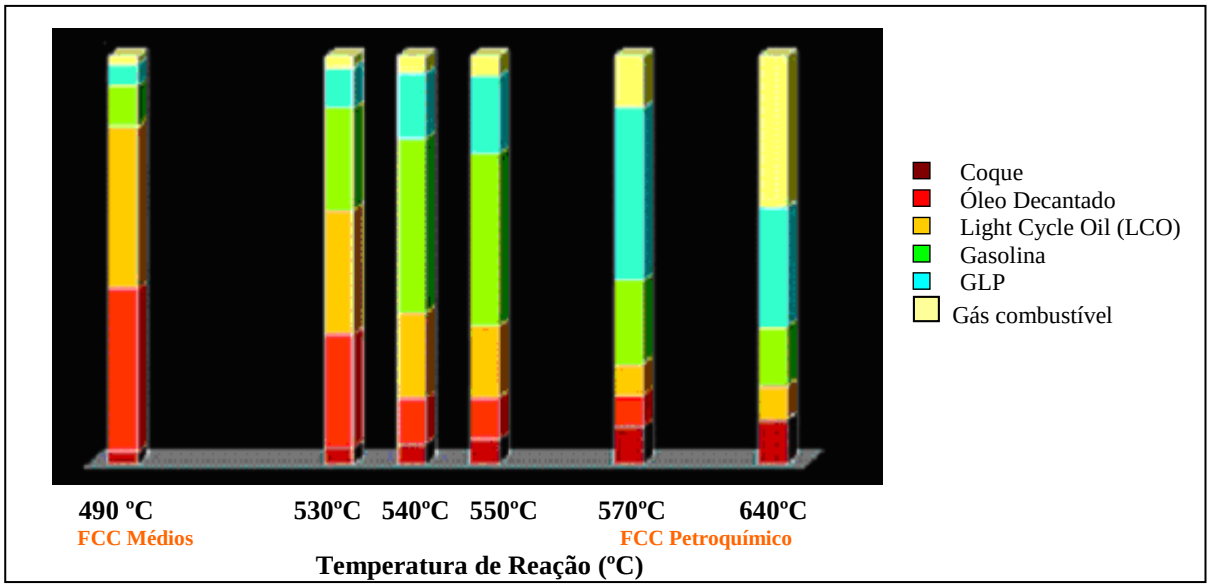


Figura 6.2 - Influência das condições operacionais sobre o perfil de rendimentos de um FCC.

Fonte: PINHO *et al*, 2005.

A alta demanda térmica do *riser*, a alta endotermia das reações neste tipo de operação e o baixo rendimento de coque das cargas normalmente requeridas no caso do FCC Petroquímico podem levar a um equilíbrio térmico em que torna-se necessário adicionar calor à unidade. Ainda assim, a relação catalisador/óleo será sempre muito elevada, na faixa de 15 a 30, e o rendimento de coque pode atingir valores acima de 10% peso, equiparáveis aos de um RFCC (unidade de resíduo), conforme Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Perfil de rendimentos típico do FCC petroquímico.

Tipo de FCC	Temperatura (ºC)	C/O* (m/m)	Conversão % massa	Eteno % massa	Propeno % massa	Coque % massa
Convencional	520-550	6-8	81	0,8	5	4
Petroquímico Propeno	560-580	8-15	88	6	21	6
Petroquímico Eteno	600-660	20-30	92	20	18	11

* C/O = razão catalisador/óleo

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados de PINHO *et al*, 2005.

Em condições normais de operação, o rendimento de eteno é de aproximadamente 0,8%, enquanto em um FCC Petroquímico voltado para eteno este valor pode ser 20

vezes maior, já que a partir de 600°C o rendimento de eteno ascende exponencialmente (PINHO et al, 2005).

6.3.5 Influência do Catalisador e da Temperatura Reacional

Aitani *et al (2000)* avaliaram a influência da concentração de ZSM-5 e da temperatura reacional no rendimento de olefinas leves e gasolina, através de testes experimentais com um gasóleo de vácuo hidrotratado de um petróleo Árabe Leve, conforme mostrado na Figura 6.3.

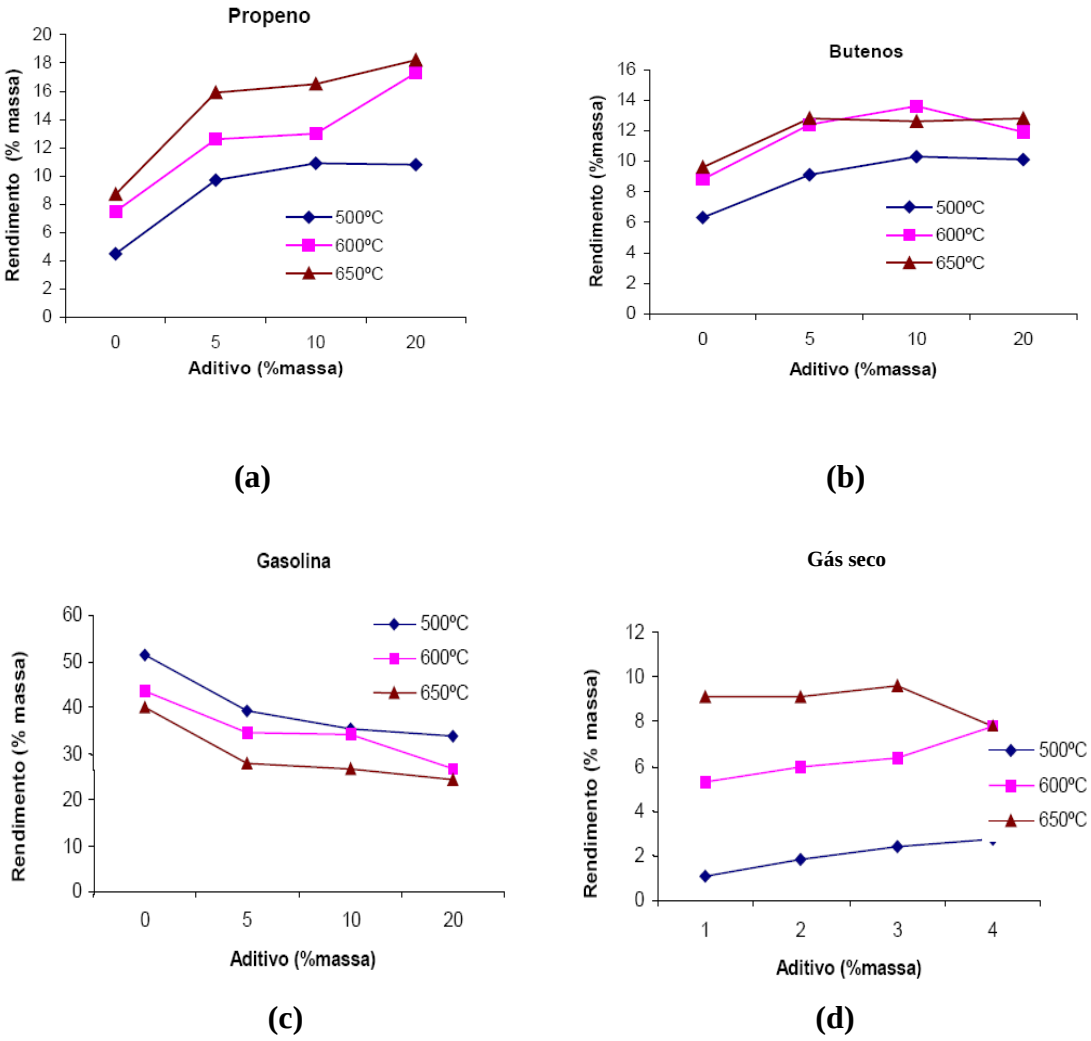


Figura 6.3 - Rendimento de (a) propeno, (b) butenos, (c) gasolina e (d) gás seco em diferentes temperaturas de reação e teor de ZSM-5 com gasóleo leve de vácuo.

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados de Aitani *et al*, 2000.

Os resultados mostram o aumento nos rendimentos em propeno e butenos em função do aumento do teor de aditivo para determinada temperatura reacional, e a conseqüente diminuição no rendimento da gasolina formada. Observa-se também que a adição de ZSM-5 tem uma influência menor na formação de gás seco (*dry gas*) do que o efeito da temperatura.

O aumento na produção de olefinas leves e a conseqüente diminuição do rendimento em gasolina são atribuídos à predominância das reações de craqueamento de parafinas, as quais são mais favoráveis em elevadas temperaturas do que as reações de transferência de hidrogênio, que transformam as olefinas em parafinas. A taxa da reação de produção de olefinas é mais rápida do que a taxa de transferência de hidrogênio na superfície do catalisador, dos sítios de desidrogenação para os sítios de hidrogenação das olefinas, explicando assim o aumento na produção de insaturados e a diminuição das parafinas na faixa da gasolina.

Comparando os efeitos da temperatura reacional e da adição de ZSM-5 nos rendimentos de uma unidade de FCC, observa-se que o uso de sistemas catalíticos baseados em ZSM-5 é mais eficiente no aumento dos rendimentos em olefinas leves do que o efeito isolado da temperatura reacional, que além de produzir uma maior quantidade de gás seco, diminui o rendimento de gasolina. Aitani *et al* e Pinho (2006) comprovaram por meio de testes experimentais que a combinação dos efeitos do aumento da temperatura reacional e da adição de ZSM-5 resultam num aumento significativo do rendimento de olefinas leves. Com o aumento da demanda de olefinas leves para atendimento do mercado petroquímico, é provável o aumento do uso de ZSM-5 nas unidades de FCC nos próximos anos.

6.3.6 Tecnologias de FCC Petroquímico

Hoje, cada um dos principais licenciadores de FCC no mundo (UOP, KBR e Stone & Webster) possui sua própria proposta para um FCC voltado para a produção de petroquímicos. Alguns processos já estão em fase de comercialização, enquanto outros ainda permanecem em fase piloto ou protótipo.

A primeira tecnologia desenvolvida para a produção de olefinas foi desenvolvida na China através do *Research Institute of Petroleum Processing* (RIPP) e da *Sinopec International*. O processo conhecido como Deep *Catalytic Cracking* (DCC) pode ser operado em dois modos: Maximização de Propeno (Tipo I) ou Maximização de Iso-Olefinas (Tipo II). O Tipo I usa tanto o *riser* quanto o reator em condições severas, enquanto o Tipo II usa apenas o craqueamento no riser, como uma unidade de FCC em condições mais brandas. Os produtos do DCC são olefinas leves, gasolina de alta octanagem, óleo leve de reciclo (do inglês, *Light Cycle Oil* – LCO), gás seco e coque. A primeira unidade de demonstração do DCC começou a operar em novembro de 1990 na refinaria de Jinan, simbolizando o progresso dos processos de FCC e dos catalisadores na China. A *Stone & Webster* é a licenciadora exclusiva desta tecnologia fora da China (CHAPIN *et al*, 1996).

As cargas da unidade de DCC são tipicamente gasóleos de vácuo, mas misturas de nafta, destilados e óleos residuais também podem ser processados. Segundo Letzsch (1999), as matérias-primas mais indicadas são cargas parafínicas pesadas como gasóleos de vácuo e resíduos atmosféricos, que podem resultar em rendimentos de até 20% (m/m) em propeno. Além disso, Chapin *et al* (1996) mencionam que a nafta obtida neste processo é bastante rica em componentes BTX (benzeno, tolueno e xilenos) que podem ser recuperados através do processo de extração.

O DCC utiliza catalisadores com alto teor de ZSM-5 e elevadas razões de catalisador/óleo para atingir um alto rendimento em olefinas. Além disso, em comparação com um processo de FCC convencional, o DCC opera com uma maior temperatura reacional, pressão mais baixa e um tempo mais longo de residência com maior injeção de vapor. A principal diferença entre o DCC e uma unidade de craqueamento a vapor é que, enquanto as reações catalíticas predominam no primeiro processo, as reações térmicas predominam no segundo (CLARK *et al*, 2005).

A Tabela 6.3 mostra parâmetros típicos de operação para unidades de DCC, FCC e craqueamento a vapor. Segundo Pinho *et al* (2005) existem sete unidades de DCC em operação, sendo seis delas na China e uma na Tailândia.

Tabela 6.3 - Parâmetros típicos de operação para DCC, FCC e Craqueamento a Vapor.

Parâmetro Operacional	DCC	FCC	Craqueamento a Vapor
Tempo de residência (s)	10-16	1-30	0,1-0,2
Razão catalisador/óleo (m/m)	9-15	5-10	-
Razão vapor/óleo (m/m)	10-30	1-10	30-80
Temperatura de reação (ºC)	549-593	510-549	760-871
Pressão (kPa)	10-20	15-30	15

Fonte: adaptado de CLARK *et al*, 2005.

O *Catalytic Pyrolysis Process* (CPP) é um processo catalítico também desenvolvido pelo RIPP e pela Sinopec, que opera com temperatura mais elevada e com mais vapor do que seu antecessor, o DCC (Chapin *et al*, 2005). Ainda assim, as condições operacionais desse processo são significativamente menos severas que aquelas no craqueamento a vapor. A *Stone & Webster* também é a licenciadora exclusiva desta tecnologia fora da China. O catalisador do CPP possui o gradiente de distribuição de tamanhos de poros necessário para conferir o craqueamento das olefinas de cinco a doze carbonos na faixa da gasolina, levando à produção de olefinas leves. O catalisador ainda possui um maior número de sítios ácidos de Lewis/Bronsted que um catalisador de FCC convencional, aumentando o rendimento de eteno. Devido às condições operacionais, o catalisador possui elevada estabilidade térmica e maior resistência à erosão (SANTOS, 2006).

O CPP pode ser operado em três modos. O modo de operação de máximo propeno (CPP-1) atua com menor severidade e menor necessidade de vapor. O modo de máximo de eteno (CPP-3) opera em condições mais severas, com temperaturas de reação elevadas na faixa de 650ºC e uma maior quantidade de diluição com vapor (50%). O modo intermediário de operação (CPP-2) opera entre as condições limites já expostas. O processo opera com gasóleo de vácuo e cargas mais pesadas. A mistura de resíduos à carga do CPP pode ajudar no equilíbrio do balanço térmico, uma vez que o calor de reação e a severidade de operação são significativamente maiores nesta variação de FCC (Chapin *et al*, 2005). O teor de material parafínico na carga também favorece a produção de eteno e propeno. O CPP é capaz de converter gasóleos pesados com temperatura

média de ebulição de 427ºC em aproximadamente 21% (m/m) de eteno e 18% (m/m) de propeno (SANTOS, 2006). Condições operacionais de um típico CPP são dadas na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Parâmetros típicos de operação de um CPP.

Parâmetro Operacional	Valor
Tempo de residência (s)	1-3
Razão catalisador/óleo (m/m)	15-25
Razão vapor/óleo (m/m)	0,3-0,5
Temperatura de reação (^oC)	560-670
Temperatura do regenerador (^oC)	700-760

Fonte: CHAPIN *et al*, 2005.

A nafta obtida através do CPP é mais aromática do que a nafta proveniente do DCC. Uma comparação entre o perfil de aromáticos da nafta produzida por diferentes processos é dada na Tabela 6.5. Segundo a literatura, já existe uma unidade de CPP em etapa de teste comercial na refinaria de Daquing, na China.

Tabela 6.5 - Comparação entre o perfil de aromáticos na nafta obtida por DCC, CPP e Craqueamento a vapor.

Aromáticos na nafta (% m/m)	DCC	CPP	Craqueamento a Vapor
Benzeno	1,6	4,6	37,8
Tolueno	5,7	16,6	14,9
Xileno	10,0	23,7	2,9

Fonte: LAWLER *et al*, 2005.

O processo da *Universal Oil Products* (UOP) conhecido como PetroFCC, incorpora a tecnologia proprietária RxCat, como explicam Houdek *et al* (2001), Lesemann *et al* (2005) e Houdeck (2005). Esta tecnologia foi desenvolvida para um melhor aproveitamento da atividade do catalisador que deixa o *riser* do FCC, uma vez que as melhorias na formulação dos catalisadores e nos equipamentos de FCC proporcionaram uma menor formação de coque durante o processo. Neste processo, o catalisador gasto é reciclado e misturado com o catalisador regenerado em uma pequena câmara de mistura, denominada MxR, na base do reator de *riser*, aumentando o número de sítios ativos do catalisador disponível no *riser*. Então, esta mistura de catalisador gasto

e regenerado segue um fluxo ascendente no *riser*, possibilitando altas razões catalisador/óleo que levam à uma elevada conversão e a um bom rendimento em propeno (SANTOS, 2006).

De acordo com a UOP, a seção de conversão do PetroFCC usa uma zona de alta conversão e curto tempo de contato, que opera a elevadas temperaturas no reator. O catalisador utilizado no processo, cujo fornecedor é a Grace Davison, possui alto teor de uma zeólita característica. O PetroFCC é capaz de fornecer até 22% (m/m) de propeno utilizando como carga um gasóleo de vácuo, como mostra a Tabela 6.6. Esta tecnologia ainda não é adequada para cargas pesadas, pois não é capaz de lidar com teores muito altos de coque no catalisador gasto, não sendo indicada para processar cargas com alto teor de aromáticos. Dessa forma, a alimentação do PetroFCC constitui-se preferencialmente de cargas leves hidrotratadas, com baixos precursores de coque e baixo teor de metais. Em 2005, a primeira unidade de PetroFCC encontrava-se em fase de projeto na Ásia (LESEMANN *et al* ,2005).

Tabela 6.6 - Rendimentos gerais de FCC Convencional e PetroFCC a partir de gasóleo de vácuo típico.

Componente (% m/m)	FCC Convencional	PetroFCC
H_2S, H_2, C_1 e C_2	2,0	3,0
Eteno	1,0	6,0
Propano	1,8	2,0
Propeno	4,7	22,0
Butanos	4,5	5,0
Butenos	6,5	14,0
Nafta	53,5	28,0
Destilado	14,0	9,5
Óleo combustível	7,0	5,0
Coque	5,0	5,5

Fonte: HOUDECK et al, 2001.

A *Arco Chemical Technology Inc.* desenvolveu o processo Superflex, atualmente licenciado pela *Kellog Brown and Root* (KBR). Segundo Len *et al* (2004), Eng *et al* (2005) e Lesemann *et al* (2005), esta tecnologia também visa o aumento do rendimento

em eteno e propeno a partir de modificações no processo de FCC convencional. O Superflex pode processar hidrocarbonetos na faixa de quatro a dez carbonos para produção predominantemente de propeno. A carga não precisa ser pré-fracionada, uma vez que todos os isômeros de olefinas, assim como os de parafinas, contribuem para a produção de propeno. Este processo consegue produzir propeno e eteno numa razão de dois para um (em massa). Geralmente, quanto maior o conteúdo de parafinas na carga, maior é o rendimento em propeno.

A produção das olefinas ainda é aumentada a partir do reciclo de compostos que não reagiram, possibilitando uma carga típica de FCC, composta por nafta leve, ser convertida em até 30% (m/m) de propeno e 15% (m/m) de eteno (LEN *et al*, 2004). A gasolina obtida através deste processo é rica em componentes BTX, os quais podem ser recuperados, representando uma opção para a produção de aromáticos. O processo usa uma tecnologia de catalisador especialmente desenvolvida pela Grace Davison. O sistema catalítico do processo é baseado numa combinação da zeólita ZSM-5 de alta estabilidade com uma tecnologia de matriz especial. A primeira unidade comercial do Superflex está na refinaria de Sasol Secunda (África do Sul) (SANTOS, 2006).

O processo de FCC de alta severidade (HSFCC) propõe o aumento tanto da temperatura reacional quanto da adição de ZSM-5 para a promoção de um maior rendimento em olefinas leves, às custas de uma correspondente perda em gasolina (AITANI *et al*, 2000; REDHWI *et al*, 2005). Entretanto, a adição de ZSM-5 mostra-se mais eficiente que a elevação da temperatura, pois não promove a aumento da produção de gás seco e coque. A temperatura de reação varia entre 550ºC e 650ºC. Este processo é fruto de uma parceria entre o *Center for Refining and Petrochemicals – The Research Institute - King Fahd University of Petroleum and Minerals* (localizado na Arábia Saudita) e o *Petroleum EnergyCenter* (localizado no Japão).

O processo HSFCC usa um reator de fluxo descendente (*downer*), que inverte o sentido de fluxo do catalisador e hidrocarbonetos no meio reacional, fazendo-os fluir a favor da gravidade, permitindo uma distribuição mais homogênea do tempo de residência da carga e possibilitando a maximização simultânea de gasolina e olefinas leves. O curto tempo de contato, menor que 0,5s, alcançado pela configuração *downer* favorece a minimização do craqueamento térmico, que concorre com as reações catalíticas. Reações

indesejáveis como as reações de transferência de hidrogênio, que consomem olefinas, também são suprimidas. De modo a obter este curto tempo de residência, o catalisador e os produtos precisam ser imediatamente separados após a saída do reator para evitar reações indesejáveis e a formação de coque. Para compensar a queda de conversão devido ao curto tempo de contato, usa-se alta razão catalisador/óleo. Isto ressalta a contribuição do craqueamento catalítico frente ao térmico e ajuda a manter o balanço térmico. As cargas para este processo podem ser gasóleo de vácuo hidrotratado ou não, assim como resíduo hidrotratado de destilação. Dependendo das condições operacionais e da carga, é possível a conversão em propeno de até 20% (m/m), com uma conversão total de mais de 39% (m/m) em olefinas leves. Ainda não existem unidades comerciais deste processo, mas os testes experimentais com plantas de 0,1bpd e 30 bpd foram bastante positivos (SANTOS, 2006).

A tecnologia INDMAX da Indian Oil propõe o aumento da severidade do meio reacional de um FCC convencional. Alguns cuidados devem ser considerados, tais como a perda de carga no *riser* e a implementação de um *quench* com vapor dos produtos reacionais para evitar sua degradação e reações indesejáveis (MANDAL et al, 1998). O processo utiliza uma temperatura em torno de 560ºC, e uma alta taxa de diluição de vapor (15-20% m/m da carga) de modo a alcançar altas conversões catalíticas. A alta taxa de vapor no *riser* permite a minimização da pressão parcial dos hidrocarbonetos, auxiliando na diminuição da taxa de formação do coque e no aumento da olefinicidade dos produtos através da minimização das reações de transferência de hidrogênio. O processo também emprega alta relação catalisador/óleo (15-25), que auxilia na transferência de calor do regenerador para o *riser*, reduzindo a formação de coque no catalisador (SANTOS, 2006).

No Brasil, o Centro de Pesquisas da Petrobras também tem desenvolvido inovações tecnológicas no processo de FCC convencional, que permitem o aumento do rendimento de olefinas leves, principalmente eteno e propeno. Segundo Pinho *et all* (2005), a Petrobras estudou os processos de Duplo *Riser* e *Downflow*, voltados para a produção de propeno.

No Brasil existem duas unidades de FCC com Duplo *Riser* Externo em condições similares às empregadas em um FCC petroquímico, com foco em maximização de

propeno. A unidade de FCC da Refinaria Presidente Bernardes (RPBC) opera com dois risers desde 1992 e a Refinaria de Paulínea (REPLAN) opera nessa condição desde 1995. O MAXOFIN^{TM} da KBR (MILLER et al,1998) também adota esta abordagem para geração de petroquímicos, porém as unidades em operação no Brasil sofreram tantas modificações por parte da Petrobras, que do projeto original da KBR restou praticamente apenas a configuração empilhada (do inglês, *stacked*) do equipamento. No processo de Duplo *Riser* para propeno, um dos *risers* desta unidade é projetado especificamente para o craqueamento de nafta em condições petroquímicas, enquanto o outro opera com cargas e condições convencionais, contribuindo para fechar o balanço térmico do conversor (PINHO *et al*, 2005).

A tecnologia *Dower* ou *Downflow* apresenta-se como excelente alternativa para geração de petroquímicos, devido aos baixos rendimentos de coque gerados e a sua excelente seletividade a olefinas leves. Esta tecnologia está sendo estudada por vários grupos de pesquisa no mundo, tais como: Nippon Oil/King Fahd University (MAADHAD et al, 2000), SINOPEC/Universidade de Tsinghua (DENG et al, 2002) e também pela Petrobras (PINHO et al, 2002). Testes em unidade-piloto do CENPES comprovaram os excelentes rendimentos a propeno, que podem ser obtidos por esta tecnologia, com rendimentos superiores a 20% contra os convencionais 5%.

A Petrobras também foi a principal responsável pela tecnologia inovadora do FCC petroquímico a ser implantado no Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro. Nesta tecnologia, a produção de propeno e eteno é propiciada por vários aspectos de diferenciação do projeto, do sistema catalítico e pelas condições de processo. O processo tem como diferencial a utilização de cargas provenientes de petróleos pesados, além de um sistema catalítico especial desenvolvido com exclusividade pela Fábrica Carioca de Catalisadores em parceria com o CENPES.

Os processos desenvolvidos para maximização de petroquímicos em FCC, apesar de apresentarem abordagens diferentes, possuem alguns pontos em comum, tais como: o aumento na severidade reacional, tanto pelo aumento da relação catalisador/óleo, quanto pelo aumento da temperatura de reação; o uso de sistemas catalíticos a base de ZSM-5; a aromaticidade da nafta gerada, extremamente aromática e no altíssimo rendimento de propeno, acima de 20% em peso.

É importante ressaltar que todos os processos mencionados utilizam-se de ZSM-5, ou algum membro da família pentasil. O uso conjugado destas tecnologias com o ZSM-5 levam à maximização de olefinas leves e/ou GLP, a níveis que não podem ser alcançados pela utilização isolada do catalisador ou do processo.

A Tabela 6.7 resume os principais processos disponibilizados pelas companhias projetistas e/ou refinadores do mundo todo.

Tabela 6.7 - Principais tecnologias de FCC petroquímico.

Processo	Tecnologia	Companhia	Rendimentos
DCC	Tipo I - Propeno Tipo II - Iso-olefinas	RIPP/ SINOPEC/ S&W	20 % de propeno
CPP	CPP I - Propeno CPP II - Iso-olefinas CP III - Eteno	RIPP/ SINOPEC/ S&W	21% de eteno 18% de propeno
PetroFCC	Reciclo de catalisador gasto	UOP	22% de propeno
Superflex	Reciclo de carga	KBR	30% de propeno 15% de eteno
HSFCC	Downer	King Fahd/Petroleum Energy Center	20% de propeno 3-5% de eteno
INDMAX	Riser de alta severidade	Indian Oil	> 20% de propeno
MAXOFIN	Duplo Riser	KBR	> 20% de propeno 3-8% de eteno

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados de PINHO *et al,* 2005.

6.4 Principais projetos de Integração Refino-Petroquímica no Brasil

Os atuais projetos de integração refino-petroquímica são fortemente baseados nos processos de craqueamento catalítico fluido, e na destilação, que representam os maiores produtores de nafta petroquímica. As recentes inovações no processo de FCC permitiram a integração das atividades de refino com a produção de petroquímicos básicos e o aumento da disponibilidade de matérias-primas alternativas para a indústria petroquímica.

A maior parte das refinarias brasileiras já produzem uma parcela considerável de propeno a partir do processo de FCC. A Tabela 6.8 mostra a contribuição, em 2006, das refinarias que possuem unidades de FCC voltadas para a produção de propeno. A capacidade de produção total de propeno nos seus diferentes graus de especificação (químico, polímero e refinaria) no país é de aproximadamente 2.100.000 t/a considerando-se as centrais petroquímicas (Braskem, Copesul e PQU) e as refinarias que possuem unidades de separação (splitters). A parcela relativa à contribuição das refinarias na capacidade de produção de propeno (REDUC, RLAM, RECAP, RPBC e REFAP, esta última a partir de 2006) é de aproximadamente 591.000 t/a, representando cerca de 30% da oferta (MAINENTI *et al*, 2006).

Tabela 6.8 - Produção de propeno por refinaria e respectivo cliente - situação atual e futura.

Refinaria	Produção (t/a)	Cliente	Produto
RLAM	212000	Dow e Quattor	Óxido de Propeno/ Polipropileno
RECAP/RPBC	145000	Quattor	Polipropileno
REDUC	84000	Quattor	Polipropileno
REFAP	150000	Braskem - RS	Propileno
Futuro			
REVAP	165000	Braskem e Quattor	Polipropileno
REPLAN	220000	Braskem - SP	Polipropileno
REGAP	105000	A definir	Ácido Acrílico
REPAR	150000	Quattor	Polipropileno

Fonte: MAINENTI *et al*, 2006.

Com a entrada em operação da unidade produtora de propeno na REVAP, e, futuramente, na REPLAN, REGAP e REPAR, praticamente todo o propeno produzido nas refinarias da Petrobras estará sendo encaminhado para uso petroquímico. Apenas a REMAN, LUBNOR e SIX, que produzem pouco propeno, não estarão integradas.

O eteno é produzido nas refinarias através dos processos de FCC e Coqueamento Retardado, e através da adequação das condições operacionais dessas unidades, pode-se aumentar o potencial de contribuição dessa olefina. Assim como o propeno, a produção de eteno também pode ser maximizada através do uso de aditivo à base de ZSM-5, no caso das unidades de FCC.

Projetos para recuperação de eteno das correntes denominadas gás de refinaria também estão em andamento. Em 2008 está prevista para entrar em operação uma unidade de Processamento de Gás de Refinaria na PQU, para separação de eteno e etano oriundos do gás de refinaria da REVAP e RECAP, conforme mostrado por Paiva et al (2003). Na maioria das refinarias, o eteno é queimado para a produção de energia, não havendo recuperação deste produto.

O aproveitamento das correntes de eteno e etano para fins petroquímicos depende da instalação de novas unidades de processamento (UPGN). Entretanto a viabilidade técnica e econômica destes empreendimentos depende da escala de produção da corrente C_2 (etano e eteno), e ainda da disponibilidade local e preço do gás natural necessário para substituir a demanda energética das refinarias com a retirada do eteno e etano do gás de refinaria (MAINENTI *et al*, 2006). Os principais projetos de integração refino petroquímica em desenvolvimento, incluindo o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro, são mostrados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9 - Principais projetos em desenvolvimento com Integração Refino-Petroquímica.

Empresas	Produção (t/a)	Matéria-prima	Estado/Ano
Braskem	350.10^3 Polipropileno	Propeno da REVAP e REPLAN	SP/ 2010
Quattor	200.10^3 Eteno 200.10^3 Polietileno	Gás de refinaria (REVAP + RECAP) e nafta	SP/ 2008 (em andamento)
Projeto Complexo Acrílico REGAP	90.10^3 Acrilatos $160.\ 10^3$ Ácido Acrílico $110.\ 10^3$ SAP	Propeno da REGAP	MG/2010
COMPERJ	$1.3\ 10^6$ Eteno $881.\ 10^3$ Propeno $608.\ 10^3$ Benzeno $700.\ 10^3$ Para-xileno Diesel e Coque	Petróleo nacional	RJ/2012
Cia Petroquímica SUAPE	$640.\ 10^3$ PTA	Para-xileno importado inicialmente e, depois, do COMPERJ	PE/2010

Fonte: MAINENTI *et al*, 2006.

Analisando a origem das matérias-primas petroquímicas para os projetos refino-petroquímicos futuros, verifica-se o aumento da recuperação do propeno das unidades de FCC, o aproveitamento das correntes de gás de refinaria, e a utilização de petróleo nacional pesado como matéria-prima do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro.

6.4.1 O Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro

O Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj) é um investimento de cerca de US$ 8,4 bilhões e se constitui de uma unidade petroquímica de refino de 1ª geração e um conjunto de unidades de 2ª geração que funcionarão de forma integrada. A unidade de refino de 1ª geração, denominada Unidade de Petroquímicos Básicos - UPB refinará até 150 mil barris de petróleo pesado produzido na Bacia de Campos (Campo de Marlim) e produzirá eteno, benzeno, p-xileno e propeno. Cerca de 40% da produção da UPB será comercializada diretamente, inclusive para o mercado externo. Nas unidades de 2ª geração, denominadas de Unidades de Petroquímicos Associados – UPAs, está prevista

a transformação de parte desses insumos petroquímicos em resinas termoplásticas. As principais resinas termoplásticas a serem produzidas pelas UPAs serão polipropileno, polietileno e poli (tereftalato de etileno) (FIRJAN, 2008).

Está prevista também a construção de uma Central de Utilidades –UTIL que será responsável pelo fornecimento de água, vapor e energia elétrica necessários para a operação do Complexo. A planta produtiva do Comperj será erguida nos municípios de Itaboraí (UPB e UPAs) e São Gonçalo (Central de Escoamento de Produtos Líquidos - CEPL), ambos localizados na Região Metropolitana do Estado do Rio de Janeiro. Para a fase de implantação, dados da Petrobras apontam para um horizonte de oito anos, com previsão de finalização da construção e início da operação em 2012. No que se refere à fase de operação, a expectativa da Petrobras é de que o Comperj gere um faturamento anual da ordem de US$ 5,8 bilhões, decorrente de vendas tanto dos produtos produzidos pela Unidade de Petroquímicos Básicos (62%) quanto pela de Petroquímicos Associados (38%) (FIRJAN, 2008).

O conceito do Comperj nasceu a partir da idéia de criar uma unidade de refino de petróleo pesado nacional, voltada para a produção de petroquímicos básicos, principalmente propeno e eteno, de modo a suprir a demanda de mercado. A refinaria petroquímica do Rio de Janeiro atuará de maneira integrada a um complexo industrial petroquímico de segunda e terceira gerações, maximizando as sinergias existentes entre as atividades de refino e petroquímica. Este projeto inova ao juntar, na mesma área industrial, a refinaria, a central petroquímica e as empresas de segunda e terceira geração.

A primeira refinaria petroquímica brasileira é fruto de um acordo entre a Petrobras, o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e o grupo privado Ultra. O Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro produzirá insumos petroquímicos visando satisfazer o mercado doméstico de termoplásticos a partir de matéria-prima de baixo custo: petróleo pesado nacional do tipo Marlim. A Unidade Petroquímica Básica (UPB) deverá produz anualmente cerca de 1,3 milhões de toneladas de eteno, 881 mil toneladas de propeno, 608 mil toneladas de benzeno e 700 mil toneladas de paraxileno, além de diesel e coque (Tabela 6.10) (ANDRADE, 2006).

Tabela 6.10 - Produção estimada do Comperj.

Produtos	Quantidade (10^3 t)
Petroquímicos Básicos	
Eteno	1.300
Propeno	881
Benzeno	608
P-Xileno	700
Combustíveis	
Nafta pesada	284
Diesel	535
Coque	700
Downstream	
Politileno	860
Polipropileno	850
Etileno Glicol	500
PTA	500
Estireno	500
PET	600

Fonte: PETROBRAS, 2008.

Uma refinaria petroquímica tem como foco a produção direta de petroquímicos básicos, mas também produz outros destilados. Segundo Santos (2006), devido às características do petróleo e as tecnologias de refino existentes, é impossível direcionar o perfil de produção para somente um determinado tipo de derivado.

As Unidades Petroquímicas Associadas (UPAs) serão responsáveis pela produção de petroquímicos de segunda geração, resinas termoplásticas e intermediários petroquímicos, a partir das matérias-primas produzidas na UPB como o propeno, eteno, benzeno e para-xileno (Figura 6.4).

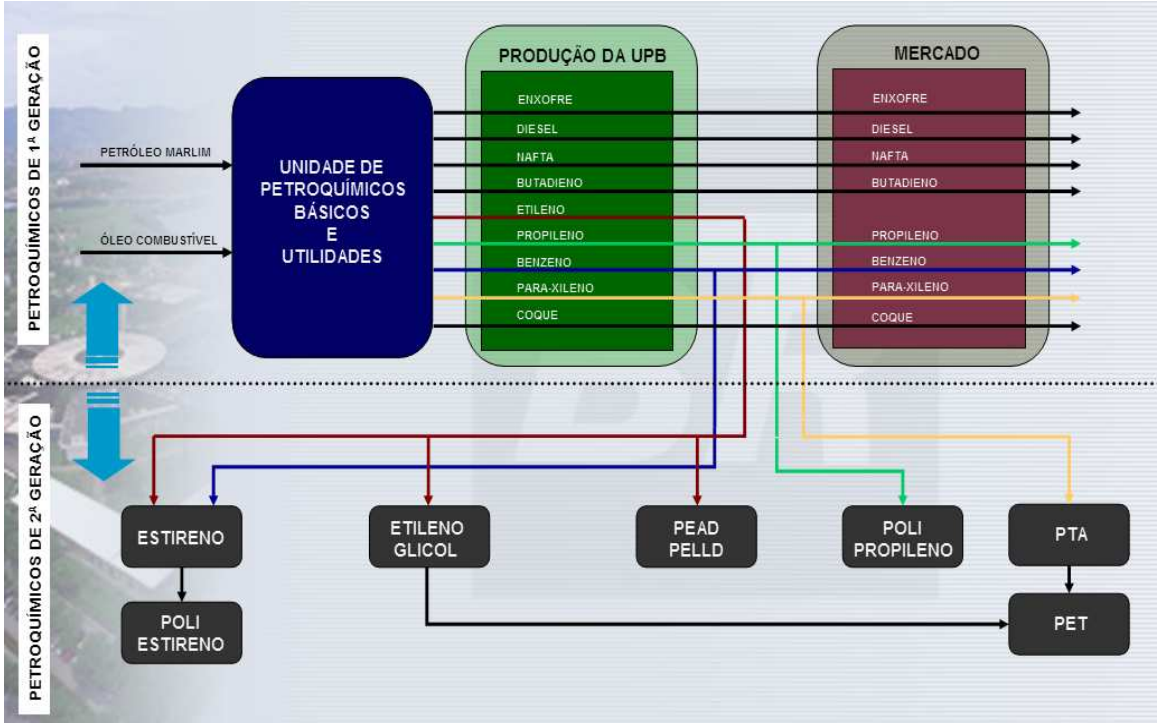


Figura 6.4 - Esquema de produção do Comperj.

Fonte: RABELLO, 2007.

O complexo será formado pela refinaria, pela central petroquímica e pelas empresas de segunda geração, com a possibilidade de instalação das empresas de terceira geração nas áreas vizinhas. Desta maneira, são obtidos benefícios, tais como: economia de escala; otimização dos processos e melhor aproveitamento de utilidades, como correntes de vapor, energia, fluido refrigerante e outras; e redução nos custos de transporte e de armazenamento.

Vários fatores impulsionaram o projeto de instalação do complexo petroquímico, sobretudo a diminuição da oferta da principal matéria-prima petroquímica (nafta), o aumento da oferta de petróleo pesado nacional, o aumento da importação de nafta, a valorização do petróleo nacional através da produção de derivados mais nobres e a carência de alternativas para expansão do mercado petroquímico.

Logicamente que, como em qualquer outra refinaria, processos de separação, conversão, tratamento e auxiliares também serão necessários. As características da carga a ser processada e o perfil de produção desejado exerceram papel primordial na escolha dos processos de refino do complexo. O provável esquema de refino para a Refinaria

Petroquímica está representado na Figura 6.5. O complexo contará com as unidades de destilação atmosférica e a vácuo, sendo esta última indispensável no processamento de petróleos do tipo Marlim, onde se deseja recuperar ao máximo as frações mais leves. Devido à presença de contaminantes, principalmente compostos de enxofre, o complexo deverá contar com unidades de Hidrotratamento (HDT) para cada tipo de fração, um HDT para leves (nafta) e um HDT para médios.

O Comperj será a primeira refinaria brasileira a ter uma unidade de Hidrocraqueamento Catalítico (HCC) em seu esquema de refino, que devido as pressões elevadas de hidrogênio e ao sistema catalítico apropriado facilitará a hidrogenação e o fracionamento de cargas aromáticas, sendo capaz de converter a faixa que vai de gasóleos a resíduos em frações mais leves, e por isso deverá operar em série com a unidade de FCC, de modo a atuar nas frações cuja quebra em FCC é complicada, reduzindo principalmente o teor de aromáticos na carga do FCC petroquímico. A unidade de coqueamento retardado será responsável pela produção de diesel e coque, visando aproveitar o resíduo de vácuo da unidade de destilação à vácuo, de modo a minimizar a produção de óleo combustível e a contribuir com o mercado de diesel.

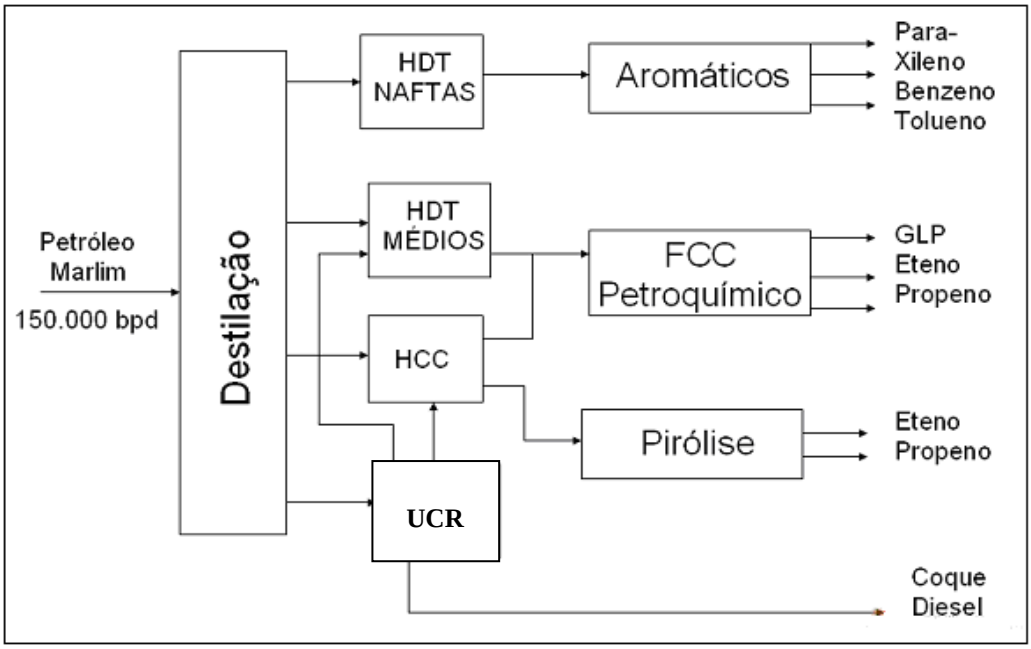


Figura 6.5 - Representação esquemática do provável esquema de refino da UPB.

Fonte: MAINENTI *et al*, 2006.

O eteno e propeno, olefinas leves de maior interesse comercial, serão maximizadas pelo uso em paralelo do tradicional processo de pirólise e do processo inovador de craqueamento catalítico voltado para produção de petroquímicos. Os fornos de pirólise processarão as cargas mais leves e maximizarão a produção de eteno, enquanto o FCC petroquímico processará as cargas mais pesadas e maximizará a produção de propeno, dessa forma o complexo contará com uma relação de produção propeno e eteno mais equilibrada.

Segundo o fluxograma proposto por Mainenti, o FCC petroquímico do Comperj será um processo bastante versátil, podendo receber cargas de diferentes unidades do Complexo. Uma das alternativas é o gasóleo pesado (GOP) proveniente da destilação a vácuo, o qual sofrerá um pré-tratamento na unidade de HDT antes de ser enviado ao FCC petroquímico, de modo a reduzir a presença de contaminantes. O processo também poderá receber carga da unidade de Hidrocraqueamento Catalítico (HCC), que tem por finalidade hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, cuja quebra em FCC é complicada. Por sua vez, a unidade de HCC é capaz de operar com cargas contendo cortes que variam da nafta ao gasóleo pesado, podendo receber as correntes das unidades de destilação atmosférica e a vácuo e da unidade de coqueamento retardado do Complexo. Dessa forma, a unidade de HCC funciona como uma complementação ao FCC petroquímico, com a conversão de cargas que não podem ser processadas neste processo (resíduos de vácuo, gasóleos de reciclo, extratos aromáticos, dentre outras).

A tecnologia do FCC Petroquímico do Comperj foi desenvolvida inteiramente pelo CENPES através de exaustivos testes em unidade bancada e piloto, sendo finalmente comprovada em escala protótipo em São Mateus do Sul e se tornando a primeira tecnologia do mundo a utilizar carga pesada proveniente de petróleo com características naftênico-aromáticas. O objetivo da Petrobras é construir uma unidade bastante flexível, que seja capaz de operar com cargas de naturezas diversas. Dessa forma, deverão ser aplicadas ao projeto soluções tecnológicas como, novos sistemas catalíticos, reciclo de nafta craqueada, *Double* Riser e sistema *Downflow*. A utilização de matérias-primas renováveis também vem sendo estudada como alternativa para a produção de petroquímicos básicos, permitindo que o FCC produza eteno a partir de etanol.

O CENPES também atuou no desenvolvimento do sistema catalítico, fortemente baseado na zeólita ZSM-5, consideravelmente diferente do utilizado no FCC convencional. Os testes em escala protótipo empregaram os catalisadores produzidos no Rio de Janeiro pela Fábrica Carioca de Catalisadores S/A. Em 2006 foi finalizado o Projeto Conceitual da UPB, e nesse ano deverá ser iniciado o FEED (*Front-End-Engineering-Design)* das unidades do Complexo.

6.4.2 Influência no Mercado de Derivados

Os atuais projetos de integração refino-petroquímica podem afetar diretamente a qualidade e a quantidade produzida dos demais derivados de petróleo, principalmente o GLP, a gasolina e o gás de refinaria. Usualmente há grande vantagem econômica com o direcionamento de produtos oriundos de correntes combustíveis para uso pela petroquímica, porém sempre é necessário considerar os custos envolvidos para não prejudicar a qualidade ou especificação dos produtos combustíveis remanescentes.

Por exemplo, o fornecimento de propeno das refinarias para as petroquímicas implica em uma menor produção de GLP, e principalmente na elevação da densidade do GLP final (sem propeno). Para restaurar a densidade típica de 0,55 e a quantidade necessária para atender à demanda interna, aumenta-se a importação de propano, e também o consumo de aditivos à base de ZSM-5 nos sistemas catalíticos das UFCCs (MAINENTI *et al*, 2006).

O mercado de gasolina também é afetado, pois estes aditivos reduzem o rendimento de nafta nas UFCCs, levando a uma menor produção de gasolina. Atualmente este efeito não tem influenciado o mercado de gasolina no Brasil, uma vez que o país possui uma produção excedente deste derivado. O único efeito observado é a diminuição da exportação da gasolina de baixo preço internacional, já que a gasolina produzida no Brasil ainda não atende as especificações internacionais devido ao alto teor de enxofre. Assim, a Petrobras deixa de exportar um produto de baixo valor no mercado internacional para produzir derivados de maior valor agregado, como os produtos petroquímicos (MAINENTI *et al*, 2006).

No entanto, dependendo da configuração de uma refinaria petroquímica é possível a produção direta de intermediários petroquímicos, e a produção concomitante de combustíveis. Uma refinaria típica para petroquímicos básicos, em princípio, está focada em propeno e eteno, mas pode produzir paralelamente destilados médios, QAV e diesel. Nesse sentido, as unidades de HCC e de coqueamento retardado desempenham um importante papel na produção de destilados médios nas refinarias petroquímicas.

6.4.3. Influência no Mercado de Petroquímicos

Conforme citado no capítulo 5, o consumo aparente de resinas termoplásticas no Brasil deverá superar a marca de 10 milhões de toneladas em 2015. Segundo o estudo "Demanda de matérias-primas petroquímicas e provável origem", as estimativas são de que o consumo aparente de polietilenos em 2015 seja superior a 4 milhões de toneladas, o consumo de PVC se situará em torno de 1,5 milhão de toneladas, o de poliestireno em 570 mil toneladas, o de polipropileno alcançará cerca de 2,9 milhões de toneladas, e o do PET ficará próximo a 1 milhão de toneladas (ABIQUIM, 2006).

Segundo Andrade (2006), o Comperj produzirá cerca de 880.10^3 t/a de polipropileno, 800.10^3 t/a de polietilenos, $500.\ 10^3$ t/a de poliestireno e $600.\ 10^3$ t/a de PET. Com essa capacidade, o complexo, ao entrar em operação, conseguirá atender aproximadamente 32% da demanda total dessas resinas projetada para 2015, sendo responsável por cerca de 87% da produção de poliestireno demandado e aproximadamente 30% da produção de polipropileno.

Segundo o mesmo estudo da ABIQUIM, a demanda por eteno e por propeno aumentará, respectivamente, para cerca de 6,5 milhões de toneladas e 4,3 milhões de toneladas em 2015. Considerando a produção estimada do Comperj e as projeções de oferta para os próximos anos, é possível fazer uma previsão do cenário nacional do mercado de eteno e propeno para o ano de 2015 (Figura 6.6).

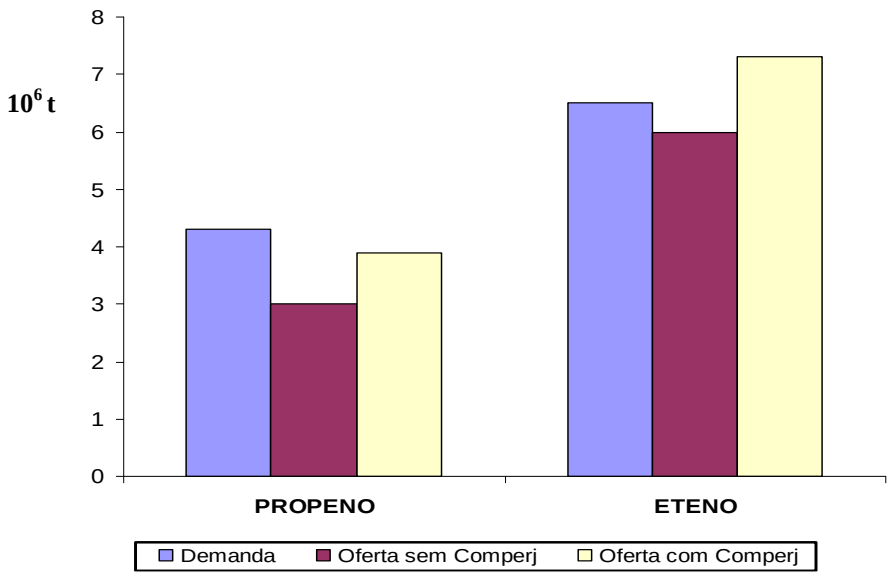


Figura 6.6 - Cenário de oferta x demanda dos principais petroquímicos básicos para 2015.

Fonte: Elaboração própria.

Mediante as estimativas de demanda e oferta, observa-se ainda um déficit de cerca de 0,4 milhões de toneladas de propeno para o ano de 2015, mesmo incluindo a produção do Comperj. No entanto, estima-se um excedente de aproximadamente 0,8 milhões de toneladas em eteno, que poderá incentivar a entrada de novas empresas de segunda geração no mercado.

O valor da oportunidade de negócio da integração entre o refino e a petroquímica está na valorização das correntes do refino como petroquímicos básicos para a produção de derivados petroquímicos, conforme mostrados na Tabela 6.11, contendo os preços praticados no mercado. Como o petróleo Marlim é comercializado no mercado internacional com um desconto de US$ 150/t em relação ao Brent, a utilização deste petróleo como matéria-prima petroquímica agrega valor a cadeia produtiva de derivados, uma vez que produzirá produtos de maior valor no mercado. O Brasil, ao invés de vender esse petróleo com desconto no mercado internacional, o utilizará como matéria-prima para produção de derivados mais nobres.

Geralmente, a petroquímica agrega um valor unitário de duas a trinta vezes superior à uma matéria-prima petrolífera. Aproximadamente, pode-se dizer que esta

agregação é de duas vezes nos básicos, de seis a oito vezes nos polímeros e de cinco a trinta vezes nos intermediários (ANTUNES, 1987).

Tabela 6.11 - Preços internacionais de Petroquímicos.

Petróleo/Produtos	US$/t
Petróleo Brent	555
Petróleo Marlim	406
Nafta	601
Etano	502
Propano	543
Eteno	1036
Propeno	1091
Benzeno	883
Polietilenos	1514
Polipropileno	1565
Poliestireno	1830
PET	1687

Fonte: MAINENTI *et al,* 2006.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante das perspectivas de crescimento da indústria petroquímica brasileira, do aumento da oferta de petróleos pesados e do desenvolvimento de novas tecnologias nos processos de refino, a estratégia de integração entre as atividades de refino de petróleo com a petroquímica passa a ser a alternativa mais viável para atender a demanda futura de petroquímicos no Brasil.

O aumento da produção mundial de petróleos pesados tem estimulado o investimento em projetos que integrem as atividades de refino com a produção de petroquímicos. Se por um lado, a integração é uma alternativa estratégica que pode atender às refinarias, no que concerne à valorização de suas correntes e à maior eficiência de conversão do petróleo nacional. Por outro lado, a integração também interessa às empresas petroquímicas, devido à oportunidade de suprimento de matérias-primas alternativas, sobretudo com a baixa disponibilidade da principal matéria-prima petroquímica. Esta estratégia, que agrega valor ao petróleo nacional e garante o crescimento da indústria petroquímica brasileira, vem se desenvolvendo por meio de avanços tecnológicos nos processos convencionais de refino.

Como observado ao longo do trabalho, o parque de refino brasileiro vem sofrendo constantes modificações para ser capaz de processar crus cada vez mais pesados, satisfazer à demanda interna por derivados leves e atender as especificações ambientais cada vez mais severas. Nesse sentindo, novos processos tecnológicos para o refino de petróleo estão sendo desenvolvidos, de modo a atender às mudanças no mercado de derivados e acompanhar o avanço da legislação ambiental. Ao que tudo indica, esta tendência continuará face ao aumento do consumo de petróleo mais pesados e a necessidade de produzir combustíveis mais limpos.

A crescente dependência pelos derivados importados coloca em evidência a necessidade de investimentos e a expansão da capacidade de refino das refinarias existentes. A adequação do refino brasileiro ao tipo de petróleo produzido no país tem se dado através do aumento da complexidade e da versatilidade das refinarias, por meio da implantação de processos de Fundo de Barril. A importância desses processos se justifica não só pela flexibilidade no processamento de petróleos mais pesados, mas também pelo

retorno que trazem pela conversão de frações residuais em derivados mais valorizados. Assim, ao que tudo indica, os futuros investimentos nas refinarias brasileiras deverão contemplar configurações mais avançadas, de modo a atender à demanda por derivados mais leves, a diminuir a produção de óleo combustível, a fornecer derivados com menor teor de enxofre e a processar petróleos de pior qualidade.

Observa-se que o aumento do processamento de petróleos mais pesados nas refinarias brasileiras tem afetado diretamente o rendimento de frações leves como a nafta, restringindo a qualidade e a disponibilidade deste derivado para a indústria petroquímica. Cada vez mais, espera-se o crescimento do déficit de nafta petroquímica no mercado internacional com o aumento do processamento de petróleos não convencionais. Diante deste cenário, a indústria petroquímica brasileira vive o desafio de viabilizar seu crescimento de forma competitiva a partir de estratégias alternativas adotadas pelas empresas petroquímicas e pela Petrobras. Dentre as principais ações, destacam-se a utilização de matérias-primas alternativas à nafta, como o gás natural, o condensado e o gás de refinaria, além do desenvolvimento de novas tecnologias de produção de olefinas leves a partir de frações mais pesadas do petróleo.

Apesar dos altos preços do petróleo e das matérias-primas petroquímicas convencionais nos últimos anos, a rentabilidade do setor petroquímico foi mantida. Esse fenômeno ocorreu fundamentalmente devido ao crescimento econômico mundial que aumentou a demanda por petroquímicos básicos. Segundo as projeções apresentadas neste trabalho, o consumo aparente de resinas termoplásticas no Brasil deverá superar a marca de 10 milhões de toneladas em 2015, e a demanda dos principais petroquímicos básicos, eteno e propeno, deverá crescer a taxas de 8% a.a e 10% a.a, respectivamente. O estudo também prevê um déficit de 874 mil toneladas de propeno para o ano de 2015, ressaltando a necessidade de investimentos na indústria petroquímica brasileira.

Dessa forma, investimentos nos processos de produção tanto das centrais petroquímicas como das refinarias podem representar novas fontes de suprimento para o mercado petroquímico futuro. Tradicionalmente, as principais olefinas leves são produzidas pelo processo de *steam cracking* nas centrais petroquímicas a partir de frações leves como a nafta. O processo se torna mais restritivo à medida que as cargas se tornam mais pesadas, aumentando a formação de coque e outros compostos poliaromáticos.

Nesse aspecto, ganha espaço a tecnologia do craqueamento catalítico fluido, já conhecida das refinarias para produção de combustíveis a partir de frações residuais. Adaptações nessa tecnologia têm permitido transformar resíduos de petróleo em produtos petroquímicos. Acredita-se que o aumento da produção de petroquímicos básicos a partir das unidades de craqueamento catalítico fluido é uma das estratégias mais exploradas atualmente, pois permite uma maior flexibilidade em termos de matéria-prima, assim como possibilita ao refinador ajustar a produção de acordo com a demanda existente.

Analisando os atuais projetos de integração refino-petroquímica, verifica-se que estes são fortemente baseados nos processos de craqueamento catalítico fluido, que, hoje, representam a segunda maior fonte de suprimento de propeno para aplicações petroquímicas. No Brasil, as unidades convencionais de FCC produzem, aproximadamente, 30% do propeno consumido no país, e o aumento desse percentual está diretamente relacionado às mudanças nas condições operacionais do processo, como, temperatura de reação e sistema catalítico.

As unidades de FCC direcionadas para produção de petroquímicos básicos, conhecidas como FCC petroquímico, possuem a mesma configuração de um FCC convencional, porém com um sistema catalítico especial e condições operacionais mais severas. A maximização de olefinas leves nessas unidades exige a utilização de sistemas catalíticos especiais à base de zeólitas ZSM-5. Em condições normais de operação do FCC, o rendimento de eteno é de aproximadamente 0,8%, enquanto que em um FCC petroquímico, este valor pode ser 20 vezes maior.

As principais modificações de ordem operacional observadas são o uso de temperaturas mais altas no reator e maior circulação do catalisador, o que configura uma severidade mais elevada, levando ao craqueamento das frações mais pesadas e a maximização do rendimento de olefinas leves. Os testes experimentais apresentados neste trabalho mostraram que o uso de sistemas catalíticos baseados em ZSM-5 é mais eficiente no aumento dos rendimentos em olefinas leves do que o efeito isolado da temperatura reacional. No entanto, a combinação dos efeitos da elevação da temperatura reacional com a adição de ZSM-5 resulta num maior rendimento de olefinas leves, o qual não pode ser alcançado com o efeito isolado dessas variáveis operacionais.

Em geral, o projeto do FCC Petroquímico depende da tecnologia de cada detentor. As tecnologias de FCC petroquímico citadas neste trabalho pertencem aos grandes licenciadores de FCC, como a Kellog Brown and Root (KBR), a UOP LLC, a Indian Oil, a SINOPEC e a Stone&Webster. Os processos de FCC Petroquímico desenvolvidos, apesar de apresentarem tecnologias diferentes, possuem como pontos em comum o aumento na severidade reacional, tanto pelo aumento da relação catalisador/óleo, quanto pelo aumento da temperatura de reação, o uso de sistemas catalíticos a base de ZSM-5, e o altíssimo rendimento de propeno, acima de 20% em peso.

Em linhas gerais, pode-se concluir que, o desenvolvimento de inovações tecnológicas no processo de FCC viabilizou a implantação de novos projetos que integram as atividades de refino com a produção de petroquímicos, dentre os quais, a primeira refinaria petroquímica brasileira.

A implantação do Complexo petroquímico Integrado no Rio de Janeiro poderá mudar o patamar de competitividade da petroquímica brasileira, pois utilizará matéria-prima nacional competitiva, será integrado desde o petróleo até a produção de petroquímicos de segunda geração, terá unidades com escala mundial, contribuirá para uma alocação espacial mais adequada entre a oferta e a demanda de petroquímicos no país e utilizará tecnologias inovadoras, em boa parte desenvolvidas no país. A alternativa do uso de petróleo pesado proveniente da Bacia de Campos como matéria-prima, gera grande perspectiva de atendimento à demanda nacional de petroquímicos básicos, diminui a necessidade de dependência externa para fornecimento de insumos petroquímicos e agrega valor ao petróleo nacional. Por sua vez, a refinaria petroquímica não apenas garante uma integração da cadeia petróleo-petroquímica, como consegue aumentar a oferta de diesel, representando uma alternativa atraente para o mercado nacional de combustíveis.

Vale ressaltar que a execução de um projeto desta complexidade não é uma tarefa simples. Os principais desafios levantados para a implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil originam-se da necessidade de investimentos em tecnologias de refino apropriadas às características do petróleo nacional. Atualmente, o grande desafio da Petrobras é desenvolver e aperfeiçoar tecnologias para a refinaria petroquímica que permitam a produção de derivados de maior valor agregado a partir de petróleos pesados.

Um exemplo, é a tecnologia do FCC petroquímico do Comperj, a qual foi inteiramente desenvolvida pelo Cenpes, se tornando a primeira tecnologia do mundo a utilizar carga proveniente de petróleo pesado. O principal objetivo da Petrobras era construir um processo bastante flexível, que fosse capaz de operar com cargas de naturezas diversas, incluindo matérias-primas renováveis. A tecnologia desenvolvida pelo Cenpes conseguiu resultados mais satisfatórios para o processamento dos petróleos nacionais do que as outras tecnologias comercialmente disponíveis. Adicionalmente, a empresa é co-proprietária de uma fábrica de catalisadores de FCC, no Rio de Janeiro, o que constitui uma vantagem devido à grande importância dos sistemas catalíticos especialmente projetados para os FCC Petroquímicos. Ao que tudo indica, a realização desse empreendimento poderá significar a volta da Petrobras ao setor petroquímico de forma contundente, contribuindo com o fornecimento de matéria-prima e tecnologia de ponta, o que poderá modificar substancialmente a estrutura da indústria petroquímica brasileira.

O Comperj é a materialização definitiva da estratégia de integração entre as atividades de refino e petroquímica e poderá tornar-se uma nova alternativa de produção de produtos petroquímicos no Brasil e no exterior. A maior integração das refinarias de petróleo brasileiras com as empresas petroquímicas gera uma série de oportunidades de ganhos mútuos e de aumento de competitividade da cadeia, benéficos para os setores envolvidos e para o país.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. Apostila sobre Craqueamento Catalítico. *Petrobras/Recursos Humanos/Universidade Corporativa/DTA*. 2003.

ABADIE, E. Apostila sobre Processos de Refinação. *Petrobras/Recursos Humanos/Universidade Corporativa/DTA*. 2003.

ABEGAS. Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Gás Canalizado. Disponível em http://www.abegas.org.br/. Acesso em março de 2008.

ABIQUIM, 2003. Associação Brasileira da Indústria Química. Demanda de Matérias-primas Petroquímicas e provável origem até 2010.

ABIQUIM, 2005. Associação Brasileira da Indústria Química. Demanda de Matérias-Primas Petroquímicas e Provável Origem 2005 a 2015.

AITANI, A., YOSHIKAWA, T., INO, T. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. *Catalysis Today*, v. 60, p. 111-117, 2000

ANDRADE NETO, J. L. Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*. Rio de Janeiro, setembro de 2006.

ANTUNES, A. M. S. Indústria Petroquímica Brasileira: Estrutura, Desempenho e Relação com a Química Fina. Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ, 1987.

ANP, 2008. Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Dados estatísticos. Disponível em http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp. Acesso em março de 2008.

ARRUDA, G. Refinaria do Futuro. *Revista Petro & Química*. 285, p. 52-65, 2006.

BARKER, C. Composition and Properties of Petroleum. In: *Enhanced Oil Recovery, I Fundamentals and Analyses*, Amsterdam, 1985.

BASTOS, V.D. A questão tecnológica nas *joint-ventures* petroquímicas brasileiras. Tese de Mestrado, Instituto de Economia Industrial, UFRJ, Rio de Janeiro, 1989.

BESTOUGEFF, M.A., BYRAMJEE, R.J. Chemical Constitution of Asphaltenes. *Developments in Petroleum Science*, 40, p. 67-93, 1994.

BORGES, P., PINTO, R. R., LEMOS, M. A. N. D. A. Activity-acidity relationship for alkane cracking over zeolites: n-hexane cracking over HZSM-5. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 229, p. 127-135, 2005.

BORSCHIVER, S., BARROS, M. M. Perspectivas do Mercado de Derivados no Brasil. *Petro & Química*, p. 72-76, 2004.

BOTELHO, J.M.C. Critérios na distribuição de Petróleos para o Parque de Refino Nacional. Projeto Final de Curso, ANP, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

BRASKEM, 2008. Informativo Anual 2005. Disponível em: http://www.braskem.com.br. Acesso em março de 2008.

BUCHANAN, J.S. The chemistry of olefins production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units. *Catalysis Today*, 55, p. 207-212, 2000.

CHAPIN, L. E., LETZSCH, W. S. Deep catalytic cracking. *PTQ Winter 1996/1997*. Disponível em http://www.eptq.com. Acesso em setembro, 2005.

CHAPIN, L., McCUE, D., SWATY, T. Catalytic Pyrolisis Process for Light Olefin Production. In: *7th International Petrochemical Technology Conference*. Grécia, junho de 2005.

CLARK, P., Du PLESSIS, D., OBALLA, M., LAURESHEN, C. Bitumen-Derived Heavy Gas Oils as Feedstock for Petrochemicals. In: *18o World Petroleum Congress*. África do Sul, setembro de 2005.

COELHO, A.G. Petroquímica: desafios e oportunidades: Câmara de Comércio Americana. Suzano Petroquímica, 2005.

CUNHA LIMA, L.C. O. Comunicação pessoal, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2000.

DANESH, A. PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids. *Elsevier*, New York, 1998.

DEGMAN, T. F., CHITNIS, G. K., SCHIPPER, P. H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36, p. 245-252, 2000.

DEHERTOG, W. J. H., FROMENT, G.F. *Applied Catalysis*, 71, p. 153, 1991.

den HOLLANDER, M.A., WISSINK, M., MAKKEE, M. Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A*, v. 223, p. 85-102, 2002.

DENG, R., WEI, F., JIN, Y., ZHANG, Q., JIN, Y. Experimental Study of the Deep Catalytic Cracking Process in a Dower Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res*., 41, p. 6015-6019, 2002.

DUPAIN, X., MAKKEE, M., MOULIJN, J.A. Optimal conditions in fluid catalytic cracking: A mechanistic approach. *Applied Catalysis A*, v. 297, p. 198-219, 2006.

DVORSAK, P., GOMES, G., HEIL, T. Indústria petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas. BNDES, 2005.

ENG, C., HEIDENREICH, S., SWART, S., MOELLER, F. Cleans Fuels and Petrochemicals at Sasol via Superflex. In: *18o World Petroleum Congress*. África do Sul, setembro de 2005.

EINSFELDT, M. Dinâmica e estabilidade de um conversor de craqueamento catalítico de resíduo. Tese de Mestrado, COPPE /UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

ERBER, F.S., VERMULM, R. Ajuste estrutural e estratégias empresariais. IPEA: 144, Rio de Janeiro, 1993.

EPE, 2006. Empresa de Pesquisa Energética. Plano Decenal de Expansão de Energia 2007/2016.

FARAH, M.A. *Caracterização do Petróleo e seus Produtos. Parte 1 Combustível.* PETROBRAS/RH/UC/DTA, 2002.

FIRJAN, 2008. COMPERJ – Potencial de Desenvolvimento Produtivo. Elaboração técnica. Fundação Getúlio Vargas. Disponível em http://www.firjan.org.br/notas/media/COMPERJ_Potencial_de_Desenvolvimento_Produtivo.pdf. Acesso em julho de 2008.

FU, A., HUNT, D., BONILLA, J.A. Deep catalytic cracking plant produces propylene in Thailand. *Oil&Gas Journal*, janeiro de 1998.

GARCIA, R., HIRATUKA, C., SABBATINI, R. Limites e possibilidades do Brasil nas configurações produtivas globalizadas: a indústria petroquímica. Araraquara, Campinas, 2000.

GEROSA, T.M. O estudo da utilização do gás natural como insumo para a indústria química e petroquímica: Modelagem de uma planta gás-química. Tese de Mestrado. Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, USP, 2007.

GOMES, G., MONTEIRO, D., MONTENEGRO, R. Indústria petroquímica brasileira: em busca de novas estratégias empresariais. BNDES Setorial, n. 9, 1999.

GOMES, G., DVORSAK, P., HEIL, T. Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectiva. *BNDES Setorial*, n. 21, p. 75-104, Rio de Janeiro, março de 2005. Disponível em http://www.bndes.gov.br. Aesso em junho de 2006.

GOMES, G.L., SZKLO, A.S., MACHADO, G.V. A nova integração refino-petroquímica: oportunidades e desafios para a petroquímica brasileira. In: *Rio Oil&Gas*, Rio de Janeiro, Brasil. Setembro, 2006.

HEMAIS, C.A., CHRISTENSEN, C.H., ROCHA, A. Percepções de tecnologia brasileira e estrangeira. *Marketing de tecnologia*, cap. 3, p. 39-49, São Paulo, 1989.

HEMAIS, C.A., BARROS, H.M., PASTORINI, M.T. O Processo de Aquisição de Tecnologia pela Indústria Petroquímica Brasileira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11, p. 190-200, 2001.

HOUDECK, J. M., HEMLER, C. L., PITTMAN, R. M., UPSON, L. L. Developing a Process for the New Century. *PTQ Spring 2001*. Disponível em http://www.eptq.com, acessado em setembro de 2005.

HOUDECK, J. M. Rebalance Gasoline Surplus by Maximising FCC Propylene. In: *ERTC 10th Annual Meeting*, Viena, Áustria, 2005.

HOUDEK, J.M., ANDERSEN, J. On-purpose Propylene – Technology Developments. In: *ARTC 8th Annual Meeting*. Kuala Lumpur, abril de 2005.

JOHSON, A. R., LETSZCH, W. S., SWATY T. E., BOWEN, C. P. Emerging Technologies in the Petrochemical Refinery. Stone & Webster, INC, 2002.

LI-ZAI-TING, XIE CHAO-GANG, ZHANG ZHI-GANG, ZHANG JIU-SHUN. Olefin Production Technology with Adjustable Propylene/Ethylene Ratio by Catalytic Cracking Route. SINOPEC, technical paper, 2002.

KHADIM, M.A., SARBAR, M.A. Role of Asphaltene in Oil Field Emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 23, p. 213-221, 1999.

KLINE, C. Maximizing profits in chemicals. *Chemtec*, p. 110-117, 1976.

LAWLER, D., LETZSCH, W., DHAIDAN, F. Advances in FCCU Technology for the Production of Olefins. In: *18o World Petroleum Congress*. África do Sul, setembro de 2005.

LÉON, O., ROGEL, E., SPIDEL, J., TORRES, G. Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. *Energy & Fuels*, 14, p. 6-10, 2000.

LEN, A. S., PAVONE, T. An Alternative Option for Producing Light Olefins. *PTQ Winter 2004*. Disponível em http://www.eptq.com. Acesso em setembro de 2005.

LESEMANN, M., CHENG, W. C., NEE, J. R. D., SOBRINOS, S., McELHINEY, G. Taking FCC Propylene to New Levels. In: *ERTC 10th Annual Meeting*, Viena, Áustria, 2005.

LETZSCH, W. S. Petrochemical Building Blocks from Heavy Oils. *PTQ Summer 1999*. Disponível em http://www.eptq.com, acessado em setembro de 2005.

LIU, C., DENG, Y., PAN, Y. Effect of ZSM-5 on the aromatization performance in cracking catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 215, p. 195-199, 2004.

MAADHAD, A.G., ABUL-HAMAYEL, M., AITANI, A.M., INO, T., OKUHARA, T. Down-flowing FCC reactor. *Oil & Gas Journal*, 2000.

MAINENTI, M.R.M., PINHO, A.R., KARAM, J.E.C., RAMOS, J.G.F., DUBOIS, A.M. Panorama da Integração Refino-Petroquímica na Petrobras. In: *Rio Oil&Gas*, Rio de Janeiro, Brasil. Setembro, 2006.

MANDAL, S., SHAH, S.K., BHATTACHARYYA, D., MURTHY, V.L.N., DAS, A.K., SINGH, S., THAKUR, R.M., SHARMA, S., DIXIT, J.K., GOHOSH, S., DAS, S.K., SANTRA, M., SAROYA, L.L., RAO, M.R., MISHRA, G.S., MAKHIJA, S. Process for the production of high yield of LPG and light olefins. **US Patent** 5,846,402, 1998.

MILLER, R.B., NICCUM, P.K., CLAUDE, A.M., SILVERMAN, M.A., BHORE, N.A., CHITNIS, G.K., McCARTHY, S.J., LIU, K. Maxofin FCC: A Novel Process for maximizing light olefins using a new generation ZSM-5 additive. *Akzo Nobel Catalysts Symposium*, F-11, Noordwijk, 1998.

MOREIRA, C., FERNANDES, E., GOMES, G.L., DVORSAK, P., HEIL, T.B.B., BASTOS, V.D. Potencial de Investimentos no Setor Petroquímico Brasileiro 2007-2010. BNDES, 2006.

MOURA, L. F. Acidez de Catalisadores por TPD de Amônia, In: *2º Curso Ibero Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes*, São Carlos, 2001.

MURGICH, J., RODRIGUEZ, J.M., ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy & Fuels*, 10, p. 68-76, 1996.

NAKANO, D. N., GARCIA, R. C. Petroquímica, Relatório Setorial Preliminar – FINEP – Rede DDP, 2003. Disponível em http://www.finep.gov.br/. Acesso em novembro de 2004.

PAIVA, C.L., COUTINHO, F.C.C., WERNICKE, J., TUNDIDOR., M.A.D., CARDOSO, R.A., INOCÊNCIO, R.G. Unidade de Processamento de Gás de Refinaria. In: *6° Seminário de produtores de Olefinas e Aromáticos*, São Paulo, 2003.

PELAI, F.M. Reestruturação patrimonial na indústria petroquímica brasileira – abordagem a partir dos conceitos de direitos de propriedade, custos de agência e custos de transação. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas/ Instituto de Economia, São Paulo, 2006.

PERRONE, O.V. Alternative Feedstocks for theBrazilian Petrochemical Industry. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*. Rio de Janeiro, setembro de2006.

PETROBRAS, 2003. Relatório Anual.

PETROBRAS, 2004. *Plano Estratégico Petrobras 2015*. Disponível em http://www2.petrobras.com.br/portal/frame_ri.asp?pagina=/ri/port/ApresentacoesEventos/Apresentacoes/Apresentacoes.asp. Acesso em julho de 2004.

PETROBRAS, 2006. Plano Estratégico Petrobras 2015.

PETROBRAS, 2007. *Produção de petróleo pela Petrobras superou dois milhões de barris por dia.* Disponível em www2.petrobras.com.br/ri/spic/bco_arq/Release2milh%C3%B5esPort.pdf. Acesso em maio de 2008.

PINE, L. A., MAHER, P. J., WACHTER, W. A. Predictions of cracking catalyst behaviour by a zeolite unit cell size model. *Journal of Catalysis*, v. 85, p. 466-476, 1984.

PINHO, A. R., RAMOS, J. G. F. Avanços do FCC Petroquímico. In: *6º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico.* Rio Grande do Sul, setembro de 2005.

PIMENTA, R., PINHO, A. Maximização de Olefinas Leves em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*. Rio de Janeiro, setembro de 2004.

PINHO, A.R., MAESHIRO, K., HUZIWARA,W.K., MORGADO, JR. E., ALMEIDA, M.B.B., SILVA, M., PATRÍCIO, JR. N. Ultra-Selective FCC Process with Donflow Reactor and Optimized Catalyst System. In: *17º Word Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 2002.

PINHO, A. R. O FCC Petroquímico e Seu Papel no Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro. In: *Instituto Brasileiro de Petróleo*. Rio de Janeiro, abril de 2006.

PINTO, A. K. Futuro do Refino no Brasil. In: *Seminário: Futuro de Refino de Petróleo no Brasil*, IBP, Rio de Janeiro, 2004.

PLOTKIN, J. The Changing Dynamics of Olefin Supply/Demand, Nexant Chem Systems. In: *Gas-Fuel 05 Symposium*. Bélgica, novembro/2005.

PQU - Petroquímica União, 2008. Disponível em: <http://www.pqu.com.br>. Acesso em março de 2008.

PRATES, C.P., PIEROBON, E.C., COSTA, R.C., FIGUEIREDO, V.S. Evolução da oferta e da demanda de gás natural no Brasil. Disponível em http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set2402.pdf. Acesso em março de 2008.

PROMINP. Programa de Mobilização da Indústria Nacional de Petróleo e Gás Natural. Material do curso de qualificação de engenheiro de processo de Downstream. 2007.

RABELLO, C.R.K. Integração Refino Petroquímica. Palestra Técnica. Escola de Química/UFRJ, junho de 2007.

REDHWI, H., INO, T., FUJIYAMA, Y., KLEEMEIER, K., DEAN, C., AL-NEMER, M., ABUL-HAMAYEL, M., MAADHAH, A. Meeting Olefins Demand in a Novel FCC Technology. In: *18o World Petroleum Congress*. África do Sul, setembro de 2005.

RIOPOL - Rio Polímeros, 2008. Disponível em: http://www.riopol.com.br. Acesso em em março de 2008.

ROSSINI, S. The impact of catalytic materials on fuel reformulation. *Catalysis Today*, 77, p.467-484, 2003.

SANTOS, P.C. Desafios para a implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil. Projeto Final de Curso. Escola de Química/UFRJ, setembro de 2006.

SPEIGHT, J.G., LONG, R.B. The Concept of Asphaltenes Revisited. In: *AlChe Spring National Meeting Prepint*, 1995.

STOCKER, M. M. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29, p. 3, 1999.

SZKLO, A., MACHADO, A., SCHAEFFER, R., SIMÕES, A., MARIANO, J. Placing Brazil's heavy acid oils on international markets. *Energy Policy*, 34, p. 692-705, 2006.

TALLMAN, M.J., ENG, C. KBR SUPERFLEXSM Process to Significantly Upgrade Fischer-Tropsch Liquids at Sasol, In: *5th EMEA Petrochemicals Technology Conference*, Paris, 2003.

TAVARES, M.E.E. Análise do refino no Brasil: estado e perspectivas - uma análise "cross-section". Tese de Doutorado, Programa de Planejamento Energético COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

THOMAS, J.E. Organizador. *Fundamentos da Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001.

TYNJÄLÄ, P., PAKKANEN, T. T. Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with Ba^{+2}, Al^{+3} and La^{+3} ion -exchange. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 110, p. 153-161, 1996.

YARRANTON, H.W., ALBOUDWAREJ, H., BECK, J., SVRCEK, W.Y. Sensitivity of Asphaltene Properties to Separation Techniques. *Energy & Fuels*, 16, p. 462-469, 2002.

VON VELSEN, J. F., GIERMAN, RIK H., SCHOEBER, W. J. A. H., WOOD, J. C. L. Petrochemical Steam Crackers as Refinery Upgrading Units, technical paper, 2003.

WANG, J., FAN, T., BUCKLEY, J.S. Evaluating Crude Oils by SARA Analysis. In: *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium in Tulsa*, Oklahoma, p. 13-17, 2002.

WONGTSCHOWSKI, P.; (2002). "Indústria Química: Riscos e Oportunidades". São Paulo: Edgard Blucher, 215p.

WU, Z., LIU, S., XIE, S., WANG, Q. Effect of acid strength distribution on conversion of FCC gasoline over a ZSM-5 zeolite catalyst. *React. Kinet. Catal. Lett*, v. 84, p. 45-51, 2005.

APÊNDICE A1

Parte desta dissertação foi publicada/apresentada nos seguintes periódicos e congressos:

Periódicos:

- A importância do desenvolvimento de novas tecnologias para a Integração Refino/Petroquímica (Revista Petro&Química, Edição 304, 2008)

- A importância do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro no mercado nacional de resinas *commodities* (Revista Petro&Química, Edição 301, 2008)

- The importance of the new petrochemical complex of Rio de Janeiro (COMPERJ) for the Brazilian refining and petrochemical industry (Chemistry Today, vol 25 nº 6 - November/December 2007)

- Um Novo Desafio para a Indústria Nacional de Petróleo (TN Petróleo, nº 50 - novembro de 2006)

- Fontes de matérias-primas e tecnologias de conversões de frações pesadas para obtenção de petroquímicos (Revista Petro&Química, Edição 288, 2006)

Congressos:

- O papel da inovação tecnológica na integração refino petroquímica no Brasil (4º PDPETRO - Campinas /Outubro de 2007)

- A importância do complexo petroquímico do Rio de Janeiro no mercado nacional de resinas *commodities* (9º Congresso Brasileiro de Polímeros – Campina Grande/ Setembro de 2007)

- Avaliação da Influência do Catalisador nas Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido para Produção de Petroquímicos Básicos (14º Congresso Brasileiro de Catálise – Porto de Galinhas/Agosto de 2007)

- Fontes de matérias-primas e tecnologias de frações pesadas para petroquímicos (Rio Oil & Gas 2006 Conference/Apresentação Oral - Rio de Janeiro/Setembro de 2006)

- Alternativas tecnológicas para a maximização da produção de olefinas leves para atender o crescente mercado de poliolefinas (8º Congresso Brasileiro de Polímeros - Águas de Lindóia/ Novembro de 2005)