ESCOLA DE QUÍMICA - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
PATRÍCIA CARNEIRO DOS SANTOS

RECENTES IMPACTOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA SOBRE O PARQUE DE REFINO

Dissertação apresentada ao Corpo Docente do Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadores: Prof. Peter Rudolf Seidl, *Ph.D.*
Prof.ª Suzana Borschiver, *D.Sc.*

RIO DE JANEIRO – RJ, BRASIL
SETEMBRO DE 2008

RECENTES IMPACTOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA SOBRE O PARQUE DE REFINO

Patrícia Carneiro dos Santos

Dissertação 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 - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

_____

Carlos René Klotz Rabello (Petrobras), D.Sc.

_____

Prof. José Vitor Bomtempo Martins, D.Sc.

_____

Prof.ª Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

_____

Montserrat Motas Carbonell (Petrobras), D.Sc.

Orientadores:

_____

Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

_____

Prof.ª Suzana Borschiver, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Setembro de 2008

Santos, Patrícia Carneiro dos.

Recentes Impactos da Indústria Petroquímica sobre o Parque de Refino / Patrícia Carneiro dos Santos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

xiii, 131 p.; il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientadores: Peter Rudolf Seidl e Suzana Borschiver.

1. Petroquímica. 2. Parque de Refino. 3. Indústria Petroquímica no Refino - Dissertação. I. Seidl, Peter Rudolf e Borschiver, Suzana. II - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química, 2008. III. Título.

Dedico esta dissertação à minha mãe, grande incentivadora de meu aperfeiçoamento pessoal e profissional.

A arte da vida consiste em

fazer da vida uma obra de arte.

(Mohandas Gandhi)

AGRADECIMENTOS

Aos familiares, em especial meus pais e irmão, pelo incentivo e apoio incondicionais durante toda a minha vida acadêmica.

Aos numerosos amigos da faculdade e do trabalho, que colaboraram direta ou indiretamente para a elaboração desta dissertação.

À Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela excelente formação acadêmica oferecida.

Ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, durante o primeiro mês de mestrado.

A todos os professores do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pela competência com a qual oferecem o curso. Em especial, aos orientadores deste estudo, Peter Seidl e Suzana Borschiver, e aos professores Frederico Wanderley Tavares, José Vitor Bomtempo Martins, Márcio Nele de Souza e Ricardo de Andrade Medronho. Agradeço também a atenção dos professores Edmar Luiz Fagundes de Almeida (Instituto de Economia – UFRJ) e Paulo Fernando Frutuoso Ferreira e Melo (Programa de Engenharia Nuclear – COPPE/UFRJ).

Aos profissionais da Petrobras, que contribuíram para o engrandecimento desta dissertação através de entrevistas, palestras e envio de informações: Andréa de Rezende Pinho, Carlos René Klotz Rabello, Daniela Emília Bastos Lopes, José Geraldo Furtado Ramos, Luiz Fernando Leite, Marco Antônio Farah, Montserrat Motas Carbonell, Nilo Índio do Brasil, Oscar Chamberlain Pravia e Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto.

Resumo da Dissertação apresentada à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

RECENTES IMPACTOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA SOBRE O PARQUE DE REFINO

Patrícia Carneiro dos Santos

Setembro, 2008

Orientadores: Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Prof.ª Suzana Borschiver, D.Sc.

A demanda global por insumos petroquímicos, principalmente pelas olefinas leves (eteno e propeno), apresenta perspectiva de acentuado crescimento, o que estimula a busca por novos processos produtivos e pela otimização de tecnologias tradicionais. Com a taxa de crescimento da demanda por propeno ligeiramente superior à do eteno, elevação de preços e dificuldade no suprimento de matérias-primas para a petroquímica, como a nafta e o gás natural, o tradicional processo de craqueamento a vapor não é capaz de atender sozinho à esta demanda e/ou fornecer margens elevadas. Como a dinâmica do mercado de petroquímicos também influencia o refino, houve um significativo progresso no desenvolvimento de tecnologias para o refino petroquímico, promovendo uma maior integração entre ambas as atividades. Esta integração oferece grandes oportunidades de sinergia, uma vez que estas indústrias compartilham desafios como aumentar a eficiência de processos, atender às legislações ambientais cada vez mais severas e otimizar o uso de utilidades. As novas especificações para combustíveis também contribuem para esta aproximação. Afinal, as correntes de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos que se tornarão disponíveis neste novo contexto poderão ser direcionadas para a produção de petroquímicos, gerando produtos de grande valor agregado. O craqueamento catalítico petroquímico é um exemplo de avanço do refino petroquímico. Baseado numa maior severidade operacional que o FCC tradicional, ele permite maior rendimento em eteno e propeno, além de produzir uma nafta bastante aromática. Entretanto, para se beneficiar de tal integração e aproveitar a oportunidade de adicionar valor a petróleos não-convencionais (que tendem a crescer em importância no mercado), os refinadores vêm privilegiando (e adaptando) processos de conversão e tratamento no esquema de refino, de maneira a obter maior rendimento em derivados nobres. Os gases residuais de refinaria correspondem a mais uma alternativa de matéria-prima petroquímica que vem sendo aproveitada. Assim, a refinaria, originalmente projetada para a produção de combustíveis, passa a ser encarada como uma interessante fonte de petroquímicos, dando origem às refinarias petroquímicas. Esta dissertação fornece um panorama dos recentes impactos da petroquímica sobre o parque de refino, assim como exemplos de integração refino-petroquímica no mundo.

Abstract of Dissertation presented to Escola de Química/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.).

RECENT IMPACTS OF PETROCHEMICAL INDUSTRY ON REFINING

Patrícia Carneiro dos Santos

September, 2008

Advisors: Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Prof. ª Suzana Borschiver, D.Sc

Global demand for light olefins (ethylene and propylene) points to strong prospects for growth, stimulating investments in overall productive capacity. With propylene demand growing slightly faster than that of ethylene, rising prices and difficulties in supplies of petrochemical feedstocks such as naphtha or natural gas, steam crackers alone are not able to fill the light olefins gap nor do they allow extraordinary margins. As petrochemical market dynamics also influence refining activities, there has been significant progress in the development of technologies for petrochemical refining, leading to a larger degree of integration between the refining and petrochemical industries. This integration offers great opportunities for synergism since both industries share many common challenges, like increasing process efficiency, meeting more severe environmental requirements and optimizing the use of utilities. New specifications for fuels also contribute to this approximation since additional olefinic and aromatic hydrocarbon streams will become available in refineries. Petrochemical catalytic cracking is an example of advances in petrochemical refining. Based on a higher severity operation of the traditional FCC, it permits higher ethylene and propylene yields, besides producing highly aromatic naphtha. However, to take full advantage of the opportunity to add value to non-conventional oils (which tend to increase in importance in oil markets) while to still have enough feedstock for cracking, deep conversion and treatment processes should also be present in refining schemes. Refinery off-gases correspond to another alternative feedstock for petrochemicals. Thus, a refinery (originally projected for production of fuels) has become an alternative source of petrochemicals, making possible the conception of petrochemical refineries that may be integrated or not to a petrochemical complex. This dissertation provides an overview of the recent impacts of petrochemicals demands on refining processes as well as an update of the refining-petrochemistry scenario in the world.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 2

1.1 Objetivo 4

1.2 Motivação 4

1.3 Organização do Estudo 5

2 METODOLOGIA DE PESQUISA 8

2.1 Objetivo 8

2.2 Metodologia de Pesquisa e Fontes de Consulta 8

2.3 Breve Histórico 9

2.4 Publicações de Artigos e Participações em Congressos Nacionais e Internacionais 12

3 TENDÊNCIAS NO MERCADO ATUAL DE PETROQUÍMICOS 15

3.1 Objetivo 15

3.2 Breve Caracterização da Indústria Petroquímica 15

3.3 Principais Tendências do Mercado de Petroquímicos 19

3.3.1 Movimentação de Empresas no Setor 19

3.3.2 Perfil de Oferta e Demanda das Olefinas Leves 20

3.3.3 Matérias-Primas Petroquímicas e Capacidade Produtiva 30

3.4 Desafios a Serem Superados pela Indústria Petroquímica 36

4 INTERFACE REFINO-PETROQUÍMICA39

4.1 Objetivo 39

4.2 A Dinâmica de Mercado da Indústria Petroquímica e o Parque de Refino 39

4.2.1 Esquema de Refino 39

4.2.2 Matérias-primas 41

4.3 Importância da Integração Refino-Petroquímica 50

4.4 Integração Refino-Petroquímica no Brasil 53

4.4.1 A Nova Interface Refino-Petroquímica no Brasil 57

5 AVANÇOS TECNOLÓGICOS PARA O REFINO PETROQUÍMICO 65

5.1 Objetivo 65

5.2 Principais Inovações Tecnológicas para o Refino Petroquímico 65

5.2.1 Cenário Atual 65

5.2.2 Tecnologias para a Maior Conversão de Gasóleos e Naftas em Petroquímicos 73

5.2.3 Tecnologias para a Maior Conversão de Resíduos em Médios e Leves 86

5.3 Desafios a Serem Enfrentados pelo Refino Petroquímico 93

6 EXEMPLOS DE EMPREENDIMENTOS COM INTEGRAÇÃO REFINO-PETROQUÍMICA 96

6.1 Objetivo 96

6.2 Exemplos no Mundo 96

6.2.1 África do Sul 96

6.2.2 Arábia Saudita 98

6.2.3 Brasil 100

6.2.4 China 105

6.2.5 Índia 106

6.3 Breve Comparação entre os Exemplos de Complexos Petroquímicos Integrados 107

7 CONCLUSÃO 110
SUGESTÕES 113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 116

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Exemplos de Empresas Atuando na Indústria Petroquímica..... 20
Figura 3.2: Coeficiente de Elasticidade-Renda do Eteno a Nível Mundial no Período 1990-2011 (Série Histórica e Previsão)..... 21
Figura 3.3: Crescimento da Demanda Interna por PE e PP Comparado com o PIB Brasileiro no Período 1995-2005 21
Figura 3.4: Demanda Mundial de Derivados x Capacidade Instalada no período 1996-2006. 22
Figura 3.5: Histórico e Projeção da Demanda Mundial por Alguns Petroquímicos 22
Figura 3.6: Perfil da Demanda e Oferta Mundial de Eteno no Mundo em 2007 23
Figura 3.7: Perfil da Demanda e Oferta Mundial de Propeno no Mundo em 2007..... 23
Figura 3.8: Crescimento da Demanda por Poliolefinas para Alguns Países 24
Figura 3.9: Importação de Petroquímicos na Índia (em toneladas equivalentes de eteno)..... 25
Figura 3.10: Consumo e Demanda de Polietileno na China 25
Figura 3.11: Demanda Interna x Exportações de Poliolefinas no Oriente Médio..... 26
Figura 3.12: Demanda de Derivados de Eteno na América do Sul 26
Figura 3.13: Importações Estadunidenses de Filmes e Sacolas Plásticas (em Volume Equivalente da resina PE)..... 27
Figura 3.14: Balanço Previsto entre Oferta e Demanda de Eteno no Brasil, em 10^3 t/a..... 27
Figura 3.15: Balanço Previsto de Oferta e Demanda de Propeno no Brasil, em 10^3 t/a..... 28
Figura 3.16: Aumento da Produção de Bens de Consumo na China..... 29
Figura 3.17: Consumo Interno e Exportações de Produtos Plásticos na China 29
Figura 3.18: Importação de Manufaturados pelos Estados Unidos (exceto países membros do NAFTA - *North America Free Trade Agreement*), com Destaque para a Participação da China nas Importações 30
Figura 3.19: Comércio Internacional de Nafta por Região (10^6 bpd)..... 31
Figura 3.20: Busca por Economia de Escala nas Unidades de Eteno..... 32
Figura 3.21: Participação da Índia e da China no Crescimento da Demanda Mundial por Petróleo..... 32
Figura 3.22: Aumento de Capacidade de Produção de Eteno no Período 2000-2012, com Destaque para Ampliação de Arábia Saudita e China 33
Figura 3.23: Movimentação de Produtos Plásticos no Mundo..... 34
Figura 3.24: Consumo de PP e PE per capita para Brasil, China, Europa e Estados Unidos .. 35
Figura 4.1: Encadeamento das Atividades do Refino e Petroquímica..... 39
Figura 4.2: Processos de Conversão Usados para Cada Constituinte da Corrente C4 47
Figura 4.3: Exemplo de Cargas para a Produção de Eteno em Unidades do Oriente Médio... 48
Figura 4.4: Distribuição de Produtos no Craqueamento a Vapor para Diferentes Tipos de Carga 49
Figura 4.5: Custos de Produção de Eteno no Mundo – 2007..... 49
Figura 4.6: Biorrefinaria – Possíveis Rotas..... 50
Figura 4.7: Diferencial de Preços Entre Petróleos Leves e Pesados em Dólares Canadenses. 51
Figura 4.8: Diferencial de Preços na Cadeia Nafta-Eteno-HDPE..... 52
Figura 4.9: Diferencial de Preços na Cadeia Nafta-Propeno-PP..... 52
Figura 4.10: Investimentos em *Downstream* pela Petrobras, Segundo o Plano de Negócios 2008-2012..... 54
Figura 4.11: Processamento de Petróleo no Brasil e no Exterior pela Petrobras 54
Figura 4.12: Pólos Petroquímicos no Brasil..... 55
Figura 4.13: Exemplos de Produção Esperada de Gás Natural com o PLANGAS na Região Sudeste..... 56

Figura 4.14: Importações e Exportações Brasileiras – Produtos Químicos – 1991/2007..... 58
Figura 4.15: Antiga Estrutura da Petroquímica no Brasil 61
Figura 4.16: Estrutura Consolidada da Petroquímica no Brasil 61
Figura 5.1: Comparativo Esquemático de Consumo de Energia em Processos Térmicos e Catalíticos para a Produção de Olefinas..... 66
Figura 5.2: Petróleo Leve x Petróleo Pesado x Expansão da Capacidade de Refino no Mundo 67
Figura 5.3: Exemplos de Novos Projetos para a Produção de Propeno no Oriente Médio 72
Figura 5.4: Exemplos de Novos Projetos para a Produção de Propeno na Ásia 72
Figura 5.5: Seção de Reação do Processo de PetroFCC..... 76
Figura 5.6: Configuração do Equipamento do Superflex 78
Figura 5.7: Comparação entre Reatores de FCC do Tipo *Riser* e *Downer*..... 80
Figura 5.8: FCC de Duplo *Riser* Externo da Petrobras, Instalado na RPBC e na REPLAN . 81
Figura 5.9: Unidade de FCC com Duplo *Riser* Externo na REPLAN..... 81
Figura 5.10: Configuração *Downflow* da Petrobras..... 82
Figura 5.11: Conversor Avançado da Petrobras para o Craqueamento de Resíduos (PAC^{RC}) 83
Figura 5.12: Zeólitas do Tipo Y e ZSM-5..... 84
Figura 5.13: Craqueamento Catalítico de Olefinas Versus Craqueamento Térmico..... 84
Figura 5.14: Reatividade das Cargas Pesadas no craqueamento catalítico petroquímico 85
Figura 5.15: RFCC com Regenerador de Dois Estágios, criado por AXENS 88
Figura 5.16: Impacto das Condições Operacionais Sobre o Perfil de Rendimentos de um FCC 89
Figura 6.1: Localização dos Complexos da Sasol na África do Sul..... 97
Figura 6.2: Implantação do Superflex em Secunda..... 98
Figura 6.3: Cerimônia do Complexo Árabe PETRORabigh..... 99
Figura 6.4: Metodologia de Planejamento do Novo Complexo Petroquímico 101
Figura 6.5: Comperj - Unidade de Petroquímicos Básicos..... 103
Figura 6.6: Integração Refino-Petroquímica no COMPERJ..... 105

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Caracterização Básica das Etapas da Indústria Petroquímica 16
Tabela 3.2: Projetos de Produção de Petroquímicos a Partir de Matérias-Primas Alternativas no Brasil..... 37
Tabela 4.1: Expectativa Mundial de Demanda de Matérias-Primas para a Petroquímica..... 42
Tabela 4.2: Composição do Gás de Refinaria Disponível para a Ampliação da Quattor - Unidade Químicos Básicos ABC (antiga Petroquímica União – PQU)..... 45
Tabela 4.3: Valor Agregado por 100 Unidades do Gás Natural..... 52
Tabela 5.1: Alguns Exemplos de Tecnologias de Craqueamento Catalítico para Produção de Petroquímicos 69
Tabela 5.2: Comparação entre Tecnologias para a Produção de Propeno a partir de Corrente C4 70
Tabela 5.3: Parâmetros Típicos de Operação para DCC, FCC e Craqueamento a Vapor..... 74
Tabela 5.4: Parâmetros Típicos de Operação de um CPP..... 75
Tabela 5.5: Comparação entre o Perfil de Aromáticos na Nafta Obtida por DCC, CPP e Craqueamento a Vapor..... 75
Tabela 5.6: Rendimentos Gerais de FCC Convencional e PetroFCC a partir de Gasóleo de Vácuo Típico..... 77
Tabela 6.1: Produção Prevista no Comperj 104
Tabela 6.2: Comparação entre Complexos Petroquímicos Integrados – África do Sul, Arábia Saudita, Brasil, China e Índia 107

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A indústria petroquímica, nos últimos anos, vem participando de um novo ciclo de desafios, com mudanças na dinâmica de consumo dos petroquímicos básicos, especificações mais rígidas na produção, elevação de preço das tradicionais fontes de matérias-primas (nafta e gás natural) e, mais recentemente, maior participação de matérias-primas renováveis para a produção de petroquímicos de 1ª e 2ª gerações (por exemplo, produção de eteno a partir do etanol da cana-de-açúcar).

O mercado de petroquímicos encontra-se aquecido, impulsionado principalmente pelo crescimento de economias asiáticas, como a chinesa e a indiana. Dentre as olefinas leves, destaca-se o acentuado crescimento da demanda por propeno, que superou a taxa de crescimento da demanda por eteno. Em relação aos aromáticos, nota-se uma grande procura por para-xileno, usado na produção do ácido tereftálico purificado (PTA). O PTA é matéria-prima para o poli-etileno tereftalato (PET), tanto em grau fibra ou garrafa.

A especificação mais rígida de produtos petroquímicos diz respeito, principalmente, ao controle dos processos de polimerização e aos possíveis aspectos ambientais envolvidos nestes processos. Porém, esta última questão não é exclusiva da petroquímica, estando presente em toda a cadeia produtiva petrolífera, desde a etapa de exploração e produção do petróleo e gás natural (*upstream*) até o respectivo processamento, distribuição e comercialização de derivados (*downstream*). Há uma preocupação crescente em relação às emissões de CO_2, SO_2, NO_X e particulados que ocorrem no decorrer destas atividades, pois estas emissões contribuem para o aquecimento global e a ocorrência de fenômenos indesejáveis, como a chuva ácida. Existem também preocupações com as emissões de efluentes líquidos e resíduos, visando atender legislações ambientais cada vez mais rígidas. Outro fator da especificação mais rígida dos produtos petroquímicos é decorrente da busca

por produtos de melhor qualidade, tanto nas etapas posteriores de processamento quanto na geração de um produto final diferenciado e/ou com melhor desempenho.

A elevação de preço das matérias-primas petroquímicas vem ocorrendo em virtude de uma série de fatores. Primeiramente, deve-se destacar o grande acréscimo de preço do barril de petróleo nos últimos anos, que atingiu marcas históricas. Além disso, a tendência de diminuição da qualidade dos petróleos[1] processados, aliada ao crescimento da demanda por petroquímicos básicos em nível internacional, prevê uma dificuldade de fornecimento de nafta e contribuiu para aumentar o preço relativo da nafta em comparação ao preço do petróleo. Também é necessário lembrar que as matérias-primas petroquímicas podem ser direcionadas para uso energético, promovendo uma concorrência quanto ao uso e contribuindo para a valorização da nafta como matéria-prima petroquímica.

A alta de preços registrada nos petroquímicos também proporcionou um maior direcionamento de pesquisas em torno dos biopolímeros. Assim, apesar de a produção de polímeros através de biomassa (cana de açúcar, milho ou óleo vegetal, dentre outros) ter necessidade de superar alguns desafios tecnológicos, como a ampliação de escala, redução de custo e melhorias na qualidade dos produtos, ela vem ganhando importância no mercado internacional.

Em uma indústria naturalmente integrada como a petrolífera, a estrutura e o comportamento de cada um dos setores podem influenciar o comportamento e os resultados dos demais (TAVARES, 2005). É o que se verifica entre a petroquímica e seu elo à montante na cadeia produtiva petrolífera: o refino, dada a grande interligação destas atividades. As mudanças ocorridas na petroquímica impactam diretamente o refino, que precisa promover um desenvolvimento contínuo de seus processos para acompanhar estas novas tendências.

---

[1] Neste texto, os termos óleo cru, óleo ou somente cru serão usados como sinônimos do petróleo. Entretanto, na língua inglesa, por exemplo, há uma certa diferenciação entre *petroleum* (petróleo, em inglês) e *crude oil* (óleo cru, em inglês): o primeiro termo é mais abrangente, englobando o *crude oil*, condensado e derivados do gás natural, entre outros; já o segundo termo refere-se ao óleo que é encaminhado para processamento nas refinarias, como o Marlim e o Árabe Leve (EIA, 2007).

Assim, torna-se oportuno analisar como as mudanças descritas afetam o parque de refino. Atualmente, observa-se uma tendência de maior aproximação das atividades de refino com as da petroquímica, dados os benefícios passíveis de serem obtidos com esta integração. Existem diversas maneiras de o parque de refino adequar-se para uma maior produção de petroquímicos básicos, em especial, as olefinas leves. A adaptação de processos já existentes, como mudanças em unidades de craqueamento catalítico fluido (do inglês, *Fluidized Catalytic Cracking* – FCC), ou a implantação de novos processos, como a Unidade de Processamento de Gás de Refinaria – UPGR, permitem que as refinarias maximizem a produção de insumos petroquímicos. Outra opção é a integração através de um novo parque, configurado de modo a promover especialmente o abastecimento petroquímico. Entretanto, esta alternativa demanda um investimento superior às anteriores e deve ser comparada com as avaliações técnico-econômicas das outras alternativas de modo a garantir a viabilidade do projeto.

1.1 Objetivo

Esta dissertação tem por objetivo apontar os recentes impactos da indústria petroquímica sobre o parque de refino, visando a uma maior produção de olefinas leves no Brasil e no mundo. Deste modo, estudam-se as dinâmicas de consumo de petroquímicos básicos e os avanços nas tecnologias de refino disponíveis para a produção dos mesmos, dada a atual conjuntura da atividade petrolífera no mundo.

1.2 Motivação

O mercado de petroquímicos encontra-se em uma fase de acentuadas mudanças, que impactam não só o modo de atuação das empresas do setor mas também as tecnologias para a produção dos mesmos. Nota-se uma crescente procura por olefinas leves, como o eteno e o propeno (especialmente este), que demanda avanços nos processos tradicionais de produção, como o craqueamento catalítico fluido e a pirólise (cujo rendimento em eteno costuma ser o dobro daquele em propeno). Assim, tais mudanças também ajudam a promover

desenvolvimentos nas tecnologias de refino, de modo que seja possível obter derivados nobres a partir de petróleos cada vez mais pesados, cuja participação é crescente no mercado internacional. Portanto, um estudo sobre os impactos da petroquímica no parque de refino mostra-se adequado na medida que permite um maior esclarecimento destas recentes mudanças.

1.3 Organização do Estudo

A dissertação foi dividida em sete capítulos, enunciados a partir desta introdução (capítulo 1), que tratam das recentes mudanças no mercado de petroquímicos e o avanço das tecnologias de refino para a superação dos desafios enfrentados por ambas as atividades.

O capítulo 2 - Metodologia de Pesquisa - tem a função de apresentar a metodologia segundo a qual este estudo foi elaborado, além de contextualizá-lo e fornecer uma revisão da literatura sobre o assunto desta dissertação. Adicionalmente, o capítulo aponta as fontes de informação consultadas para o desenvolvimento deste trabalho.

O capítulo 3 - Tendências no Mercado Atual de Petroquímicos - expõe um panorama recente sobre a atividade petroquímica a nível mundial, enfocando a dinâmica de mercado de eteno e propeno. Os principais desafios a serem enfrentados por esta indústria e a atuação das maiores empresas deste ramo igualmente fazem parte deste capítulo.

O capítulo 4 - Interface Refino-Petroquímica - evidencia o encadeamento destas atividades e discute sobre a tendência de integração refino-petroquímica como uma alternativa para a expansão petroquímica, de acordo com o cenário mundial de petróleo. O capítulo também mostra como as recentes mudanças ocorridas na petroquímica refletem-se na atividade de refino e as alterações no cenário brasileiro da integração refino-petroquímica.

O capítulo 5 - Avanços Tecnológicos para o Refino Petroquímico - trata do desenvolvimento nos processos de refino para a maximização da produção de olefinas leves. Deste modo, apresentam-se as melhorias nos processos de conversão, como o craqueamento

catalítico fluido e o coqueamento retardado, que contribuem para promover uma maior oferta de petroquímicos. Tecnologias desenvolvidas especificamente para a produção de propeno também são discutidas neste capítulo.

O capítulo 6 - Exemplos de Complexos Petroquímicos Integrados - fornece exemplos de unidades petroquímicas integradas às refinarias no mundo, evidenciando como a reestruturação da petroquímica pode ocorrer segundo diferentes concepções, respeitando a disponibilidade de matéria-prima e/ou dinâmica de consumo dos mercados interno e externo.

Por fim, o capítulo 7 - Conclusão - proporciona, de maneira sucinta, os principais resultados obtidos a partir das análises realizadas ao longo da dissertação.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA DE PESQUISA

2 METODOLOGIA DE PESQUISA

2.1 Objetivo

Este capítulo tem por objetivo indicar a metodologia de pesquisa e as principais fontes de consulta utilizadas neste estudo. Através da revisão de leitura apresentada, há também a contextualização deste estudo na literatura.

2.2 Metodologia de Pesquisa e Fontes de Consulta

A elaboração deste estudo baseia-se numa revisão bibliográfica, nacional e internacional, na busca de informações sobre as recentes mudanças na indústria petroquímica e os avanços nas tecnologias de refino petroquímico. Esta pesquisa estendeu-se até agosto/2008. Os dados coletados, de acordo com seus níveis de importância, foram selecionados para a elucidação deste estudo e serviram como apoio técnico para o mesmo.

Inicialmente, realizou-se o levantamento do estado da arte do setor. Os materiais utilizados para tal fim foram dissertações de mestrado, teses de doutorado, publicações técnicas, periódicos, informativos, sítios eletrônicos e meios de comunicação tradicionais (revistas e jornais).

Os mecanismos especializados de busca através da internet, como o *SciFinder Scholar-CAS*, *Science Direct*, Portal Periódicos Capes e *Scholar Google*, forneceram valiosas fontes de informação, permitindo o acesso à numerosas publicações científicas.

As dissertações e teses foram obtidas principalmente através de páginas na internet de diversas universidades, como a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e Universidade de São Paulo (USP). As monografias do Curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo, que ocorre através de um convênio entre o Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ) e Petrobras, mostraram-se de grande valia para a elaboração desta dissertação.

Os sítios eletrônicos de organizações ligadas ao setor de petróleo e gás natural também foram importantes para a construção do acervo bibliográfico deste estudo. Algumas organizações consultadas foram:

- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP);
- *Chemical Market Associates, Inc.* (CMAI);
- Empresa de Pesquisa Energética (EPE);
- *Energy Information Administration* (EIA);
- Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP);

- *Institut Français du Pétrole* (IFP);
- Organização Nacional da Indústria de Petróleo (ONIP);
- Petróleo Brasileiro S/A (Petrobras);
- Quattor; e,
- *Society of Petroleum Engineers* (SPE).

As palestras, especialmente as do Ciclo de Seminários sobre Processos Químicos e Bioquímicos no Setor de Petróleo e Gás, realizadas pelo Programa de Recursos Humanos (PRH) - 13 da ANP na Escola de Química (EQ) da UFRJ e as da Comissão de Petroquímica do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, realizadas na sede do próprio IBP, foram bastante úteis para o entendimento dos atuais desafios e panoramas do refino e da petroquímica.

As entrevistas com profissionais da área foram relevantes para este estudo. A maior parte das entrevistas ocorreu com funcionários da Petrobras, em especial, os pesquisadores do Centro de Pesquisas (CENPES) desta empresa. Da mesma forma, revistas especializadas na área de petróleo, como a TN Petróleo, Petro&Química e *Petroleum Technology Quarterly* (PTQ), contribuíram para o desenvolvimento desta dissertação.

Eventos relevantes do setor, como a *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) em Petróleo e Gás, e, o 8º Congresso Brasileiro de Petroquímica (concomitante ao 4º Congresso da Indústria Química do Mercosul) igualmente ajudaram a enriquecer o conteúdo do trabalho, tanto através do contato com profissionais da área quanto pelos trabalhos apresentados. Os artigos do 18º Congresso Mundial do Petróleo (*18th World Petroleum Congress*), realizado na África do Sul em 2005, também foram consultados.

2.3 Breve Histórico

A importância dos derivados de petróleo, quer sejam para fins energéticos ou não-energéticos, promove uma ampla elaboração de estudos sobre o processamento de petróleo e seus respectivos produtos. Somando-se à importância, questões como o dinamismo econômico e tecnológico envolvidos neste processamento exigem um contínuo acompanhamento do tema.

Apesar de a integração entre refino de petróleo e produção de petroquímicos ser tema de constantes estudos na área de processamento de petróleo, as conjunturas atuais tanto do refino quanto da petroquímica motivam um maior número de estudos sobre a integração destas atividades. Além da sinergia existente entre as atividades, analisada no Capítulo 4,

fatores como inovações tecnológicas, estratégias empresariais, elevações do patamar do preço de petróleo e aumento de competitividade de rotas alternativas tanto para a produção de combustíveis quanto de petroquímicos fomentaram a realização deste estudo.

O crescente número de trabalhos sobre integração refino-petroquímica, tanto internacionais quanto nacionais, reflete os esforços necessários no sentido de aproximar as atividades. Devido à abrangência do assunto, os grupos de trabalho sobre integração geralmente envolvem profissionais multidisciplinares como uma maneira de lidar com a complexidade envolvida.

Alguns estudos nacionais acerca de uma melhor compreensão e análise do refino, da petroquímica e/ou da integração entre ambos, mostrados a seguir, serviram de referencial teórico para a confecção desta dissertação de mestrado.

Magalhães (2002) analisou tendências importantes relacionadas à competitividade da atividade de refino no Brasil, na ocasião, um mercado recentemente aberto devido à Lei do Petróleo – Lei 9.478 de 1997. A Lei 9.478/97 autorizou empreendimentos privados no setor petrolífero brasileiro e permitiu à Petrobras liberdade na escolha de seus projetos e parceiros comerciais. Assim, o autor realizou uma análise comparativa do parque de refino brasileiro, agrupando as refinarias com base em sua competitividade.

Baseada no trabalho anteriormente citado, Ferreira (2004) buscou avaliar alternativas para o abastecimento de derivados de petróleo no Brasil através de um estudo dinâmico da indústria do refino nacional. Deste modo, considerou também a evolução tecnológica do parque de refino nacional. Neste estudo, a autora indicou que a tendência nacional seria que as refinarias apresentassem maior capacidade de conversão e de produção de derivados mais qualificados, para, respectivamente, processar óleos cada vez mais pesados como os nacionais típicos e atender principalmente às especificações ambientais.

Seguindo esta linha de pesquisa, Cunha (2005) estudou a otimização dos processos voltados para esta nova ordem do refino nacional, através da elaboração de critérios que fossem eficazes na distribuição de petróleos (Marlim, Albacora e Pennington) para o parque de refino brasileiro. De acordo com o tipo de petróleo analisado, as refinarias analisadas foram divididas em três grupos distintos, cada qual mais adequado para processar determinado tipo de petróleo.

Moreira (2006) prosseguiu estes estudos sobre o suprimento de derivados no Brasil, visando a melhoria da oferta dos insumos petroquímicos básicos. Assim, a autora estudou os principais processos de produção de olefinas: craqueamento a vapor e FCC, ressaltando as principais modificações necessárias para o processamento de frações oriundas do petróleo

nacional típico. Posteriormente, Moreira (2008) apontou a importância da integração refino-petroquímica como alternativa para o atendimento da crescente demanda nacional por petroquímicos básicos.

Com o objetivo de avaliar a necessidade de investimentos na atividade de refino de petróleo no Brasil até 2015, em adição às modificações já previstas no parque atual do país, Tavares (2005) analisou as perspectivas de evolução de rotas tecnológicas destinadas à produção de combustíveis convencionais, dimensionando três possíveis esquemas de refino para o óleo nacional e uma planta *Gas-To-Liquid* (GTL) para produção de diesel, a partir de gás natural. Através da simulação de cenários de mercado, ela avaliou diferentes estratégias para expansão do refino de petróleo no Brasil, conforme critérios que abrangem desde a segurança energética (redução da vulnerabilidade em relação a produtos-chaves) até a maximização da rentabilidade do refino (otimização da produção do derivado de maior valor) e a agregação de valor à produção nacional de petróleo (reduzindo a exportação de óleo pesado e ácido).

Motivada pela perspectiva de crescente *déficit* no mercado nacional de petroquímicos, Santos (2006) estudou a implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil como uma alternativa de "desgargalamento" da petroquímica no país. Assim, foram levantados os desafios tecnológicos a serem superados pelo empreendimento em função da carga a ser processada e ao perfil de derivados a ser obtido.

Com a valorização das olefinas leves a nível mundial, Loss et al. (2007) buscaram técnicas disponíveis no mercado para a recuperação de hidrogênio e olefinas leves de gases residuais de refinaria, que, geralmente, é utilizado como insumo energético nos fornos da refinaria. De acordo com os autores, a recuperação mostra-se uma alternativa interessante para aumentar da produção destes compostos e a rentabilidade da refinaria. Entretanto, certas tecnologias para a separação, como membranas poliméricas, ainda exigem avanços tecnológicos que permitam o uso em escala industrial.

O aumento da demanda por olefinas leves também foi um dos motivos dos trabalhos de Basso et al. (2008) e de Toledo et al. (2008), como uma oportunidade de agregar valor às correntes de hidrocarbonetos estudadas por cada grupo de autores. Basso et al. (2008) investigaram as possibilidades de aproveitamento da corrente C4, de baixo valor agregado, proveniente de unidades de craqueamento catalítico fluido, disponíveis nas refinarias brasileiras. Em especial, as autoras estudaram algumas rotas de produção de propeno a partir da corrente C4, fornecendo informações preliminares para uma possível seleção de tecnologias para projetos futuros de integração refino-petroquímica. Já Toledo et al. (2008)

avaliaram a viabilidade técnica da rota de craqueamento catalítico da corrente C5+ (resultante do processamento de gás natural), utilizando zeólita ZSM-5, para produção de olefinas leves, através do dimensionamento de um reator de leito fixo. Os autores propuseram esta rota como uma maneira de esta corrente possuir um uso mais nobre que o atual[2], em virtude da perspectiva de aumento da produção de gás natural no Brasil.

2.4 Publicações de Artigos e Participações em Congressos Nacionais e Internacionais

O desenvolvimento desta dissertação de mestrado motivou a publicação de diversos artigos sobre o tema, que se encontram listados a seguir:

- SANTOS, P. C.; BORSCHIVER, S.; SEIDL, P. R. Refinaria Petroquímica e Complexos Petroquímicos Integrados. In: *Rio Oil&Gas Expo and Conference 2008*. Rio de Janeiro – Brasil, 15-18 setembro de 2008.

- SANTOS, P. C.; BORSCHIVER, S.; SEIDL, P. R. Recent Impacts of Light Olefin Demands on Refining Processes. In: *19th World Petroleum Congress*. Madrid – Espanha, 29-junho – 03-julho de 2008.

- SANTOS, P. C.; BORSCHIVER, S.; SEIDL, P. R. Recentes Mudanças na Interface Refino-Petroquímica no Brasil. In: *4º Congresso da Indústria Química do Mercosul e 8º Congresso Brasileiro de Petroquímica*. Rio de Janeiro – Brasil, 18-20 de maio de 2008.

- MOREIRA, F. S.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; SANTOS, P. C.; BORSCHIVER, S. The Importance of the New Petrochemical Complex of Rio de Janeiro (COMPERJ) for the Brazilian Refining and Petrochemical Industry. *Chimica Oggi/Chemistry Today*, v. 25, n. 6, p. 66-68, dezembro/2007.

- SANTOS, P. C.; BORSCHIVER, S.; SEIDL, P. R. Recentes Impactos da Indústria Petroquímica nos Processos de Refino. *Petro&Química* - Nº 293, p. 76-81, maio/2007.

[2] No Brasil, a maior parte desta corrente é incorporado ao petróleo no início de seu processamento na refinaria.

- MOREIRA, F. S.; SANTOS, P. C.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; SANTOS, P. C.; BORSCHIVER, S. Os Desafios Tecnológicos do Refino Petroquímico. *TN Petróleo* - N° 50, p. 144-148, novembro/2006.

- SANTOS, P. C.; BORSCHIVER, S.; SEIDL, P. R. Reflexões para um Competitivo Projeto de Refinaria Petroquímica no Brasil. *Petro&Química* - N° 288, p. 120-125, outubro/2006.

CAPÍTULO 3

TENDÊNCIAS NO ATUAL MERCADO DE PETROQUÍMICOS

3 TENDÊNCIAS NO MERCADO ATUAL DE PETROQUÍMICOS

3.1 Objetivo

Este capítulo tem por objetivo apontar as principais tendências no mercado atual de petroquímicos, enfocando a dinâmica de mercado de eteno e propeno.

3.2 Breve Caracterização da Indústria Petroquímica

O setor químico, do qual deriva a petroquímica, é descrito por Pavitt (1984) como baseado na ciência (*science based*), no qual a pesquisa e o desenvolvimento (P&D) representam uma importante fonte de vantagem competitiva. A indústria petroquímica comercializa essencialmente produtos não montados, compostos por um ou apenas uns poucos materiais. Atualmente, trata-se de uma indústria madura e encontra-se numa fase específica de inovação, onde, segundo o modelo de inovação industrial de Utterback (1994), predominam inovações incrementais de processo.

A indústria petroquímica caracteriza-se pela conversão de hidrocarbonetos contidos no petróleo e gás natural em uma diversidade de produtos. Para realizar esta transformação, tornam-se necessárias diversas etapas de processamento entre a matéria-prima básica e os produtos finais. Devido à sua complexidade, é comum tratar a cadeia petroquímica em termos de gerações, como mostram diversos autores (GOMES et al., 2005; NAKANO & GARCIA, 2003; PÁDUA NETO et al., 2003; BARRETO, 2000; FURTADO et al., 1999; MONTENEGRO et al., 1999).

De maneira simplificada, esta cadeia organiza-se da seguinte forma: extração e refino de petróleo à petroquímica básica (1ª geração) à resinas termoplásticas (2ª geração) à indústrias de transformação plástica (3ª geração) à química fina (4ª geração). Da etapa de refino e processamento industrial derivam subprodutos que estão na origem da longa cadeia. Na 1ª fase, os produtos obtidos são os petroquímicos básicos, que são divididos em dois grupos: as olefinas (eteno ou etileno, propeno ou propileno e butadieno) e os aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) (BARRETO, 2000). A Tabela 3.1 resume algumas características da indústria petroquímica, desde a interface com a indústria petrolífera (extração e refino de petróleo e gás natural) até a 3ª geração.

Etapa da Cadeia	Intensidade de Fatores	Diferencial Competitivo	Característica do Mercado
Extração e refino de petróleo e gás natural	Capital e tecnologia	Acesso a reservas, gastos em P&D, escala, integração patrimonial a jusante	Muito concentrado
1ª Geração	Capital e tecnologia	Escala, gastos em P&D, integração patrimonial a jusante ou a montante, integração espacial a montante	Concentrado
2ª Geração	Capital e tecnologia	Escala, gastos em P&D, integração espacial a montante	Concentrado
3ª Geração	Diferenciado, segundo o segmento	Acesso a matérias-primas, escala, diferenciação de produtos	Pouco concentrado ou competitivo

Tabela 3.1[3]: Caracterização Básica das Etapas da Indústria Petroquímica

Fonte: SILVEIRA, 2000 apud PELAI, 2006

Os produtos básicos são utilizados para gerar os intermediários, que por sua vez são transformados nos produtos petroquímicos finais. Entre os intermediários estão o acetato de vinila, o linear alquibenzeno (LAB), o cumeno, o dimetiltereftalato (DMT), a caprolactama e o óxido de eteno. Como exemplo de produtos finais estão o linear alquibenzeno sulfonado (LAS); termoplásticos como poliestireno (PS), polipropileno (PP), polietilenos (PE's), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e o polietileno-tereftalato (PET). Alguns destes produtos citados anteriormente são obtidos diretamente dos básicos, como é o caso dos polietilenos e do polipropileno. Os petroquímicos finais geralmente são utilizados como insumos por diversas outras indústrias, participando de outras cadeias produtivas. Entre os setores que consomem petroquímicos, o mais importante é o de transformação de plásticos, que utiliza matérias-primas fornecidas pela petroquímica para fabricar embalagens, peças para automóveis, brinquedos, utilidades domésticas, partes eletroeletrônicas, calçados e materiais da construção civil. Assim, a petroquímica apresenta-se como um importante pilar da produção de mercadoria contemporânea (BARRETO, 2000).

No caso da cadeia petroquímica, a seqüência de processos de produção parte de um número pequeno de matérias-primas e alcança, nas sucessivas etapas, um número progressivamente maior de produtos intermediários e finais. À medida que a cadeia avança em direção ao mercado de destino, tornam-se mais evidentes as diferenças existentes entre os produtos *commodities*, as resinas mais diferenciadas e os plásticos de engenharia. Em resumo, é o setor de uso final que vai demandar as propriedades necessárias para a utilização no processo produtivo (FURTADO et al., 1999).

[3] Na tabela, utilizou-se a sigla P&D para pesquisa e desenvolvimento.

Como é possível observar através desta breve descrição da petroquímica, outra característica é sua intensa intra e inter-relação industrial, que confere à mesma uma importância estratégica para a economia (PELAI, 2006; SANTOS, 2006). À montante, encontra-se a indústria petrolífera. No seu interior, a cadeia sucessiva de processamento desemboca nos produtos finais oriundos dos intermediários e, em alguns casos, dos básicos. Esses produtos finais - usualmente subdivididos em surfactantes, solventes, fibras sintéticas e polímeros (termoplásticos, termoestáveis e elastômeros) - ligam, à jusante, a indústria petroquímica aos mais distintos setores produtores de consumo final, com o que retrações na demanda por esses bens finais afetam adversamente a produção petroquímica. Por fim, a petroquímica liga-se à indústria de química fina, como fornecedora de matérias-primas (ECIB, 1993).

Montenegro et al. (1999) apontam que alguns fatores relevantes da competitividade do setor encontram-se nas chamadas vantagens estruturais de custo, fatores que implicam diretamente os custos de produção do setor, como tecnologia, localização e capacidade de estocagem. Nakano & Garcia (2003) fornecem um maior entendimento sobre alguns destes fatores: tecnologia refere-se não somente à produtividade do processo e à sua escala de produção, mas também à sua flexibilidade para incorporar novos avanços que possam contribuir para melhorias na produtividade. Quanto à localização, diz respeito tanto à distância dos mercados consumidores quanto das fontes de matéria-prima. Em relação à matéria-prima, importa não somente a distância física, mas também o acesso, disponibilidade e custo, pois, devido à configuração em pólos, as empresas tendem a se tornar fornecedores ou clientes cativos. Nestes casos, se a empresa à montante tem custos elevados ou produção limitada, as empresas à jusante têm pouca (ou nenhuma) possibilidade de manobra. A possibilidade da utilização de matérias-primas alternativas é considerada importante para a competitividade estratégica.

A busca de economias de escala[4] faz do tamanho do mercado uma variável importante na petroquímica. Tal fato induz nesta indústria uma forte instabilidade potencial que, na

[4] Basicamente, existem economias de escala técnica, de financiamento, de operações e de volume de vendas (ALVEAL, 2003). A redução de custos origina-se, principalmente, de economias de escala técnica, devido a duas principais razões: i) a relativa indivisibilidade dos fatores de produção, pelos quais as várias unidades nas quais uma refinaria é dividida podem apenas ser usadas plenamente para níveis de produção maiores que certos limites; e, ii) a não proporcionalidade entre a escala das plantas e seus custos, que pode ser aproximada pela razão entre o volume produzido (capacidade de produção) e o respectivo custo. Se C é o investimento correspondente à uma planta de capacidade Q, a seguinte razão aplica-se: (C/Co) = (Q/Qo)^b, onde o sub-índice "o" refere-se à planta de menor capacidade e b refere-se ao fator de escala.Quanto menor este valor, maior será a vantagem obtida em custos unitários para a expansão das dimensões da planta. Os valores de b costuma situar-se na faixa de 0,6 a 0,8 (CLÔ, 2000).

ausência de mecanismos estabilizadores, se efetiva nas épocas em que o mercado interno se encolhe, gerando capacidade ociosa. Nestes momentos, a conquista de mercados externos para os excedentes de produção torna-se imperiosa. Assim, o comércio internacional é afetado pelo comportamento cíclico dos negócios petroquímicos. Esta natureza cíclica é um dos elementos geradores de incerteza para as empresas do setor, uma vez que os ciclos aumentam a volatilidade do comportamento de preços e margens de lucros (ROCHA, 2002; ECIB, 1993).

Nas fases expansivas, vários projetos são colocados em marcha ao mesmo tempo, quando os retornos são elevados e os recursos estão disponíveis. A intensidade de capital necessária para a implantação de uma nova unidade e a facilidade de entrada no mercado também contribuem para o fenômeno. Estimulados pela demanda crescente e pelos preços ciclicamente em alta, estes projetos de expansão da capacidade são deflagrados ao mesmo tempo, sem coordenação, num processo que se vê reforçado pela rivalidade oligopolística e pela necessidade que têm os atores relevantes de evitar que os concorrentes dêem um passo à frente e conquistem posições de mercado que possam ser definitivas, assim como tentam vulnerabilizar a posição do(s) retardatário(s). O que seria, pela natureza técnica do setor, um desajuste momentâneo entre demanda (regularmente crescente) e oferta (crescente aos saltos), torna-se um desajuste de caráter estrutural, duradouro e pronunciado pela natureza da competição entre as empresas (WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007; ECCIB, 2003; ROCHA, 2002).

Na indústria petroquímica, além da importância da escala, a conjuntura dos outros fatores de competitividade também deve ser analisada. Sendo os mercados muito dinâmicos, por ação das próprias empresas e dos seus desenvolvimentos tecnológicos, as escalas de operação vão evoluindo gradualmente, mas os processos produtivos modificam-se de forma muito pronunciada. As empresas que comandam estes processos estão em medida de apropriar de forma permanente duas fontes de rendimentos e lucratividade: a margem resultante dos lucros de monopólio temporário da inovação (novos produtos, com preços mais elevados; e processos mais econômicos, com custos reduzidos) e a renda associada ao licenciamento destas tecnologias para outras empresas. Além disso, a rentabilidade também está associada a vantagens competitivas sustentáveis, tais como acesso à matéria-prima de baixo custo e o domínio do mercado (WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007; ECCIB, 2003; ROCHA, 2002).

3.3 Principais Tendências do Mercado de Petroquímicos

3.3.1 Movimentação de Empresas no Setor

A indústria petroquímica é hoje uma indústria madura, globalizada e altamente competitiva. As mudanças da estrutura da indústria ao longo da evolução da petroquímica levaram as empresas a adotarem diferentes estratégias competitivas, em função do acesso à matéria-prima e à tecnologia, do nível de concorrência, do acesso ao mercado, da ameaça de substituição de produtos e comportamento cíclico de preços (WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007).

A maturidade da indústria pode ser comprovada pelo fato de que, nos últimos vinte anos, nenhuma nova molécula foi introduzida no mercado[5] e poucas tecnologias de processo realmente inovadoras foram comercializadas. A indústria voltou-se para a busca de melhorias incrementais de processo, sendo que a pequena diferença de rendimentos verificada entre os processos líderes e retardatários mostra que a maioria dos processos utilizados pela indústria petroquímica são eficientes (WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007).

Com o acirramento da competição na indústria, é possível identificar uma acentuada distinção de posicionamento estratégico entre as empresas do setor. Enquanto algumas empresas tradicionais perderam o interesse pelo negócio e venderam seus ativos, outras emergentes fortalecem-se no mercado principalmente através da maior integração do refino com a petroquímica (GOMES & SZKLO, 2007; GOMES et al., 2007; WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007; SANTOS et al., 2006).

A Shell, a Beyond Petroleum (antiga British Petroleum - BP) e a Total são exemplos de empresas que venderam suas principais atividades de petroquímica, num movimento de desintegração destas atividades e maior concentração no segmento *upstream* da cadeia produtiva petrolífera. Já a Dow e a Exxon são exemplos de *players* tradicionais da indústria petroquímica que ainda mantêm interesse pelo negócio. Por outro lado, empresas químicas como Bayer, Monsanto e DuPont também deixaram o mercado de petroquímicos, voltando-se para química fina, saúde e especialidades (GOMES & SZKLO, 2007; GOMES et al., 2007; WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007).

Um conjunto de empresas, tais como, Aramco, Formosa Plastics Group (FPG), PetroChina, Reliance, Sabic e Sinopec, vêm firmando-se como *players* importantes da

[5] As moléculas químicas introduzidas pós-1975 no mercado e que atingiram vendas anuais superiores a US$ 1 bilhão, são o Aspartamo, o Glifosato, o Polímero Super Absorvente (SAP) e o metil t-butil éter (MTBE) (WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007).

indústria. Além destes, a iraniana National Petrochemical Company (NPC), a Ineos e a Basell, comprada da Shell e da BASF pela Access Industries, e que recentemente adquiriu a Lyondell, são outras empresas emergentes da petroquímica. A Petrobras está entre as empresas de petróleo que estão expandindo suas atividades na petroquímica, buscando uma estratégia de verticalização, que consta no planejamento estratégico da empresa (SANTOS et al., 2008; GOMES & SZKLO, 2007; GOMES et al., 2007; WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007). A Figura 3.1 ilustra alguns exemplos de atuação de empresas em atividades que envolvem petroquímicos.[6]

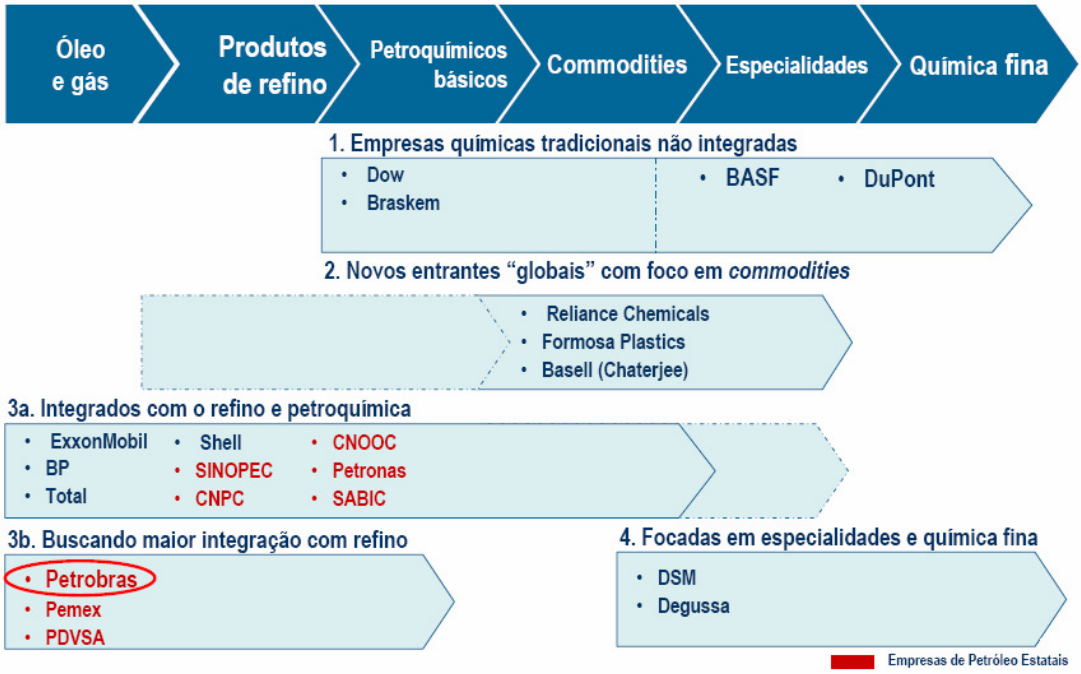


Figura 3.1: Exemplos de Empresas Atuando na Indústria Petroquímica

Fonte: adaptado de AZEVEDO, 2006

3.3.2 Perfil de Oferta e Demanda das Olefinas Leves

A demanda por produtos petroquímicos possui uma estreita relação com o grau de aquecimento da economia, que pode ser medido através de parâmetros como o crescimento do produto interno bruto (PIB). Existe uma interconexão positiva entre níveis de renda e consumo petroquímico, que se materializa nos elevados coeficientes de elasticidade-renda estimados para a maioria destes produtos, principalmente nos mercados emergentes (ECIB,

[6] A título de informação, é interessante citar que o mercado de biocombustíveis também vem influenciando os movimentos estratégicos da principais empresas mundiais do setor de oleo e gás. Maiores detalhes podem ser encontrados em Adduci (2008).

1993). A Figura 3.2 apresenta uma evolução histórica e estimativa do coeficiente de elasticidade-renda a nível mundial para o eteno no período 1990-2011. O Brasil também segue este comportamento, como mostra a Figura 3.3, que ilustra o crescimento da demanda por polietileno (PE) e polipropileno (PP) no Brasil comparado com o crescimento do PIB brasileiro no período 1995-2005.

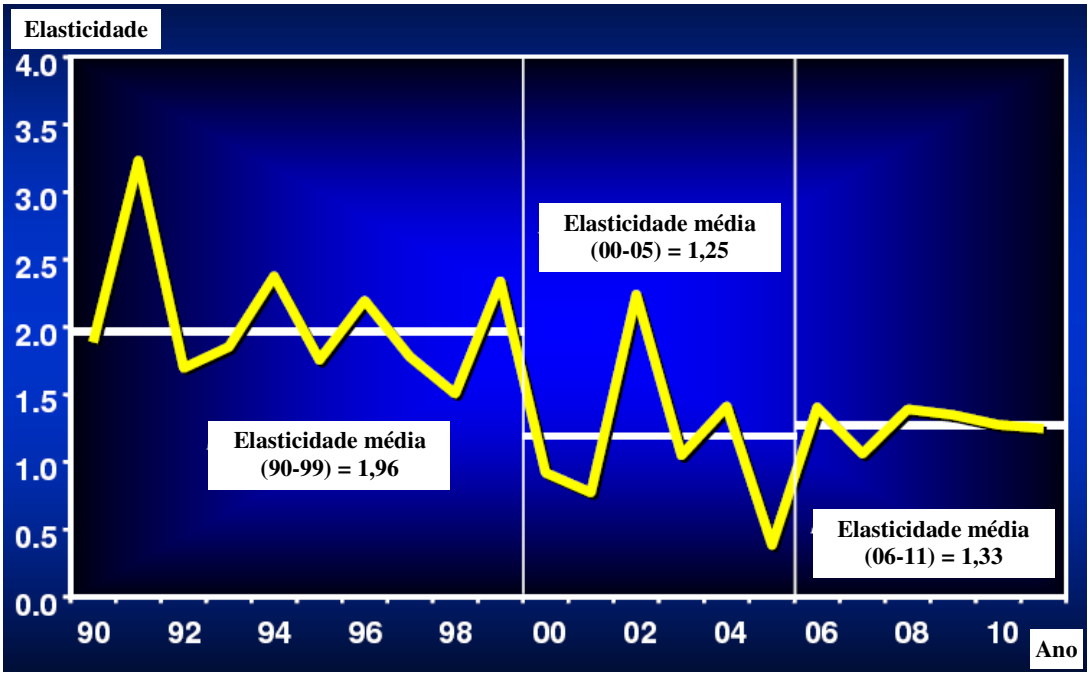


Figura 3.2: Coeficiente de Elasticidade-Renda do Eteno a Nível Mundial no Período 1990-2011 (Série Histórica e Previsão)

Fonte: ERAMO, 2007

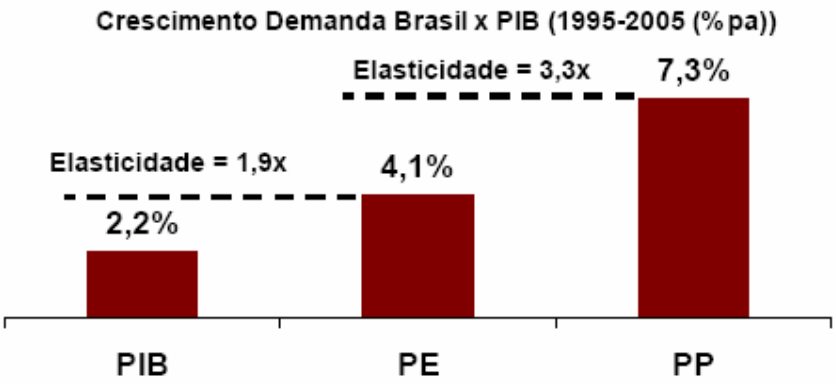


Figura 3.3: Crescimento da Demanda Interna por PE e PP Comparado com o PIB Brasileiro no Período 1995-2005

Fonte: AZEVEDO, 2006

Com o aquecimento da economia tanto mundialmente quanto nacionalmente, a demanda por derivados de petróleo (Figura 3.4) e, conseqüentemente, também por produtos petroquímicos (principalmente os derivados de olefinas leves - eteno e propeno) sofreu um acentuado aumento. A Figura 3.5 indica o crescimento da demanda por alguns petroquímicos no período 1998-2013, enquanto a Figura 3.6 e a Figura 3.7 caracterizam o perfil de oferta e demanda de eteno e propeno, respectivamente.

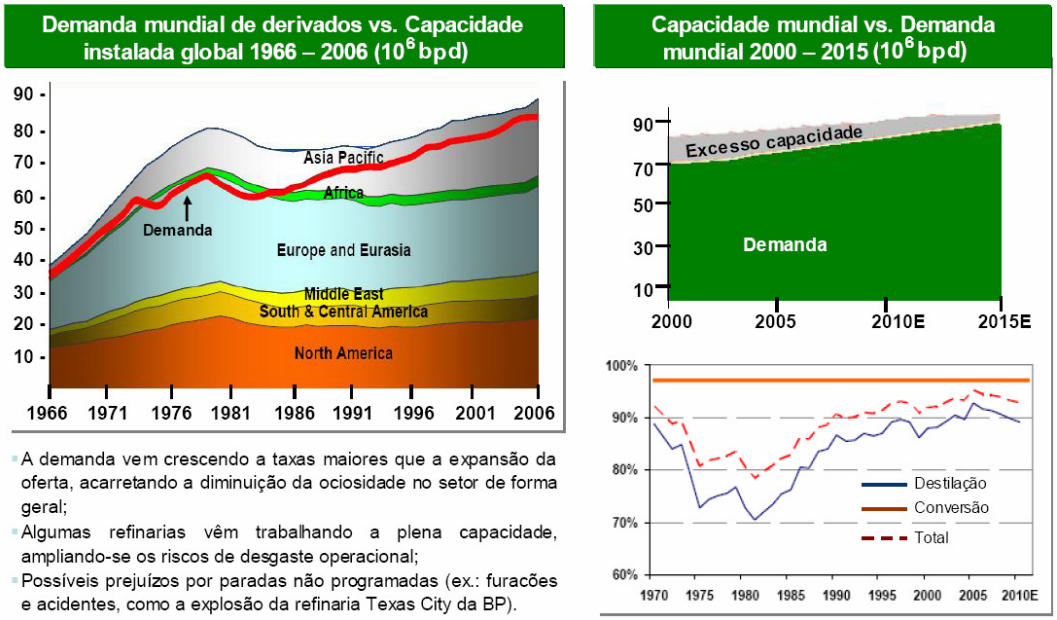


Figura 3.4: Demanda Mundial de Derivados x Capacidade Instalada no período 1996-2006

Fonte: AZEVEDO, 2008

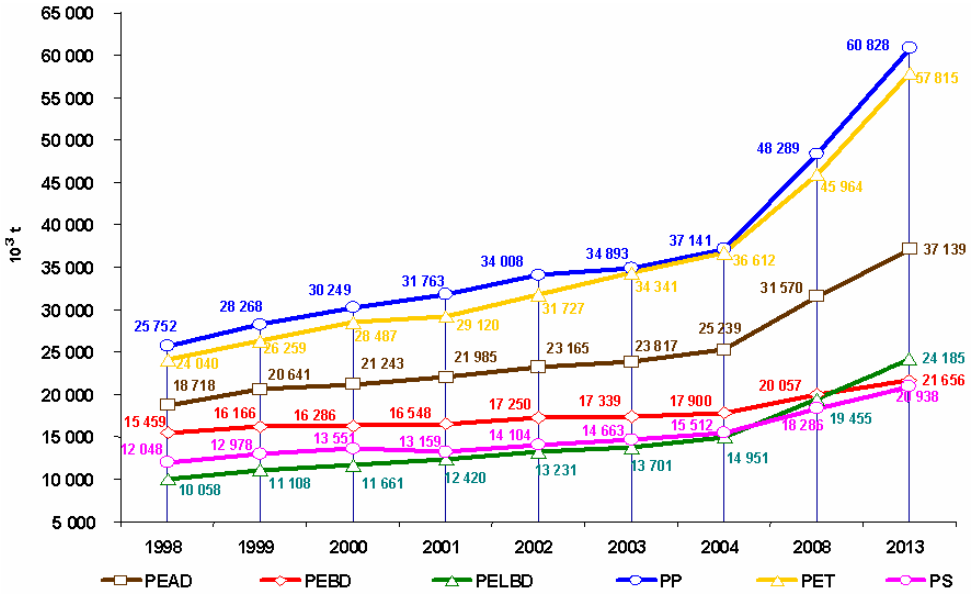


Figura 3.5: Histórico e Projeção da Demanda Mundial por Alguns Petroquímicos

Fonte: FAIRON, 2005

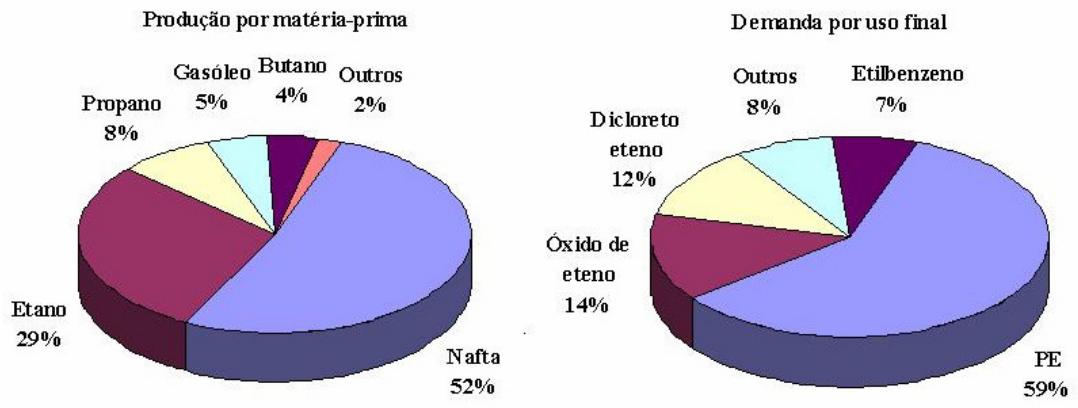


Figura 3.6: Perfil da Demanda e Oferta Mundial de Eteno no Mundo em 2007

Fonte: ERAMO, 2008

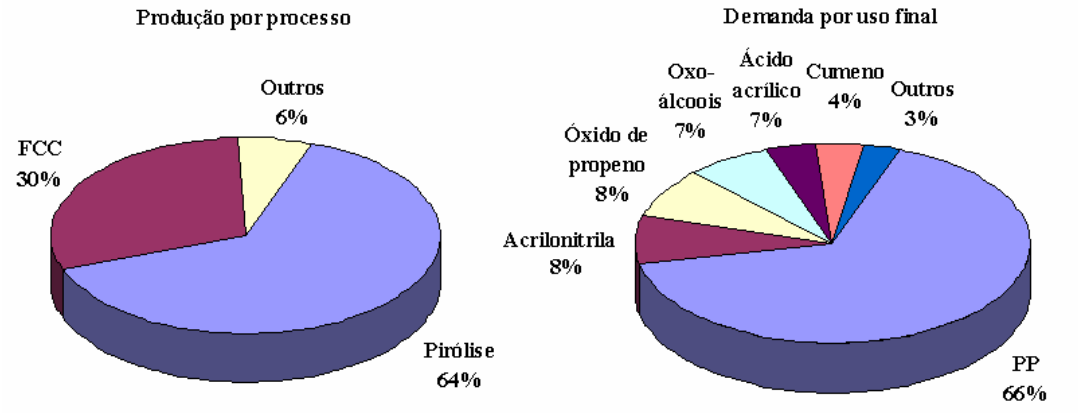


Figura 3.7: Perfil da Demanda e Oferta Mundial de Propeno no Mundo em 2007

Fonte: ERAMO, 2008

Através da Figura 3.3, Figura 3.4 e Figura 3.5 observa-se o grande crescimento da demanda por polipropileno, tanto no Brasil quanto no mundo. É importante citar que a taxa de crescimento do propeno ultrapassou a do eteno mundialmente no período de 1992-2004, embora a demanda total por eteno permaneça maior que a por propeno. O derivado de propeno responsável por esse aumento de demanda é o polipropileno (PP) (Figura 3.7), que consome atualmente cerca de dois terços da produção mundial de propeno (não incluindo o uso combustível). Este crescimento foi estimulado principalmente pelo advento dos catalisadores de PP de alta produtividade e o relativo baixo custo do propeno. Nos Estados Unidos, a razão da demanda de propeno/eteno (P/E) aumentou de 0,43 em 1992 para 0,54 em 2004. O mesmo fenômeno ocorreu na Europa Ocidental e na Ásia (onde a razão P/E alcançou 0,77). No Oriente Médio, esta tendência não se confirmou devido à grande disponibilidade de

etano a baixíssimo custo, sendo que a razão da demanda de P/E encontra-se próxima à 0,20 (PLOTKIN, 2005).

Se a taxa de crescimento do propeno continuar a superar a do eteno, somente as fontes tradicionais de suprimento desta matéria-prima não serão suficientes, pois, historicamente, o propeno sempre foi considerado um subproduto da produção de eteno, no processo de craqueamento a vapor (ANDERSEN, 2005; LESEMANN et al., 2005; PLOTKIN, 2005).

Fontes tradicionais de produção de petroquímicos, tais como o craqueamento a vapor e o craqueamento catalítico fluido, não se mostram capazes de atender totalmente à crescente demanda das olefinas leves. Esta forte demanda por olefinas, com especial atenção à demanda por propeno, está estimulando o desenvolvimento de novas tecnologias para o processamento de frações mais pesadas do petróleo em derivados mais leves e processos dedicados à produção de propeno. Diversos investimentos em capacidade produtiva de olefinas também estão sendo anunciados.

O expressivo crescimento na demanda por poliolefinas é grande parte oriundo de economias emergentes, como a Índia e a China (Figura 3.8, Figura 3.9 e Figura 3.10). O Oriente Médio, em especial a Arábia Saudita, também procura expandir a demanda doméstica, que ainda é pequena quando comparada ao volume de resinas exportado (Figura 3.11). Da mesma forma, a demanda em outras regiões, como a América do Sul (Figura 3.12) e a América do Norte (Estados Unidos – Figura 3.13), também continua a crescer.

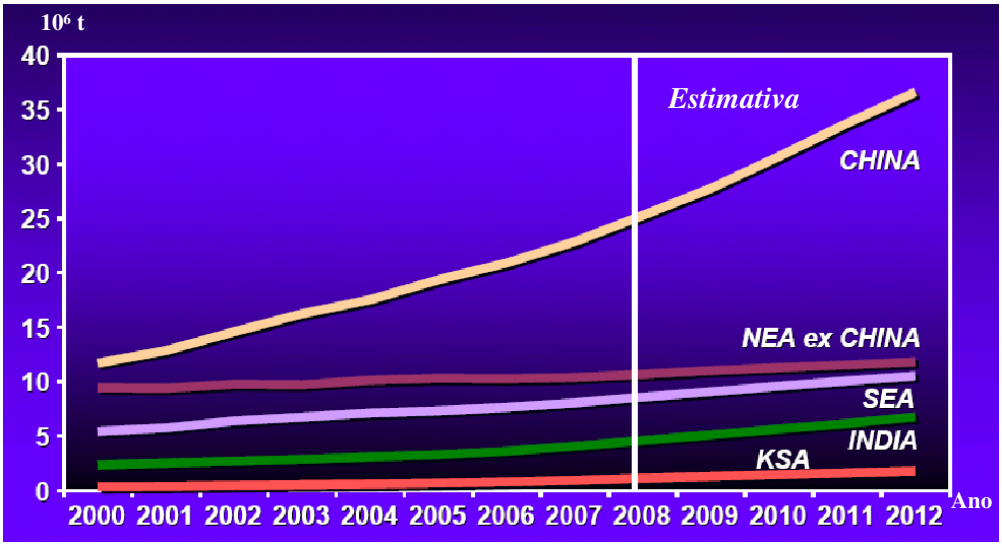


Figura 3.8: Crescimento da Demanda por Poliolefinas para Alguns Países[7]

Fonte: HO, 2008

[7] Algumas notações usadas na figura: NEA ex China = Nordeste Asiático exceto China; SEA = Sudeste Asiático; KSA = Arábia Saudita.

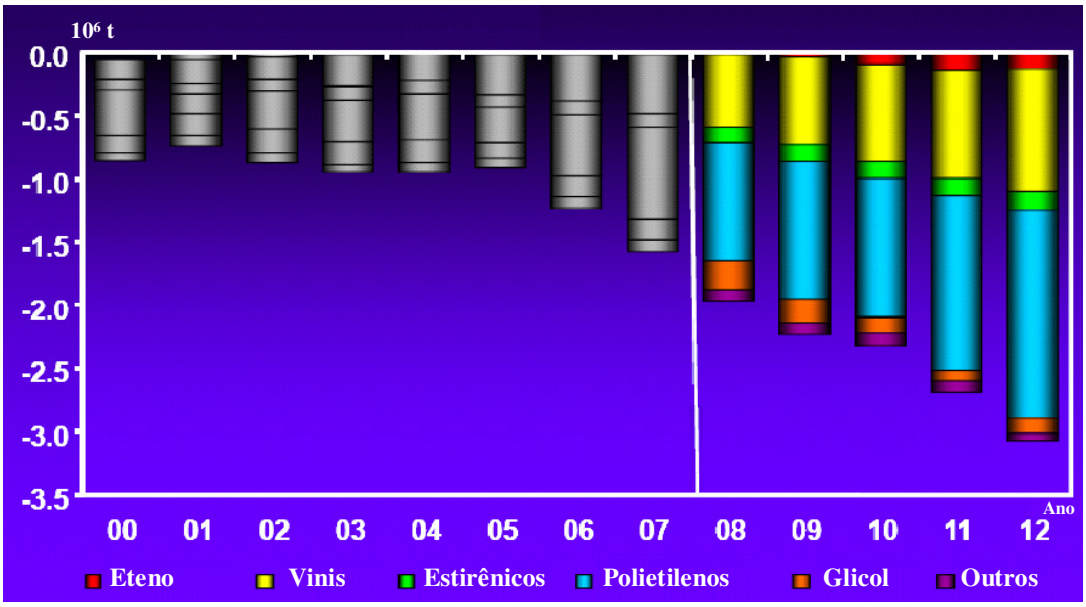


Figura 3.9: Importação de Petroquímicos na Índia (em toneladas equivalentes de eteno)

Fonte: ERAMO, 2008

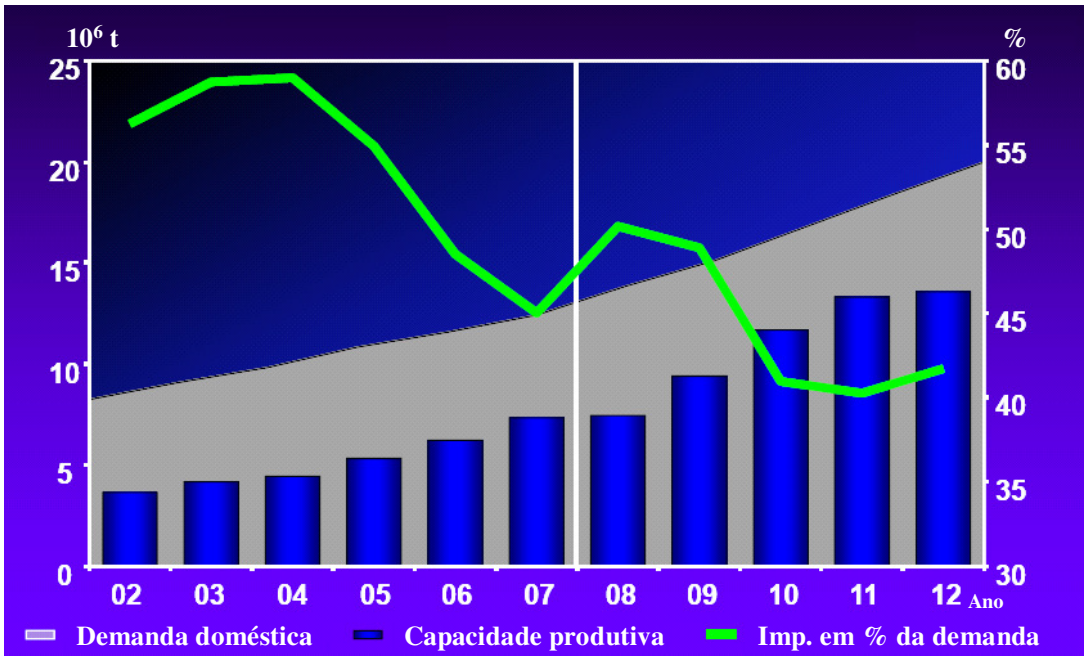


Figura 3.10: Consumo e Demanda de Polietileno na China

Fonte: ERAMO, 2008

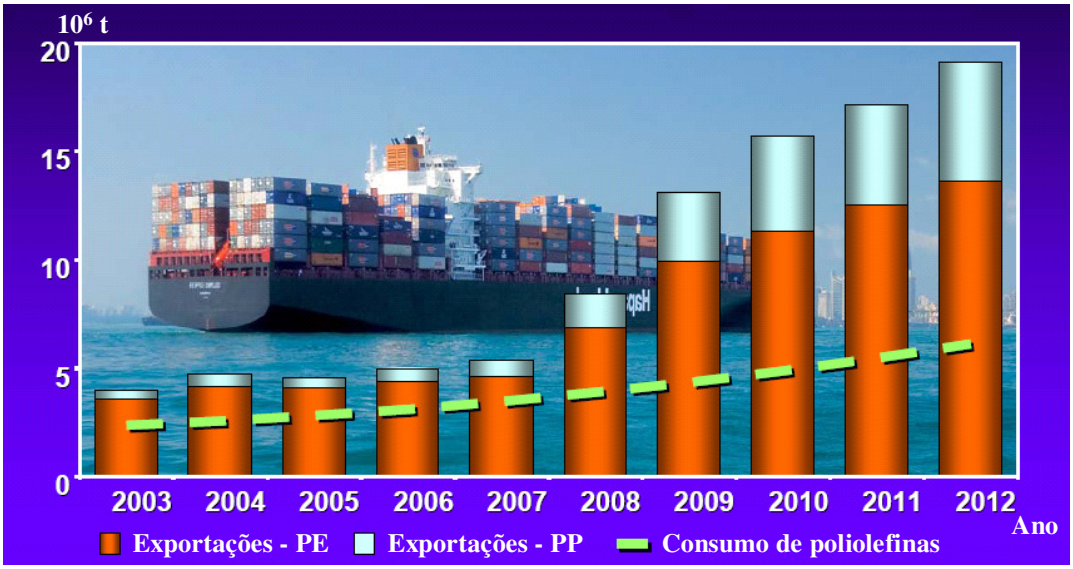


Figura 3.11: Demanda Interna x Exportações de Poliolefinas no Oriente Médio

Fonte: HO, 2008

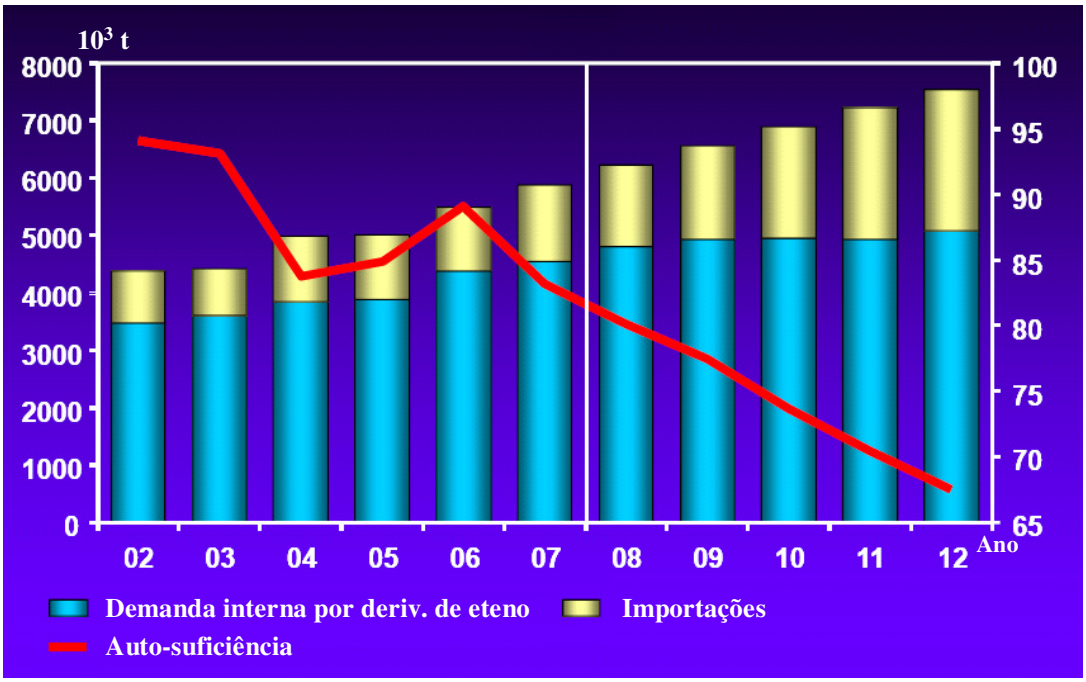


Figura 3.12: Demanda de Derivados de Eteno na América do Sul

Fonte: ERAMO, 2008

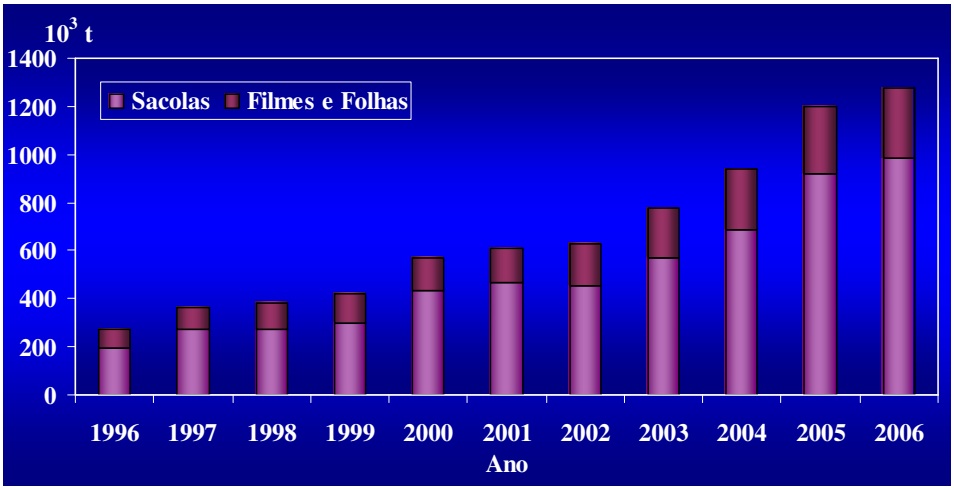


Figura 3.13: Importações Estadunidenses de Filmes e Sacolas Plásticas (em Volume Equivalente da resina PE)

Fonte: ERAMO, 2007

No Brasil, vários estudos apontam para projeções de acentuado crescimento do consumo de eteno e propeno, que justificam a necessidade de novos investimentos na cadeia produtiva petroquímica. Dentre eles, pode-se citar um estudo sobre "Demanda de Matérias-Primas Petroquímicas e Provável Origem – 2005 a 2015", realizado pela Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM). A Figura 3.14 e a Figura 3.15 mostram o balanço entre a oferta e a demanda de eteno e propeno no Brasil, respectivamente, segundo o referido estudo de mercado da ABIQUIM.

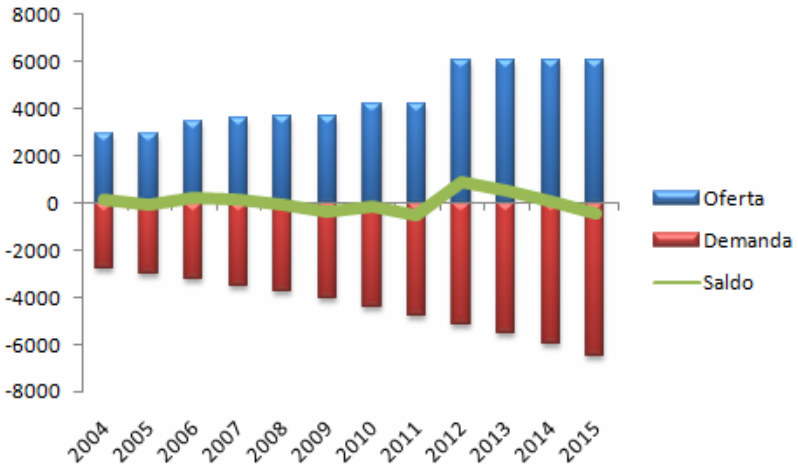


Figura 3.14: Balanço Previsto entre Oferta e Demanda de Eteno no Brasil, em 10^3 t/a[8]

Fonte: ABIQUIM, 2006 apud BASSO et al., 2008

[8] O aumento na oferta de eteno a partir de 2012 considera a entrada em operação do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ).

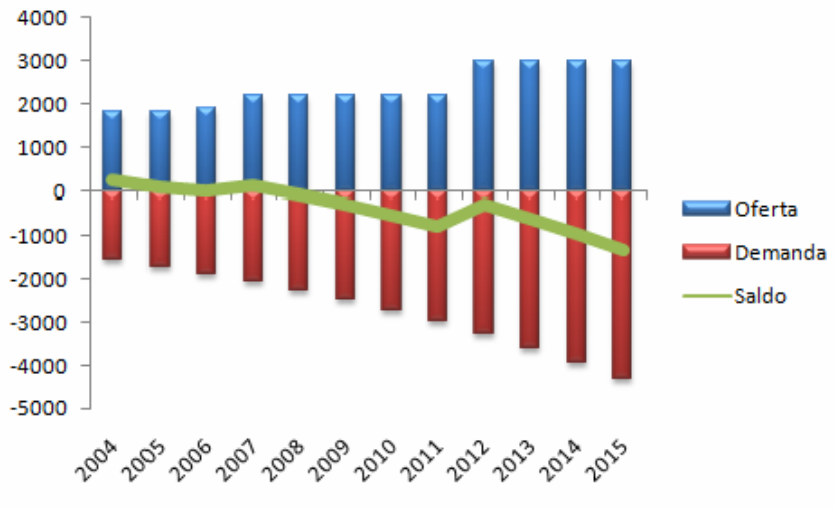


Figura 3.15: Balanço Previsto de Oferta e Demanda de Propeno no Brasil, em 10^3 t/a[9]

Fonte: ABIQUIM, 2006 apud BASSO et al., 2008

É interessante notar que o grande crescimento da demanda por poliolefinas na China ocorre tanto devido ao crescimento da demanda doméstica (e sua enorme população) quanto ao abastecimento de produtos manufaturados em vários países do mundo. A produção destes bens aproveita-se do fato de a mão-de-obra chinesa ser barata e abundante, o que confere grande vantagem competitiva aos produtos ali produzidos. A Figura 3.16 ilustra o acentuado aumento da produção de máquina de lavar, geladeira, televisão e veículos automotivos na China, no período 1990-2007. A Figura 3.17 expõe a relação entre o consumo interno e as exportações de produtos plásticos na China. Já a Figura 3.18 mostra que os Estados Unidos são um importante importador de produtos manufaturados da China, corroborando o último país como um grande exportador mundial de manufaturados.

[9] O aumento na oferta de propeno a partir de 2012 considera a entrada em operação do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ).

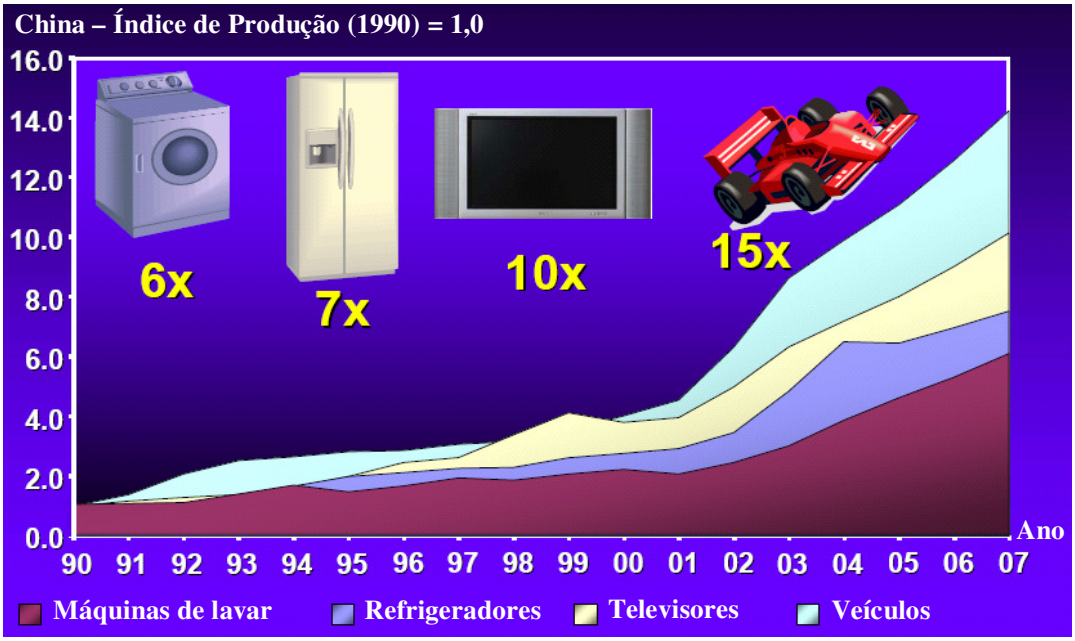


Figura 3.16: Aumento da Produção de Bens de Consumo na China

Fonte: ZINGER, 2008

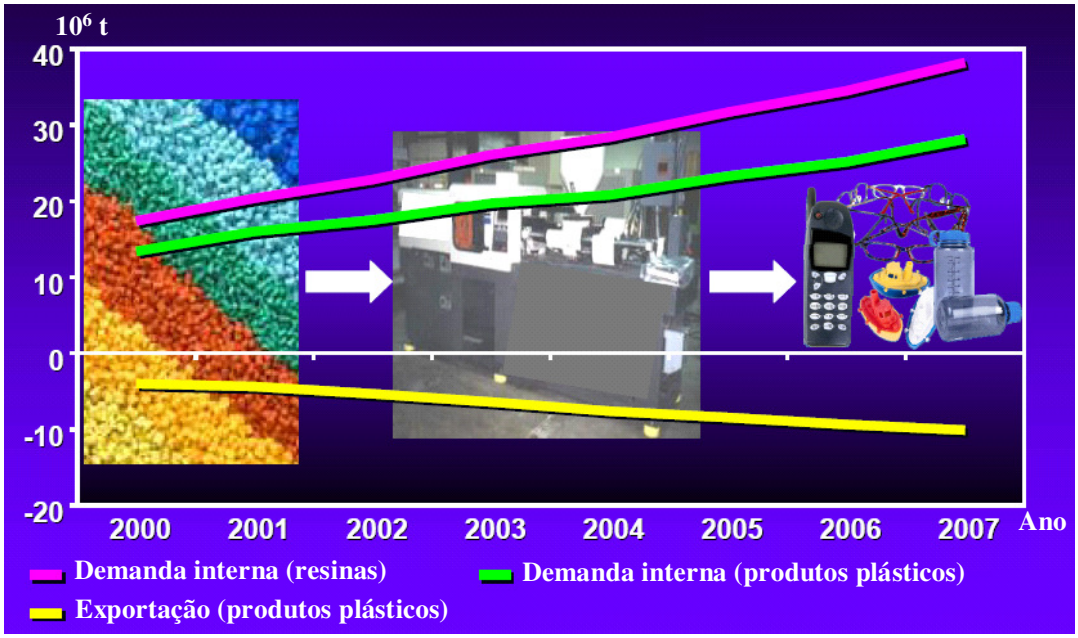


Figura 3.17: Consumo Interno e Exportações de Produtos Plásticos na China

Fonte: HO, 2008

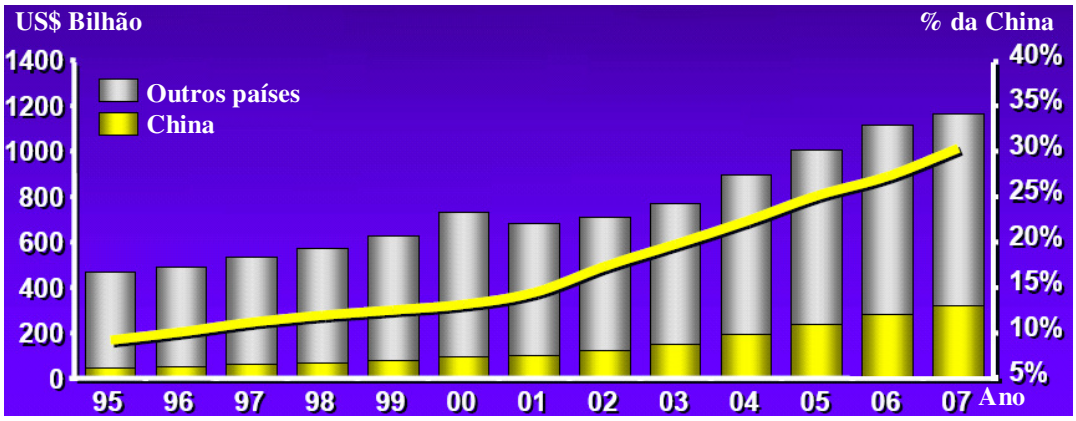


Figura 3.18: Importação de Manufaturados pelos Estados Unidos (exceto países membros do NAFTA - *North America Free Trade Agreement*), com Destaque para a Participação da China nas Importações

Fonte: ADAMS, 2008

3.3.3 Matérias-Primas Petroquímicas e Capacidade Produtiva

Atualmente, uma das matérias-primas mais importantes para a produção de petroquímicos é a nafta, cujo diferencial de valor relativo ao petróleo apresenta um comportamento crescente, o que preocupa especialmente os produtores de resinas. A disponibilidade de nafta é outro importante ponto para os produtores. Com a maior participação de óleos não-convencionais no mercado (SZKLO et al., 2006; PLOTKIN, 2005), observa-se uma menor disponibilidade de nafta, uma vez que estes tipos de óleo têm menor rendimento em frações leves do refino. A Figura 3.19 identifica três tipos de regiões quanto à comercialização de nafta:

- Auto-suficientes: América do Norte e América do Sul. Entretanto, esta auto-suficiência é relativa, pois os resultados por região tendem a descaracterizar a dinâmica interna de cada país da região em questão. No Brasil, por exemplo, cerca de 30% da nafta consumida pelas centrais petroquímicas é importada, principalmente devido às características do petróleo nacional típico, como baixo grau API – que o caracteriza como um óleo de processamento mais complexo (Mainenti et al., 2007; Gomes et al., 2005).;
- Importadores: Oeste Europeu e Ásia. O Oeste Europeu é uma região de intensa industrialização e população com grande poder aquisitivo, que demanda uma grande quantidade de produtos plásticos. Entretanto, a produção de petróleo na região é madura e encontra-se em declínio, não sendo capaz de atender à demanda interna de nafta. Já a Ásia encontra-se numa situação bastante distinta. Trata-se de uma região de industrialização recente, que cresce rapidamente pelo ritmo ditado pelo crescimento de

grandes economias emergentes da região, como China e Índia. A produção de petróleo encontra-se em desenvolvimento, mas ainda não é capaz de atender à grande demanda existente.;

- Exportadores: África, Leste Europeu e Oriente Médio. Estas regiões compartilham características como industrialização ainda incipiente (África e Oriente Médio) ou em estágio mais avançado (Leste Europeu) e produção de petróleo acima da capacidade de refino.

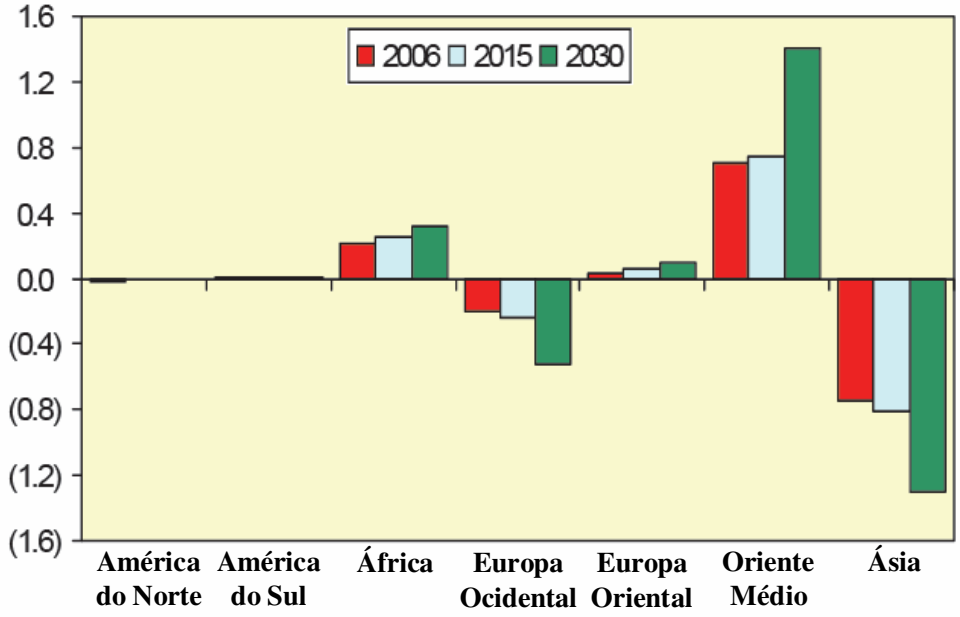


Figura 3.19: Comércio Internacional de Nafta por Região (10^6 bpd)

Fonte: SWANSON, 2008

As mudanças nos padrões de fornecimento de matérias-primas são tão significantes quanto as mudanças dos padrões de demanda global (PETRO&QUÍMICA, 2007). Do ponto de vista mundial, consolidaram-se algumas tendências. O aumento da competição da indústria baseou-se principalmente em redução de custos, obtida através de matéria-prima disponível e de baixo custo, economia de escala das plantas (Figura 3.20) e diminuição de custos de transporte, através do posicionamento em mercados com altas taxas de crescimento como o chinês e indiano (Figura 3.21). Os Estados Unidos perderam competitividade e passaram de exportador a importador de produtos petroquímicos. A produção de poliolefinas no Oriente Médio, estimulada pela disponibilidade de matéria-prima barata, cresceu expressivamente nos últimos anos (WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007; PÁDUA NETO et al., 2003).

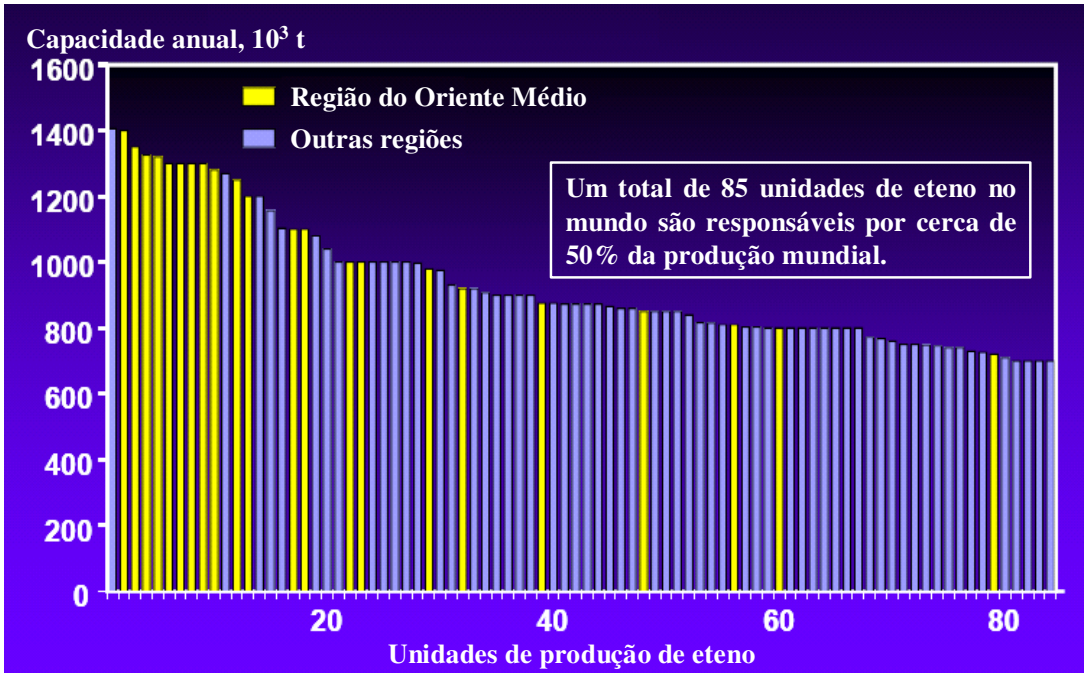


Figura 3.20: Busca por Economia de Escala nas Unidades de Eteno

Fonte: ERAMO, 2008

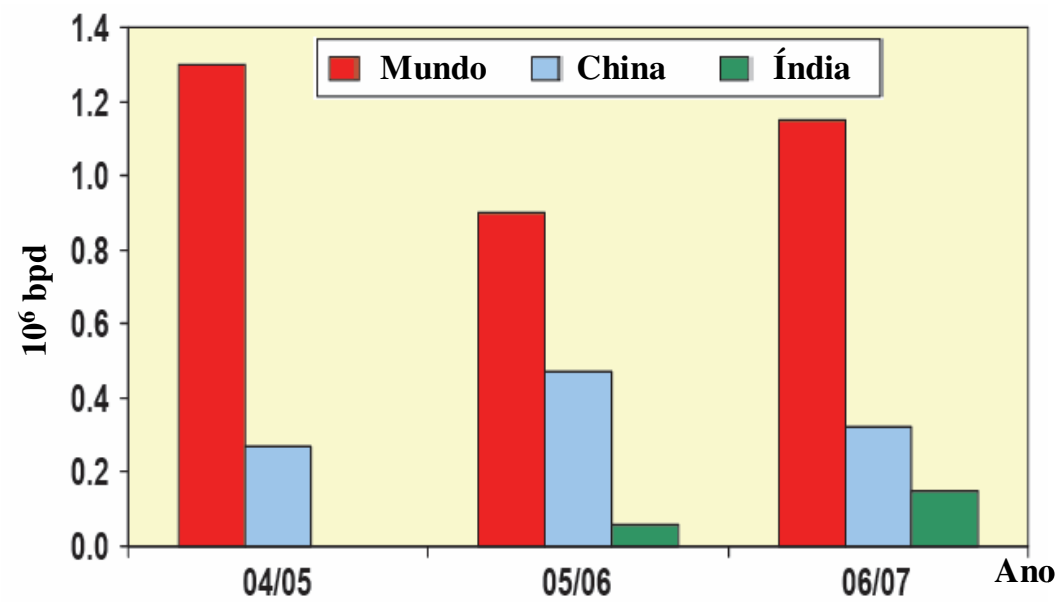


Figura 3.21: Participação da Índia e da China no Crescimento da Demanda Mundial por Petróleo

Fonte: SWANSON, 2008

No cenário atual, há anúncios de diversos investimentos na capacidade produtiva de poliolefinas em virtude do aquecimento do mercado mundial de petroquímicos. Oriente Médio (Arábia Saudita, em especial) e China despontam como importantes países para a

indústria (Figura 3.22), embora regiões tradicionais como EUA, Europa e Japão ainda representem cerca de 55% da capacidade mundial de produção. O Oriente Médio, como exposto anteriormente, aproveita-se da grande disponibilidade de petróleo e gás natural a baixo custo para investir no processamento destas matérias-primas e apropriar-se da margem obtida ao longo da cadeia petroquímica. O foco da produção é o mercado externo, mas o Oriente Médio também tenta estimular o crescimento de sua indústria nacional para gerar ainda mais riquezas. Como mostrado anteriormente, o mercado chinês de petroquímicos cresce com as maiores taxas mundiais e, apesar dos investimentos realizados em novos pólos petroquímicos, continuará a ser altamente deficitário, necessitando manter um alto volume de importações (WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007).

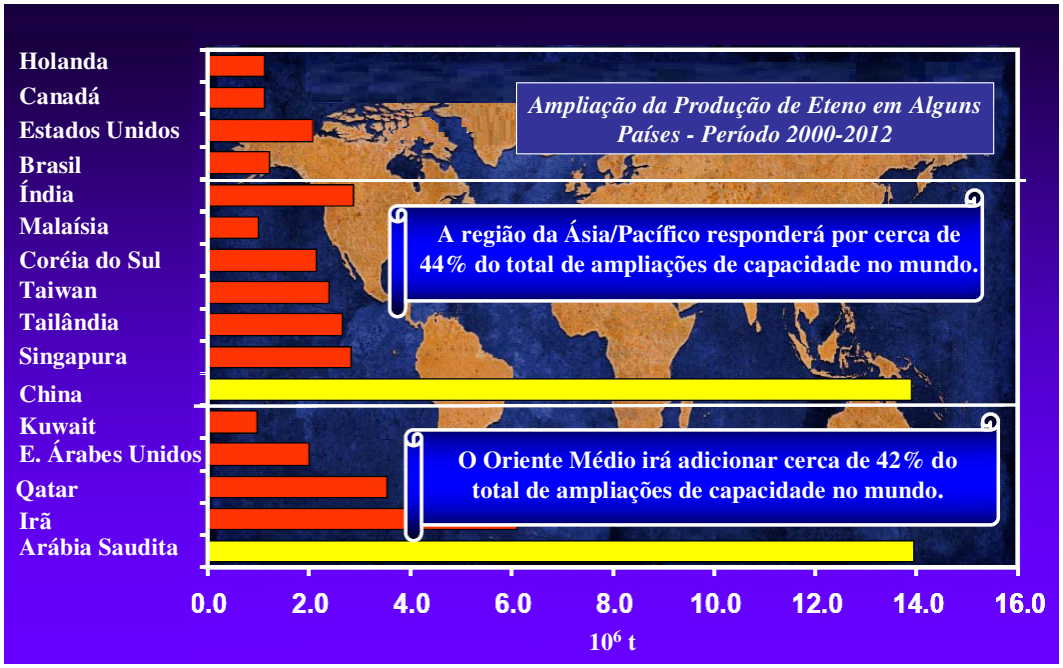


Figura 3.22: Aumento de Capacidade de Produção de Eteno no Período 2000-2012, com Destaque para Ampliação de Arábia Saudita e China

Fonte: ERAMO, 2008

A busca pela maior competitividade dos produtos petroquímicos sugere uma nova rota de produção no comércio mundial. Neste cenário, o Oriente Médio contribui com matéria-prima a baixo custo, que segue para a China para ser manipulada e manufaturada através de mão-de-obra barata e abundante. A seguir, os produtos são exportados para os Estados Unidos, grandes consumidores mundiais de produtos plásticos. A vantagem competitiva obtida com os fatores anteriormente mencionados parecem superar os custos de transporte envolvidos nesta movimentação, ilustrada pela Figura 3.23.

Figura 3.23: Movimentação de Produtos Plásticos no Mundo

Fonte: ADAMS, 2008

Os investimentos para ampliação da capacidade de produção de poliolefinas em andamento, voltados para exportação, na Arábia Saudita, Catar e Irã, elevarão significativamente a oferta de produtos petroquímicos até 2010/2011, estabelecendo novos patamares de competição para a indústria. No entanto, o impacto sobre os preços quando da entrada em operação dessas novas unidades ainda é incerto, pois dependerá da dinâmica de crescimento da economia mundial, especialmente do mercado asiático e do balanço de oferta e demanda de produtos na região. Afinal, o mercado alvo destas unidades é o asiático, principalmente o chinês. Além destes pontos, é relevante considerar a competição dos petroquímicos com o mercado de energéticos e o desenvolvimento de tecnologias alternativas de produção, como os biopolímeros, que se tornam mais viáveis à medida que o preço das matérias-primas tradicionais de petroquímicos (nafta e gás natural) aumenta e o avanço tecnológico permite diminuição dos custos de produção (ERAMO, 2008; WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007).

As atuais tendências do mercado petroquímico parecem indicar a aproximação com o refino como uma boa oportunidade de negócio, de modo a se beneficiar das sinergias existentes entre as atividades. A sinergia torna-se um atrativo para a integração refino-petroquímica, uma vez que se traduz em importantes fatores de competitividade para companhias integradas.

As refinarias possuem *know how* tecnológico que pode ser vantajoso para a produção de petroquímicos, além de serem grandes fontes de propeno e aromáticos. Dentre outros benefícios, há maior segurança de suprimento, escala empresarial, aumento da margem de lucro dos produtos, otimização da logística e planejamento de produção. Contudo, provavelmente, a maior contribuição oferecida é a possibilidade de produzir propeno e outras olefinas leves a preços competitivos, através do desenvolvimento de tecnologias como o

craqueamento catalítico voltado para a produção de petroquímicos (SANTOS et al., 2007; MAINENTI et al., 2007; BOWEN, 2006; GOMES et al., 2005; PLOTKIN, 2005)..

Por outro lado, apesar de o refino petroquímico ser factível, ainda enfrenta dificuldades técnicas para lidar com o conflito existente entre o perfil de rendimento de produtos a partir das características do petróleo a ser refinado e o perfil de produção desejado pelo mercado. Deste modo, as inovações tecnológicas nos processos de refino representam um importante papel na integração refino-petroquímica. (SANTOS et al., 2007; MAINENTI et al., 2007; BOWEN, 2006; GOMES et al., 2005; PLOTKIN, 2005).

O Brasil, conforme exposto anteriormente, segue a tendência de crescimento da demanda por petroquímicos. O tamanho do mercado interno é uma importante vantagem competitiva que pode ser explorada pela petroquímica brasileira. Existe um grande potencial de crescimento de consumo de resinas termoplásticas, já que o consumo *per capita* brasileiro ainda é baixo quando comparado à Europa e aos Estados Unidos (Figura 3.24). Todavia, ocorre que este mercado, apesar de amplo em termos populacionais, é estreito em poder aquisitivo e apresenta elevados coeficientes de elasticidade-renda para a maioria dos produtos petroquímicos. Os elevados índices de concentração da renda nacional impedem que seja aproveitado todo o potencial do mercado, dificultando uma maior expansão do mercado nacional de petroquímicos (AZEVEDO, 2006; FAIRON, 2005; ECIB, 1993).

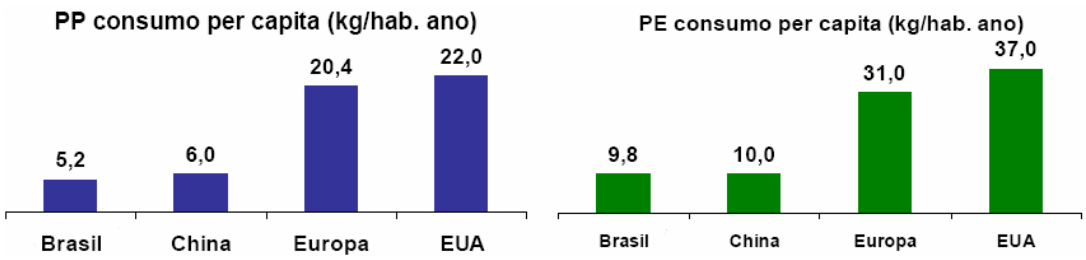


Figura 3.24: Consumo de PP e PE per capita para Brasil, China, Europa e Estados Unidos
Fonte: AZEVEDO, 2006

Diante deste cenário, a indústria petroquímica brasileira tem realizado vários movimentos de consolidação, com o objetivo de criar empresas de maior porte para melhorar seu posicionamento; no entanto, ainda enfrenta o desafio da competitividade de matéria-prima para promover seu crescimento. Na busca de matérias-primas alternativas competitivas para viabilizar o crescimento da indústria, destacam-se os investimentos em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias a partir de petróleo pesado e biomassa no país (WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007).

3.4 Desafios a Serem Superados pela Indústria Petroquímica

A indústria petroquímica passa por uma fase de intensas mudanças, após relativa estabilidade nas últimas décadas. Esta nova dinâmica é acompanhada de grandes desafios, que devem ser superados de modo que a atividade continue a ser atrativa. Do contrário, corre-se o risco de a atividade cair num ciclo de decadência, que impede os investimentos em pesquisa, desenvolvimento e inovação. Estes desafios dizem respeito à cadeia como um todo e têm diferentes naturezas, como exposto a seguir.

Em relação à rentabilidade, a petroquímica precisa mostrar-se economicamente atrativa. Para isso, precisa reduzir custos de produção, quer seja através garantia de suprimento de matéria-prima a baixos custos, integração energética ou redução de produtos fora da especificação, por exemplo. A recente elevação do preço do petróleo e a possibilidade de escassez de matéria-prima devem ser contornadas através da inteligência competitiva da empresa (WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007). Neste sentido, a rentabilidade dos novos projetos de produção de petroquímicos baseia-se no acesso à matéria-prima de baixo custo, na economia de escala e na integração com o refino, dentre outros.

Outro importante desafio a ser vencido é o tecnológico, pelo desenvolvimento de processos que consumam menos energia e matérias-primas, e, que reduzam as emissões de gases e de efluentes alinhados com o conceito de desenvolvimento sustentável (WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007). Inovações em processo que permitam o uso de matérias-primas mais pesadas são relevantes dadas as projeções de maior participação de óleos pesados no cenário mundial. A taxa de crescimento da demanda por propeno superior à do eteno também estimula modificações nos processos já existentes para que se obtenha um perfil de produção mais próximo à demanda do mercado.

A produção competitiva de produtos químicos a partir de biomassa envolve significativos investimentos em pesquisa e desenvolvimento para que esta rota transforme-se em sucesso comercial, embora diversas empresas tenham anunciado “projetos verdes” a serem implementados no Brasil (Tabela 3.2). As rotas químicas a partir do metano obtido de carvão e biomassa e a combinação de produtos existentes sob a ótica da nanotecnologia são outras fronteiras tecnológicas a serem exploradas, que podem abrir novas oportunidades para a indústria (WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007).

Empresa	Produto	Produção (10^3 t/a)	Matéria-Prima	Operação	Local
Braskem	PE	200	Etanol	2010	Não definido
Dow/Crystalsev	PEBDL	350	Etanol	2011	Não definido
Solvay	PVC	60	Etanol	2010	Santo André / SP
Quattor	PP	Não definida	Glicerina	2013	Não definido

Tabela 3.2: Projetos de Produção de Petroquímicos a Partir de Matérias-Primas Alternativas no Brasil
Fonte: PETRO&QUÍMICA, 2008

A nível mundial, pode-se dizer que a melhoria da imagem da indústria petroquímica é mais um desafio, assim como o de atrair talentos para garantir seu crescimento, dado a necessidade de profissionais extremamente bem qualificados e a dificuldade de renovação da mão-de-obra do setor (WONGTSCHOWSKI & SÁ, 2007).

CAPÍTULO 4

INTERFACE REFINO-PETROQUÍMICA

4 INTERFACE REFINO-PETROQUÍMICA

4.1 Objetivo

Este capítulo tem por objetivo discutir sobre a interface refino-petroquímica, evidenciando como as recentes mudanças ocorridas na petroquímica refletem-se na atividade de refino. As vantagens e desvantagens da integração refino-petroquímica também são abordadas, assim como a atual interface refino-petroquímica no Brasil.

4.2 A Dinâmica de Mercado da Indústria Petroquímica e o Parque de Refino

4.2.1 Esquema de Refino

Conforme exposto no Capítulo 3, uma das características marcantes da petroquímica é a intensa intra e inter-relação industrial que possui com outros setores da economia. Esta ligação é especialmente importante com o refino, visto o encadeamento destas atividades (Figura 4.1). Portanto, a dinâmica do mercado de petroquímicos básicos afeta não só a petroquímica, mas também o parque de refino. Por outro lado, os produtos de refino também precisam atender às crescentes demandas energéticas e de transporte a nível mundial. Assim, existe uma concorrência inerente das matérias-primas da indústria petrolífera quanto à finalidade de seus derivados, baseada no custo de oportunidade de produção de cada derivado.

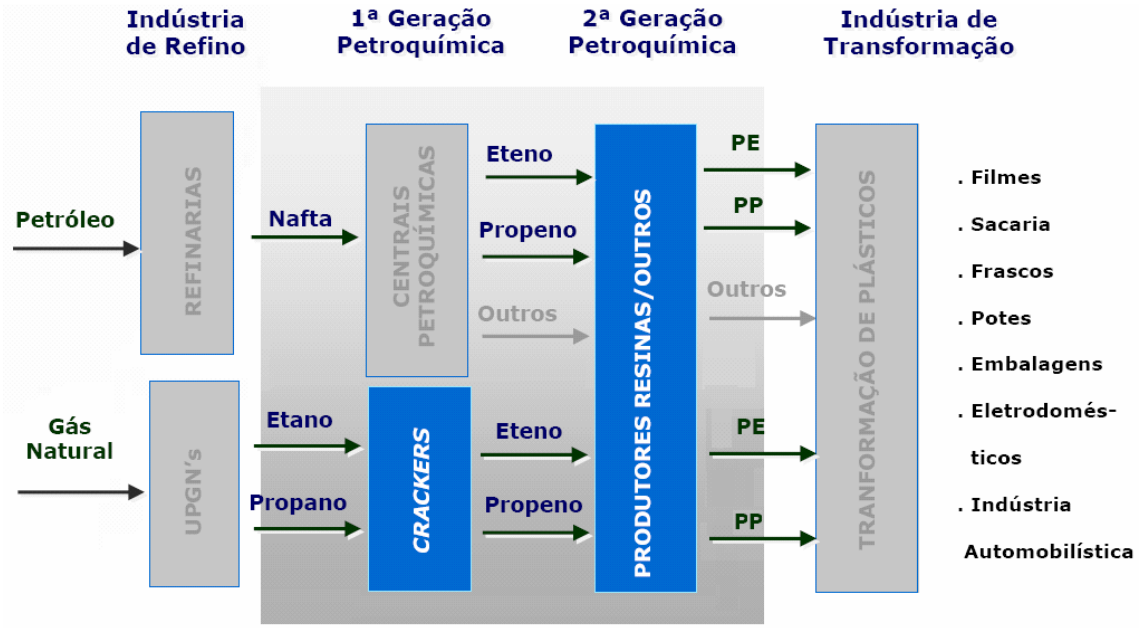


Figura 4.1: Encadeamento das Atividades do Refino e Petroquímica

Fonte: PINTO, 2008a

O perfil de produção da refinaria é determinado através de seu esquema de refino, arranjo próprio de suas unidades de processamento, que compatibiliza o petróleo que recebe com as necessidades do mercado e ambientais. Assim, um esquema de refino define e limita o tipo e a quantidade de derivados a serem produzidos. Como existe uma dinâmica do tipo de matéria-prima a ser processada, da demanda de derivados e respectivas especificações de qualidade, e, da legislação ambiental a ser atendida, a configuração do parque de refino deve permitir uma flexibilidade, dentro de certos limites, para que a refinaria consiga reprogramar dinamicamente sua operação (PINTO, 2008b).

A flexibilidade da refinaria, em linhas gerais, baseia-se na mudança de severidade dos processos existentes para modificar o perfil de rendimentos obtidos ou permitir o processamento de determinada carga. Também diz respeito à seqüência de processos pelos quais uma certa fração de petróleo deve percorrer durante o refino. Deste modo, conclui-se que o perfil de produção da refinaria pode ser modificado segundo certos limites, de acordo com o projeto da unidade industrial. Por exemplo, a partir de uma refinaria voltada para a produção de combustíveis, não se espera a produção de lubrificantes básicos e parafinas.

A crescente demanda por olefinas leves (eteno e propeno) exerce sobre uma grande influência sobre o refino, dado o encadeamento entre as duas atividades. Esta influência pode ser notada de diferentes formas, em função de fatores como o *status* da refinaria, o esquema de refino da unidade e a matéria-prima a ser processada, que determinam o grau de liberdade que o refinador terá na tomada de decisão (SANTOS, 2006).

O *status* da refinaria, isto é, se ela encontra-se em operação ou ainda está na fase de planejamento pode ser considerado como um grande divisor inicial do modo de ação que o refinador pode adotar para uma maior produção de petroquímicos. Caso a refinaria encontre-se na fase de planejamento, espera-se que as restrições quanto à configuração do parque de refino sejam menores que em uma refinaria em operação. Por exemplo, a concepção de refinarias petroquímicas (voltadas principalmente para a produção de petroquímicos), que englobam a 1ª geração da cadeia produtiva petroquímica e que podem ou não estar integradas a um complexo petroquímico de 2ª geração, com possibilidade de empresas de 3ª geração (transformadores plásticos) localizarem-se na área de influência do complexo, vem ganhando importância no cenário internacional (SANTOS et al., 2007). Exemplos de complexos integrados de produção de petroquímicos são dados no Capítulo 6.

Por outro lado, no caso de uma refinaria em operação, as modificações a serem implementadas ou a revisão e ampliação da mesma (*revamp*) estão intimamente ligadas ao esquema de refino existente. Afinal, para que a produção de petroquímicos seja competitiva,

deve-se priorizar o aproveitamento do potencial de produção de unidades já existentes e/ou a sinergia entre novas e antigas unidades no processo de refino. Um exemplo da primeira situação é a adaptação de unidades de craqueamento catalítico para uma maior produção de eteno e propeno, através de mudanças no catalisador empregado[10]. Na segunda situação, por exemplo, poder-se-ia optar pela instalação de uma unidade de craqueamento a vapor da nafta oriunda da destilação juntamente com a seção de destilação criogênica para separação e tratamento dos produtos petroquímicos formados. Entretanto, torna-se necessário lembrar que a disponibilidade de capital, espaço e utilidades é uma importante variável nos estudos de viabilidade técnico-econômica destas modificações.

Outro ponto relevante para a concepção de uma refinaria petroquímica é a necessidade de que as empresas de 2ª geração petroquímica localizem-se espacialmente próximas às refinarias petroquímicas, em virtude dos riscos de polimerização das correntes de eteno e propeno durante o transporte. Neste sentido, o transporte de nafta mostra-se relativamente mais simples e consolidado.

De modo a ampliar a gama de tecnologias disponíveis para uma maior produção de derivados nobres como os petroquímicos, nota-se um grande esforço tecnológico para viabilizar processos que maximizem frações leves mesmo a partir de petróleos mais pesados e restrições ambientais mais severas. Por exemplo, as tecnologias de pré-tratamento, embora não sejam específicas para promover a integração refino-petroquímica, permitem um melhoramento de qualidade do óleo antes mesmo que ele seja processado numa refinaria, facilitando a obtenção de derivados mais leves (CLARK et al., 2005)[11].

A matéria-prima a ser processada na refinaria é mais uma restrição a ser levada em consideração na configuração/modificação/ampliação do parque de refino e será analisada no sub-item a seguir.

4.2.2 Matérias-primas

A crescente demanda por produtos petroquímicos básicos estimula um maior suprimento de matérias-primas petroquímicas, como exemplificado através da expectativa de demanda no período 2002-2020 presente na Tabela 4.1. Na petroquímica, os pesos dos preços das matérias-primas na formação dos custos industriais são bastante relevantes. Além disso, logicamente, o preço dos derivados tem uma estreita ligação com o preço do barril de

[10] Os avanços tecnológicos para o refino petroquímicos serão apresentados com maiores detalhes no próximo capítulo.
[11] As tecnologias que propiciam o refino petroquímico serão abordadas no próximo capítulo.

petróleo, que é sensível à uma série de fatores, principalmente os de cunho geopolítico. Com o grande acréscimo de preço do barril de petróleo nos últimos anos, ainda que haja uma redução no preço do petróleo no futuro, prevê-se a manutenção dos preços da nafta num patamar mais alto, em conseqüência de um crescimento do preço relativo da nafta em relação ao preço do petróleo (GOMES et al., 2005).

Expectativa de Demanda de Matérias-Primas para a Petroquímica – 10^6 t/a				
	2002	**2005**	**2010**	**2020**
Etano	35,3	41,4	55,6	74,6
Propano	19,2	26,8	32,1	34,5
Butano	7,7	9,7	10,9	10,0
Nafta	178,1	196,0	236,2	378,7
Gasóleo/Condensado	21,9	27,5	38,1	72,5
Outros	0,8	0,8	1,3	1,4
Total	**263,0**	**302,2**	**374,2**	**571,7**

Tabela 4.1: Expectativa Mundial de Demanda de Matérias-Primas para a Petroquímica
Fonte: ABIQUIM, 2003

As matérias-primas usuais para a produção de olefinas leves podem ser divididas em cargas líquidas ou gasosas. Exemplos de cargas gasosas são o etano, propano, mistura de etano e propano, gás de refinaria e gás liqüefeito de petróleo (GLP). Já as cargas líquidas podem ser a nafta petroquímica, líquidos de gás natural (LGN's), gasóleos (oriundos da destilação atmosférica e a vácuo), correntes de FCC e de HCC (do inglês, *Hydrocatalytic Cracking*) (RABELLO, 2007).

Também é possível agrupar as cargas dos processos de produção de olefinas leves em função da matéria-prima e do tipo de unidade utilizados para a obtenção das mesmas. Isto é, se são oriundos do processamento do gás natural numa Unidade de Processamento de Gás Natural – UPGN, que pode operar em conjunto ou não com uma Unidade de Processamento de Condensado de Gás Natural – UPCGN, ou do processamento do petróleo numa refinaria. Através da UPGN é possível obter etano, propano, GLP e LGN. A partir de uma refinaria, obtém-se gás de refinaria, GLP, nafta petroquímica, gasóleos, correntes de FCC e de HCC. Tradicionalmente, as principais matérias-primas petroquímicas são o gás natural e a nafta.

O gás natural pode ser encontrado de forma associada a campos produtores de petróleo (gás associado) ou de forma isolada às reservas de petróleo (gás não-associado). No primeiro caso, mais comum nas reservas brasileiras, o gás extraído costuma apresentar maior riqueza, ou seja, o teor de hidrocarbonetos pesados (mais pesados que o etano, ou seja, teor da fração

C3+) geralmente é maior que numa reserva de gás não-associado (composto predominantemente de metano). O teor de etano e mais pesados no gás, assim como a disponibilidade do mesmo, são importantes variáveis na escolha do processo termodinâmico usado na UPGN. Outro fator essencial ao tipo de processamento do gás natural é a existência de mercado consumidor para os produtos obtidos e de infra-estrutura adequada para comercialização, transporte e logística dos mesmos (VAZ et al., 2008).

De maneira geral, após a extração do gás natural, este é alimentado nas UPGN's, nas quais será separado em duas frações: a) uma gasosa, denominada gás seco, constituída principalmente de metano; e, b) uma fração líquida denominada líquido de gás natural (LGN), que poderá ser posteriormente fracionada em etano e propano, além de servir de base para o GLP e o condensado de gás natural, também chamado de gasolina natural (fração C5+). Após o processamento, o etano e o propano são encaminhados a produtores de segunda geração, para serem usados como insumos petroquímicos (NOVA PETROQUÍMICA, 2008). Atualmente, para a separação comercial de etano petroquímico, utiliza-se o processo de turboexpansão[12], que também possui bom rendimento na recuperação de propano (VAZ et al., 2008).

O condensado de gás natural apresenta elevado teor de parafinicidade e possui faixa de destilação próxima à da nafta petroquímica obtida pelo refino do petróleo, sendo excelente carga para a produção de petroquímicos. A fração C5+ vem ganhando importância para a produção de petroquímicos, sendo que a rota de produção de petroquímicos de primeira geração a partir desta corrente baseia-se principalmente no craqueamento catalítico sobre a zeólita ZSM-5. O aproveitamento desta corrente para fins petroquímicos fornece maior margem, entretanto a justificativa do investimento para este tipo de unidade deve superar variáveis como a vazão disponível e existência tanto de mercado consumidor próximo quanto de infra-estrutura para o escoamento da produção (TOLEDO et al., 2008; PEIXOTO et al., 2003).

No Brasil, o destino da corrente C5+ é diferenciado para cada unidade produtora em função de sua localização geográfica. Ocorre que, na maioria dos locais onde é produzida no país, esta corrente não é utilizada diretamente, sendo simplesmente misturada ao petróleo antes de o mesmo ser processado na refinaria. Entretanto, com o incremento da produção e do processamento do gás natural projetado para os próximos anos, o volume desta corrente deve aumentar de forma significativa, bem como o interesse em seu beneficiamento, com a

[12] Trata-se do processo mais eficiente usado em UPGN's, cuja condensação das frações mais pesadas presentes ocorre devido à redução de temperatura provocada pela expansão do gás numa turbina (VAZ et al., 2008).

separação dos compostos mais pesados presentes no gás (VAZ et al., 2008; TOLEDO et al., 2008).

A perspectiva de maior produção de condensado, principalmente nas regiões do Oriente Médio, África, América do Norte, Austrália e Mar do Norte, deverá aumentar a parte desta corrente disponibilizada como produto. Entretanto, outra possibilidade é o processamento do condensado e exportação da nafta obtida. Isto ocorre devido à baixa capacidade de separação por destilação na Ásia (grande importador de matéria-prima líquida), além da possibilidade de presença de contaminantes no condensado, como o enxofre (ABIQUIM, 2003).

Espera-se que o mercado de condensado cresça à medida que os produtores de olefinas encontrem dificuldades para garantir seu suprimento de nafta. O condensado, então, poderia tornar-se uma opção para aqueles que têm flexibilidade operacional de carga. No Brasil, alguns condensados já são processados para fins petroquímicos, existindo uma competição de uso como carga das refinarias ou diretamente pelas próprias centrais petroquímicas, em menor escala. Evidentemente, a efetiva utilização dos condensados dependerá do seu preço relativo no mercado e disponibilidade de infra-estrutura e logística de transporte (MAINENTI et al., 2007; ABIQUIM, 2003).

A nafta de uso petroquímico para produção de olefinas leves geralmente é proveniente da destilação atmosférica, conhecida como nafta de destilação direta – nafta DD ou, do inglês, *Straight Run Naphtha*. As especificações da nafta costumam variar de acordo com o local onde é comercializada, sendo que o valor da nafta acompanha a qualidade da corrente, medida em termos de sua parafinicidade (indicativo da facilidade de conversão da carga em olefinas). Petróleos leves geralmente têm maior rendimento em nafta que petróleos pesados, mais ricos em frações pesadas (com alto ponto de ebulição). Além disso, a nafta oriunda de petróleos leves tende a apresentar maior parafinicidade, em virtude da grande presença de hidrocarbonetos saturados em sua composição química (PINTO, 2008a; RABELLO, 2008).

Outra matéria-prima possível de ser utilizada é o gás de refinaria, oriundo de unidades como FCC e coqueamento retardado (neste caso, com maior teor de contaminantes), principalmente para a produção de eteno. O gás de refinaria é um importante subproduto do refino, definido como uma mistura contendo principalmente hidrocarbonetos gasosos (além de, em muitos casos, alguns compostos sulfurosos). Seus componentes mais comuns são hidrogênio, metano, etano, propano, butanos, pentanos, eteno, propeno, butenos, pentenos e pequenas quantidades de outros componentes, como o butadieno (ANP, 2008 apud ORLANDO JÚNIOR et al., 2008).

Geralmente, o gás de refinaria é utilizado como combustível nos fornos da refinaria. Entretanto, os valores do hidrogênio como matéria-prima de processos de hidrotratamento e hidrocraqueamento, assim como das olefinas como matérias-primas petroquímicas são muito maiores que o valor do gás combustível, o que torna a recuperação destes compostos bastante interessante, a depender da quantidade disponível e a tecnologia usada para esta recuperação (LOSS et al., 2007; MAINENTI et al., 2007; ABIQUIM, 2003). A quantidade de gás de refinaria produzido por refinarias de médio e grande porte (potencial de produção da ordem de 100 a 200 mil toneladas por ano de eteno) não é suficientemente alta para alimentar uma planta petroquímica de escala competitiva (da ordem de 500 a 700 mil toneladas por ano de eteno). As variações de composição e quantidade do gás, causadas pelos diferentes tipos de óleos processados e pelas alterações nas condições de processamento nas refinarias, são um complicador para a indústria petroquímica, que necessita fornecer um suprimento constante de eteno para seus clientes (CARDOSO, 2004).

O gás de refinaria pode ser normalmente usado como carga complementar em plantas de eteno devido à concentração expressiva de eteno e etano nela encontrada, conforme mostrado na Tabela 4.2. 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 é próximo de 32% para cada tonelada de gás processado, excluindo-se perdas (LOSS et al., 2007; MAINENTI et al., 2007; ABIQUIM, 2003).

Componente	**% massa**
Hidrogênio	2
Metano	25
Corrente C_2	45
Corrente C_3	15
Corrente C_4	2
Fração C_5+	1
Outros	10

Tabela 4.2: Composição do Gás de Refinaria Disponível para a Ampliação da Quattor - Unidade Químicos Básicos ABC (antiga Petroquímica União – PQU)

Fonte: ABIQUIM, 2003

De modo a reduzir problemas logísticos para o fornecimento deste gás, a central petroquímica deve estar próxima à refinaria. Há necessidade também da construção de dutos entre o fornecedor e o consumidor do gás, assim como de uma unidade de processamento deste gás. O projeto de processamento do gás de refinaria deve incluir uma Unidade de

Tratamento de Gás para remoção dos contaminantes típicos dessa matéria-prima (metais, gases ácidos, óxidos nitroso e amônia) e separação do corte C_2 (etano e eteno) que será alimentado na planta de olefinas da central. A etapa de purificação do gás de refinaria costuma apresentar custo elevado. O processamento de gás gera quantidades pequenas de produtos pesados, não exigindo modificações nas outras unidades existentes de uma central. Entretanto, o uso deste gás para fins petroquímicos pode provocar a necessidade de a refinaria buscar outro energético para seu auto-consumo de energia, como o gás natural, visto que o gás de refinaria contribui para o balanço de energia das refinarias. Portanto, é necessário que o custo de recuperação não seja maior que a diferença entre o valor do composto como matéria-prima e o valor de um combustível com o mesmo poder calorífico (RABELLO, 2008; LOSS et al., 2007; MAINENTI et al. 2007; ABIQUIM, 2003).

A rota de utilização de gás de refinaria como matéria-prima complementar é comum nos Estados Unidos, Ásia e Europa, onde a proximidade geográfica e a integração entre as refinarias e as centrais petroquímicas são grandes, o que viabilizou um número significativo de projetos ao longo da última década (CARDOSO, 2004).

O GLP corresponde à fração de petróleo composta por hidrocarbonetos com três a quatro átomos de carbono e pode ser direcionado tanto para uso energético (combustível doméstico ou industrial) quanto petroquímico. O GLP pode ser obtido por diferentes processos de refino, sendo que o FCC é o mais importante quanto à quantidade produzida, responsável por mais de 80% de sua produção no Brasil (FARAH, 2007). Outros processos como a destilação atmosférica, o coqueamento retardado, a reforma catalítica e processamento por UPGN's também produzem GLP. Porém, de acordo com a carga e o tipo de processo usado, o GLP terá diferenças no tocante à constituição, rendimento e propriedades. Por exemplo, o GLP proveniente da destilação direta possui maior caráter parafínico, enquanto um GLP oriundo de uma unidade de FCC terá maior caráter olefínico, embora estejam presentes tanto olefinas quanto parafinas no GLP (BASSO et al., 2008; RABELLO, 2008).

Com a crescente demanda por propeno, verifica-se um maior interesse pela recuperação de propeno do GLP obtido na refinaria para fins petroquímicos, principalmente através do processo de FCC. Isto ocorre em função da maior valorização do propeno como um produto petroquímico, em vez de ser queimado como combustível, permitindo um aumento de rentabilidade para as refinarias em função da diferença entre os preços de comercialização de ambos os produtos (EPE, 2007 apud BASSO et al., 2008). Esta opção é particularmente interessante com a concomitante maximização de olefinas no FCC.

As unidades de separação de propeno são compostas por processos de separação física e de tratamento das correntes para a remoção de contaminantes. O propeno é separado através de torres de destilação, restando uma corrente residual de C_4. BASSO et al. (2008) apontam que esta corrente também pode ser direcionada para a produção de petroquímicos. O destino desta corrente de C4 deve envolver fatores como quantidade disponível, composição da corrente e demanda de mercado, dentre os quais a composição da corrente C4 é determinante na escolha de seu destino mais lucrativo. Por exemplo, a fração C4 também poderia ser enviada ao *pool* de GLP da refinaria, desde que dentro da especificação do derivado.

Dado que a maioria dos processos para a produção de petroquímicos a partir da corrente C4 usa como matéria-prima apenas um dos seus componentes (butadienos, butenos ou butanos), BASSO et al. (2008) ressaltam a importância do conhecimento da composição desta corrente para a atratividade desta opção. Assim, para atender a cada processo, é mandatória a prévia separação entre os diferentes componentes, que pode ocorrer por operações unitárias ou até mesmo através de processos que aumentem a conversão no hidrocarboneto desejado (BASSO et al., 2008). A Figura 4.2 ilustra a correlação entre constituintes da corrente C4 e os respectivos processos de produção de petroquímicos, conforme estudado pelas autoras citadas.

Figura 4.2: Processos de Conversão Usados para Cada Constituinte da Corrente C4

Fonte: BASSO et al., 2008

O forte crescimento da demanda por olefinas leves também aumentou a importância relativa das cargas mais pesadas na produção de petroquímicos, como mostram Houdeck et al., 2001; Len & Pavone, 2004; Marcilly, 2003; Plotkin, 2005 e Szklo et al., 2006, dentre outros. Aliados ao maior processamento de óleos de maior densidade, cortes como gasóleos e resíduo atmosférico contribuem para o equacionamento da demanda por eteno e propeno, através de tecnologias como o craqueamento catalítico petroquímico. Todavia, o processamento destas cargas mais pesadas apresenta maior complexidade em virtude do maior teor de aromáticos e do maior teor de impurezas, o que pode tornar necessária uma etapa de tratamento prévio da carga. Por exemplo, com o processamento de cargas mais pesadas no craqueamento a vapor, o forno de pirólise costuma apresentar uma diminuição do seu tempo de campanha, em virtude da maior formação de coque nos tubos (RABELLO, 2008). A Figura 4.3 mostra um exemplo da maior presença de cargas alternativas ao etano na produção de eteno em algumas unidades no Oriente Médio.

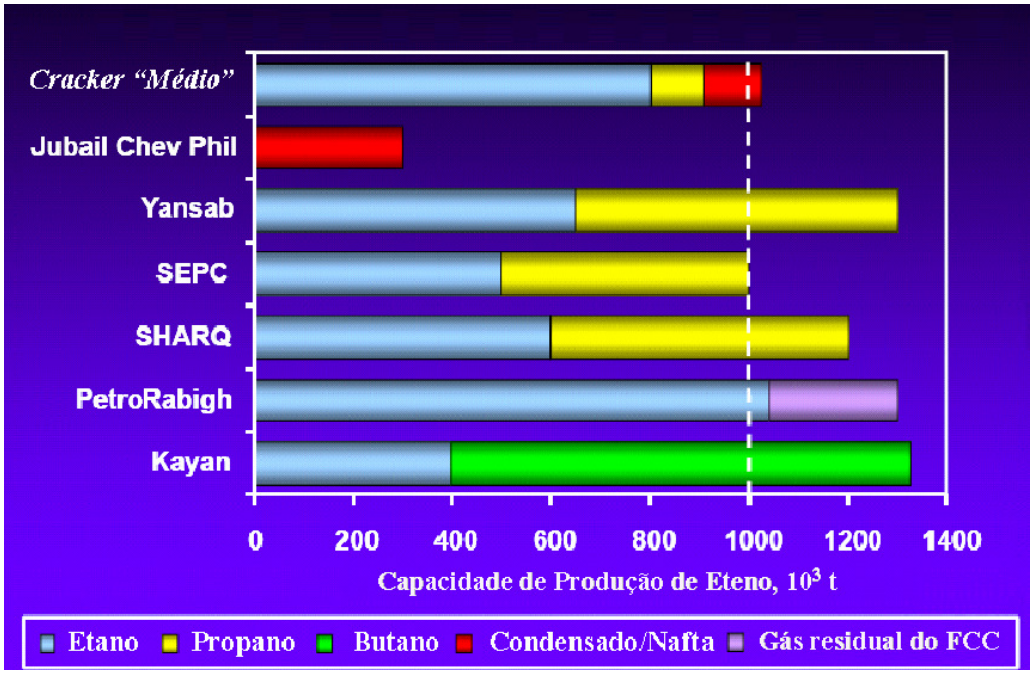


Figura 4.3: Exemplo de Cargas para a Produção de Eteno em Unidades do Oriente Médio

Fonte: ERAMO, 2008

Logicamente, o tipo de matéria-prima e o processo empregado para a produção das olefinas impactam diretamente os custos de produção das mesmas. Na produção de eteno através do craqueamento a vapor, os melhores rendimentos são obtidos quando se utiliza etano/gás natural como matéria-prima, cujo rendimento da conversão é bem superior ao da

nafta (Figura 4.4). Contudo, a produção de eteno a partir de frações do gás natural, como o etano, pressupõe a disponibilidade de grandes quantidades locais de gás natural com concentração adequada de etano (PINTO, 2008a; TOLEDO et al., 2008). No Oriente Médio, recentes projetos de produção de eteno buscam se aproveitar das fontes de gás natural abundantes e de baixo custo existentes na região, para a produção de petroquímicos com alta competitividade no mercado mundial, como mostra a Figura 4.5 (ERAMO, 2008; ERAMO, 2007).

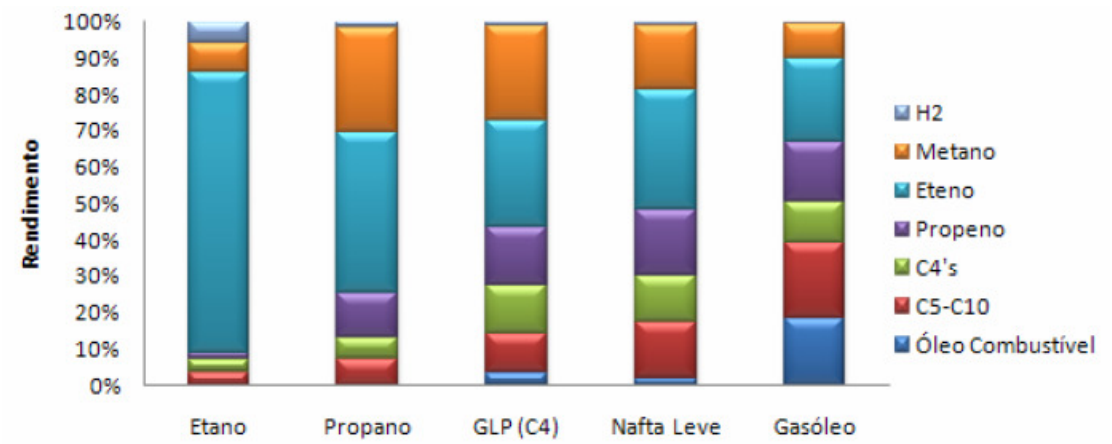


Figura 4.4: Distribuição de Produtos no Craqueamento a Vapor para Diferentes Tipos de Carga

Fonte: MEYERS, 2005b apud BASSO et al., 2008

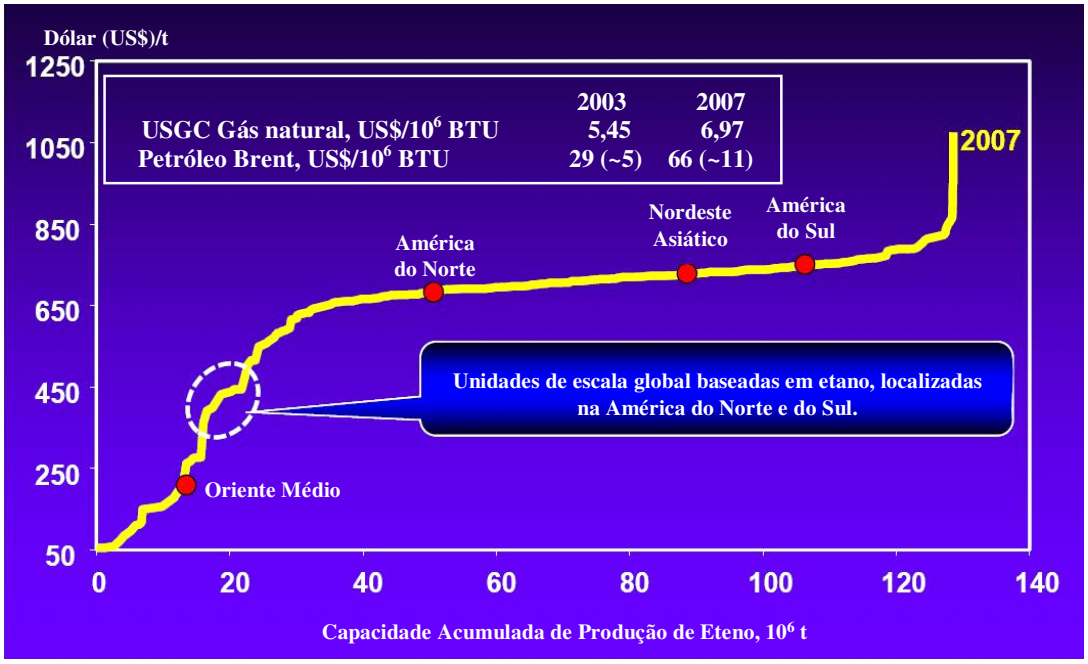


Figura 4.5: Custos de Produção de Eteno no Mundo – 2007

Fonte: ERAMO, 2008

Devido a fatores como a elevação do preço do petróleo e disponibilidade de nafta e gás natural, além das questões ambientais, observa-se uma crescente importância de matérias-primas ditas "alternativas" na produção de petroquímicos. O termo "alternativa" decorre de que estas matérias-primas não são oriundas do processamento do petróleo e gás natural, que é o método mais tradicional de produção[13]. Exemplos deste tipo de matéria-prima são etanol, glicerina (especialmente quando obtida como subproduto na produção de biodiesel) e diversos tipos de biomassa (resíduos agropecuários, óleos vegetais etc). Embora o estudo dos processos de produção de petroquímicos a partir de biomassa não seja o objetivo desta dissertação, torna-se relevante mencionar algumas das implicações do avanço destas tecnologias sobre a configuração do parque de refino. Um exemplo é a possível integração de processos de conversão de biomasssa em combustíveis, energia e produtos químicos à refinaria, dando origem à uma biorrefinaria (PALOMBO, 2008; SANTOS et al., 2008a; GONÇALVES et al.; 2008) .

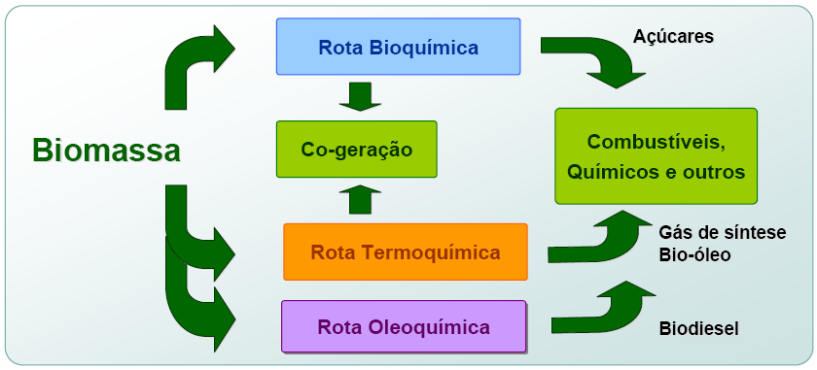


Figura 4.6: Biorrefinaria – Possíveis Rotas

Fonte: PALOMBO, 2008

4.3 Importância da Integração Refino-Petroquímica

A oportunidade de negócio fornecida pela integração de unidades petroquímicas e de refino baseia-se especialmente na valorização de correntes de refino como insumo para a produção de petroquímicos básicos e de seus derivados. No caso de processamento de óleos mais pesados, ainda se evita o deságio de venda dos mesmos no mercado internacional em relação ao petróleo Brent, apropriando-se das margens de venda de produtos derivados de maior valor agregado (SZKLO et al., 2007; ULLER et al., 2007). A Figura 4.7 exemplifica o diferencial de preços entre petróleos canadenses de diferentes densidades. O petróleo Par

[13] Num contexto mais amplo, frações pesadas do petróleo, tais como gasóleos e resíduos, também podem ser consideradas como matérias-primas alternativas para a produção de petroquímicos em virtude de não serem cargas convencionais nos tradicionais processos de produção de petroquímicos.

(produzido em Edmonton) é leve, tendo características similares ao petróleo de referência West Texas Intermediate (WTI) e densidade bastante inferior ao do petróleo pesado (betume) produzido em Cold Lake. Já os petróleos Bow River e Lloyd River têm densidade intermediária entre a do Par e a do betume. Na figura citada, observa-se claramente o maior valor de venda obtido pelo petróleo mais leve.

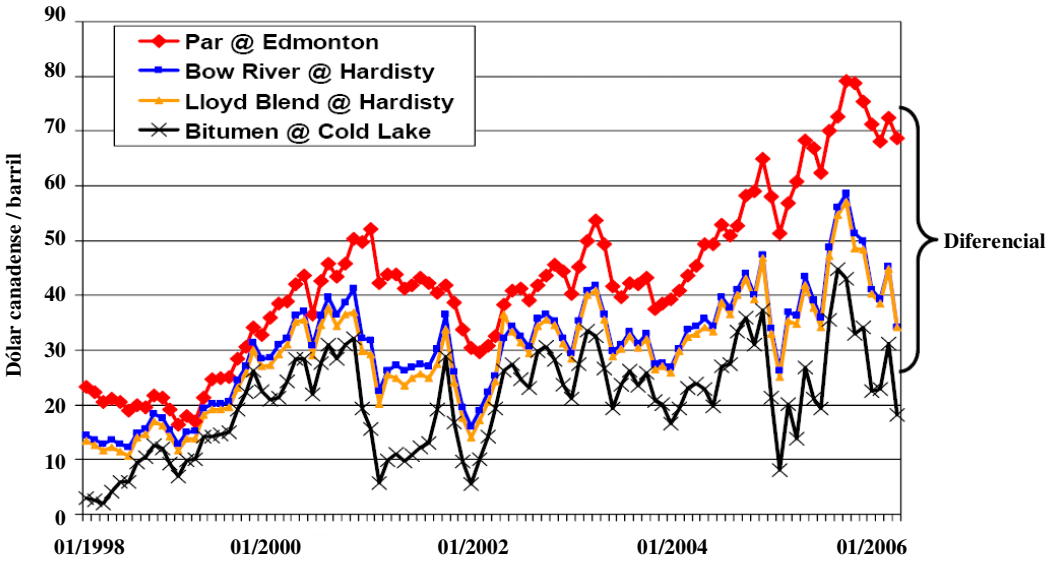


Figura 4.7: Diferencial de Preços Entre Petróleos Leves e Pesados em Dólares Canadenses
Fonte: MCGINNIS, 2006

A integração vertical também permite um planejamento mais acurado sobre estoque e estratégia de formação de preço e produção em longo prazo, pois possibilita maior segurança no fornecimento e redução dos custos de transação (TAVARES, 2005). Uma vez que uma das parcelas mais significativas dos custos de produção de petroquímicos é o custo da matéria-prima, a capacidade de efetivamente garantir uma fonte segura de matéria-prima a baixos custos é um importante fator de competitividade (ANDERSEN, 2005; ANTUNES, 1987). Os ganhos de economia de escala constituem-se como mais uma vantagem a ser considerada na integração. A Figura 4.8 mostra o diferencial de preços na cadeia nafta-eteno-HDPE, enquanto a Figura 4.9 exibe esta diferença ao longo da cadeia nafta-propeno-PP. Já a Tabela 4.3 destaca a diferença de valor agregado ao gás natural segundo diferentes usos. É importante notar que, juntamente com a agregação de valor que ocorre ao longo da cadeia petroquímica, existe uma diminuição das quantidades produzidas, em virtude dos rendimentos obtidos nas respectivas reações.

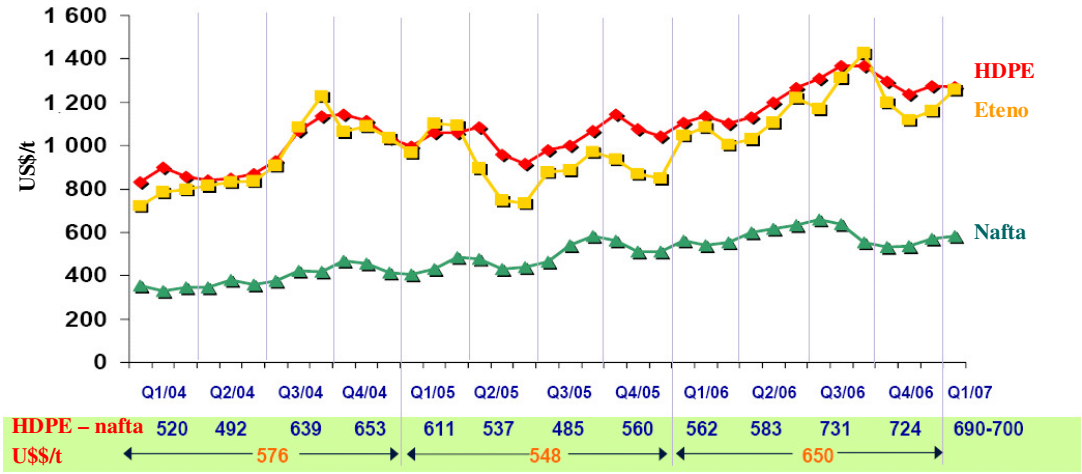


Figura 4.8: Diferencial de Preços na Cadeia Nafta-Eteno-HDPE

Fonte: SCG, 2007

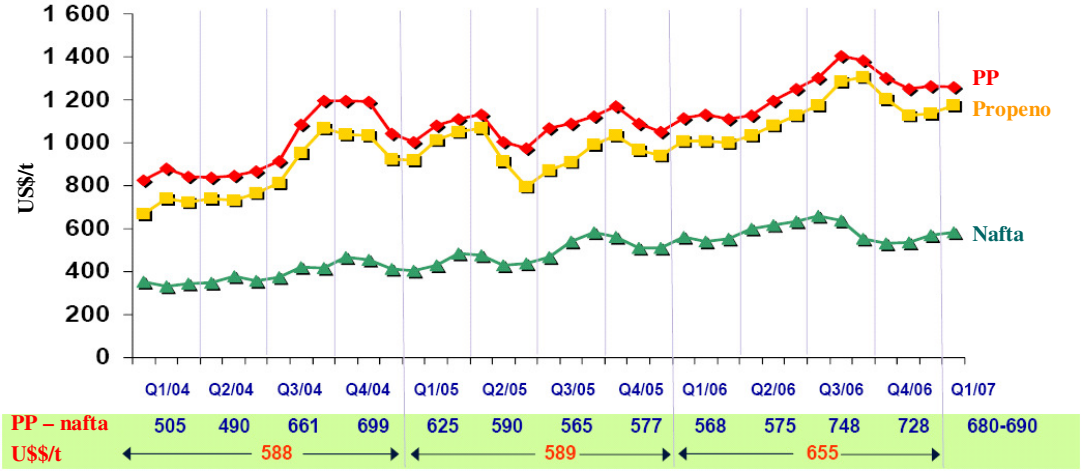


Figura 4.9: Diferencial de Preços na Cadeia Nafta-Propeno-PP

Fonte: SCG, 2007

Utilização	Valor Agregado
Industrial	
Petroquímica	500 a 700
Metanol	300 a 400
Hidrogênio	350
Fertilizantes	200 a 300
Diesel e Parafinas	250
Energia elétrica (termelétricas)	100
Combustível (GNV)	100

Tabela 4.3: Valor Agregado por 100 Unidades do Gás Natural

Fonte: LOPES & DUTRA, 2007 apud DIEESE, 2007

Outro benefício proveniente da verticalização é que, dada a diversificação do seu *portfolio* produtivo, as empresas integradas possuem flexibilidade de resposta a movimentos de reestruturação/racionalização que envolvam, por exemplo, fechamentos temporários de fábricas. Tal ajuste de capacidade produtiva, numa empresa monoprodutora, equivaleria ao encerramento de suas atividades. Além disto, elas têm a possibilidade de compensar perdas decorrentes de conjunturas adversas em determinados mercados, com ganhos a serem obtidos em outros (MARCILLY, 2001; ECIB, 1993).

Os desafios que ambas as atividades compartilham, como atendimento à legislações ambientais cada vez mais severas, maior eficiência de processos e otimização de utilidades, atuam também como um estímulo à integração destes processos. Por exemplo, as tendências das novas especificações de combustíveis, como a redução do teor máximo de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos, contribuem para esta aproximação, uma vez que haverá uma maior disponibilidade destas respectivas correntes nas refinarias, que são excelentes matérias-primas de processos petroquímicos, gerando produtos de maior margem de lucro. Assim, a lucratividade de uma refinaria pode ser aumentada pela integração refino-petroquímica, que fornece um melhor "gerenciamento molecular" para o aproveitamento das propriedades das correntes manipuladas nas refinarias (CRAWFORD & BHARVANI, 2002).

Apesar das diversas vantagens da integração descritas anteriormente, um projeto de complexo petroquímico integrado é capital intensivo e o custo de um projeto deste tipo é substancialmente maior que o de uma planta de *downstream* (cerca de 2,5 vezes). Dado este alto custo e os riscos/incertezas envolvidos no projeto, a obtenção de financiamento torna-se uma tarefa crucial e pode ter papel crítico na determinação da lucratividade do projeto durante sua operação (ICRA, 2005). O sincronismo de paradas de manutenção ou tempo de campanha dos equipamentos também exige atenção, devido às peculiaridades de cada atividade. Os prazos envolvidos no desenvolvimento e execução do projeto mostram-se igualmente importantes, pois atrasos no cronograma ocasionam prejuízos proporcionais à dimensão do projeto. Adicionalmente, o tamanho dos equipamentos envolvidos, geralmente fora das dimensões usuais devido às escalas de produção envolvidas, pode se constituir como mais uma dificuldade a ser vencida pelo projeto.

4.4 Integração Refino-Petroquímica no Brasil

A interface refino-petroquímica brasileira atualmente passa por um processo de intensas mudanças (SANTOS et al., 2008b). Esta transformação reflete a nova dinâmica de mercado de petroquímicos e a busca por maior competitividade da indústria petroquímica

brasileira a nível mundial. Acompanhando este processo de mudança, o parque de refino brasileiro, que vem se adaptando cada vez mais ao processamento de óleos pesados como o nacional típico (Marlim), busca maximizar a obtenção de derivados mais nobres através de investimentos expressivos principalmente em expansão e capacidade de conversão das unidades. A Figura 4.10 mostra os investimentos da Petrobras na área de *downstream* segundo o Plano de Negócios 2008-2012 desta companhia. Já a Figura 4.11 apresenta as metas da Petrobras para o processamento de petróleo no Brasil e no exterior pela companhia, segundo a origem do petróleo e a localização das unidades de refino.

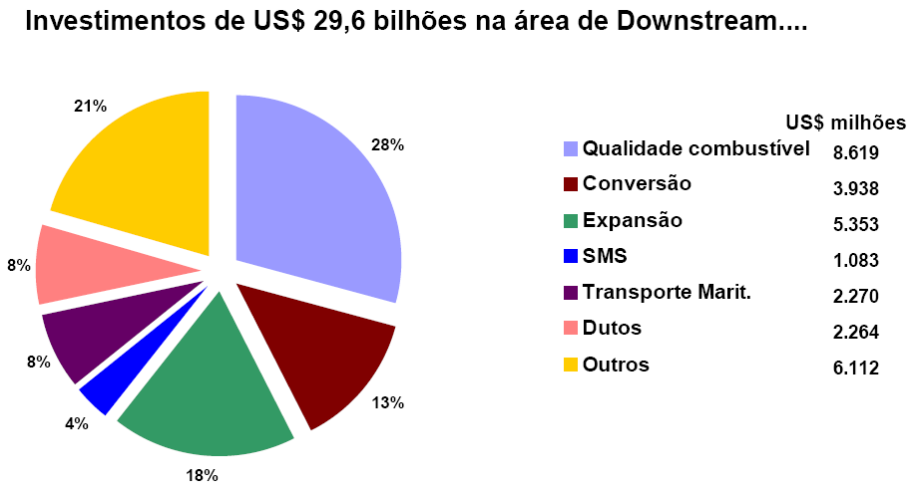


Figura 4.10: Investimentos em *Downstream* pela Petrobras, Segundo o Plano de Negócios 2008-2012

Fonte: AZEVEDO, 2007

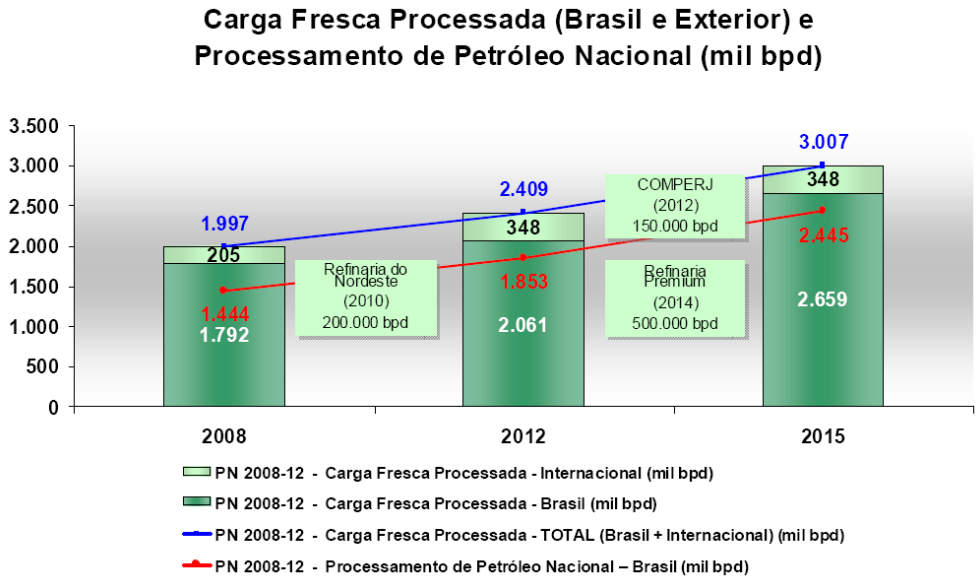


Figura 4.11: Processamento de Petróleo no Brasil e no Exterior pela Petrobras

Fonte: AZEVEDO, 2008

Com o aumento da demanda por produtos petroquímicos a nível mundial, a indústria petroquímica brasileira passou a enfrentar a participação crescente de matéria-prima importada assim como a falta de disponibilidade da mesma. A principal matéria-prima do setor petroquímico nacional atualmente é a nafta, cujo consumo das três centrais petroquímicas baseadas neste insumo (na Bahia, em São Paulo e no Rio Grande do Sul) é da ordem de 10 milhões t/a, sendo cerca de 7 milhões t/a fornecidas pela Petrobras e o restante suprido por importações feitas diretamente pelas centrais, com um significativo gasto de divisas, da ordem de US$ 600 milhões/ano (Mainenti et al., 2007; Gomes et al., 2005). Outra importante fonte de petroquímicos é o gás natural, matéria-prima do pólo da Quattor – UN Polietileno Duque de Caxias Rio Polímeros (antiga Riopol), no Rio de Janeiro. A Figura 4.12 exibe os atuais pólos petroquímicos brasileiros, assim como o pólo gás-químico e o pólo petroquímico em fase de implantação (COMPERJ).

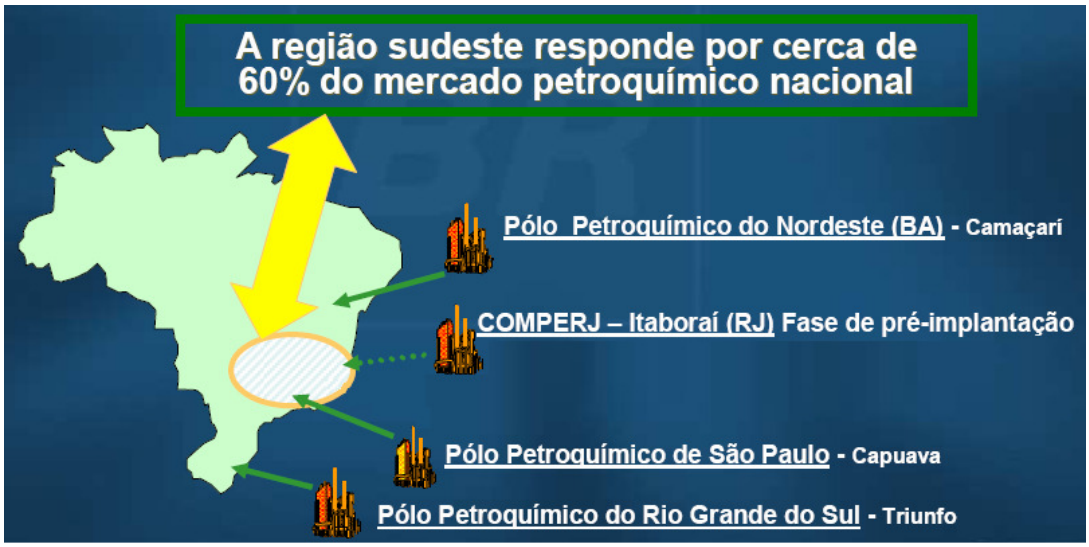


Figura 4.12: Pólos Petroquímicos no Brasil
Fonte: adaptado de LITEWSKI, 2008

No Brasil, a produção de gás natural vem aumentando nos últimos anos e a perspectiva é que essa tendência se acentue ainda mais em função de diversos projetos que estão sendo conduzidos nesta área para atender à crescente demanda interna (TOLEDO et al., 2008). No período de 2006-2012, espera-se um aumento na demanda do país por gás natural de 19,4% ao ano, tomando como base o volume consumido em 2006 (AZEVEDO, 2007). Para acompanhar o ritmo de crescimento da demanda de gás natural e promover o atendimento do mercado, o Governo Federal desenvolveu o Plano de Antecipação da

Produção de Gás (PLANGAS), um dos programas que compõem o Plano de Aceleração do Crescimento (PAC), lançado em 2007 (MME, 2007). A Figura 4.13 mostra a estimativa de aumento da oferta de gás natural na região sudeste do Brasil.

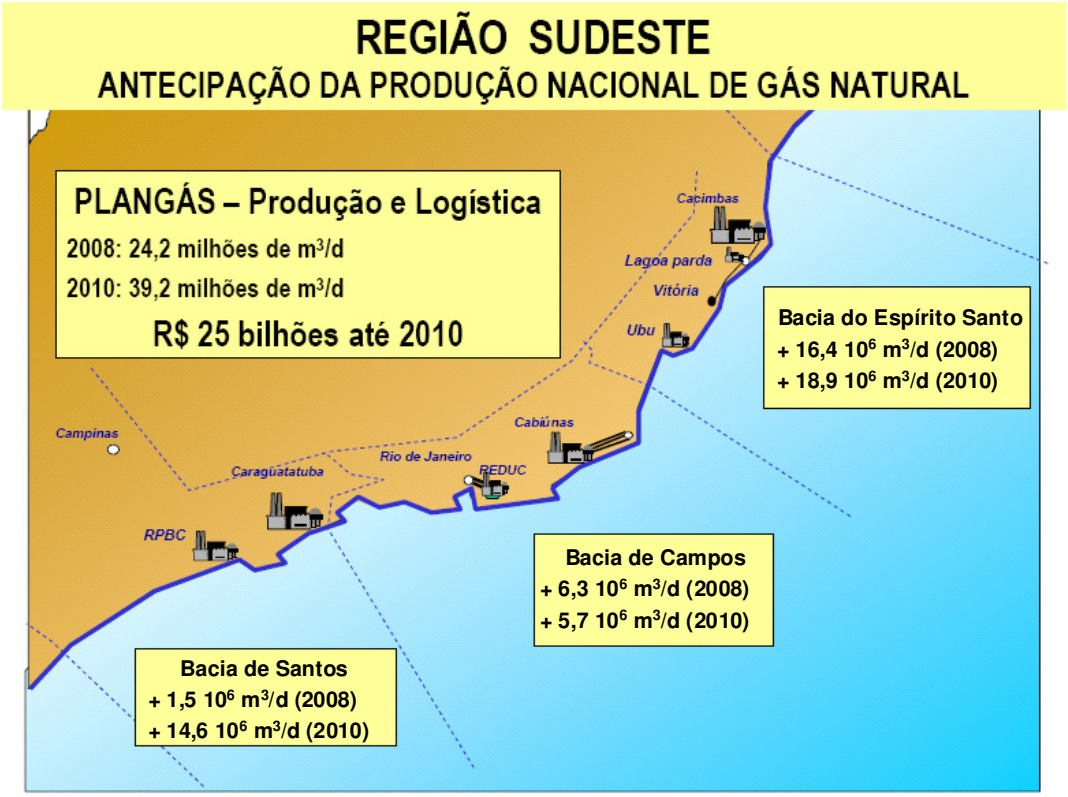


Figura 4.13: Exemplos de Produção Esperada de Gás Natural com o PLANGAS na Região Sudeste
Fonte: MME, 2007

O planejamento estratégico da Petrobras, principal produtora brasileira de gás natural, está em consonância com as metas do PAC e prevê a ampliação da oferta de gás natural principalmente na região sudeste, que concentra a maior parte da demanda do país. Para atender a esta expectativa, a Petrobras está conduzindo projetos para aumento da produção nas três principais bacias brasileiras: Campos, Espírito Santo e Santos. Além de projetos específicos na área de exploração e produção (E&P), o Plangás engloba a construção de gasodutos, estações de compressão e Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN), assim como a instalação de dois terminais *offshore* para regaseificação de gás natural liquefeito (GNL), sendo um no Rio de Janeiro (Baía de Guanabara) e, o outro, no Ceará (Porto de Pecém) (TOLEDO et al., 2008; MME, 2007; PETROBRAS, 2007a). Esta aceleração nos projetos na área de gás natural, em parte, parece ser reflexo da nacionalização

das unidades operacionais da Petrobras na Bolívia em maio de 2006, que elevou de forma considerável as incertezas com relação ao fornecimento e ao preço do gás natural boliviano (GOMES et al., 2006; LESSA & ABRAMO, 2007 apud TOLEDO et al., 2008).

Com a crescente oferta de gás natural no Brasil nos úlitmos anos, a fração C5+ resultante do processamento do gás natural poderá aumentar de forma significativa, a depender da composição do gás, o que suscita interesse pelo estudo de rotas tecnológicas para a conversão desta corrente em petroquímicos. Um exemplo de rota tecnológica é o craqueamento catalítico sobre zeólita ZSM-5. Atualmente, o principal destino desta corrente no país é a incorporação ao petróleo a ser processado pelas refinarias (TOLEDO et al., 2008)

A participação de outras fontes de petroquímicos como as correntes residuais de gás de refinaria e o propeno de refinaria estão ganhando importância no cenário nacional. Além disso, com a maior separação do propeno nas refinarias, haverá uma maior disponibilidade da corrente C4, que também poderá ser disponibilizada para fins petroquímicos, como mostra a Figura 4.2 (BASSO et al., 2008).

Deste modo, na busca por alternativas de expansão significativas da petroquímica brasileira, desenvolveu-se a nova interface refino-petroquímica no Brasil. A nova interface caracteriza-se por uma maior convergência entre as atividades de refino e petroquímica, quer seja em termos tecnológicos, de modo a obter uma maior valoração do óleo nacional, ou mesmo em relação ao compartilhamento de uma mesma área física entre unidades de refino e de petroquímica (SANTOS et al., 2008b).

4.4.1 A Nova Interface Refino-Petroquímica no Brasil

Historicamente, a indústria petroquímica nacional estruturou-se a partir de um modelo tripartite, no fim da década de 1960. Neste modelo, as *joint-ventures* formadas eram constituídas, geralmente, de um terço de capital proveniente da companhia estatal brasileira de petróleo, Petrobras, através de sua subsidiária petroquímica, a Petroquisa (Petrobras Química S.A.), um terço de sócio privado nacional e o restante de sócio estrangeiro, normalmente através de fornecimento de tecnologia.

Depois, a privatização iniciada no fim da década de 1980, que se prolongou pela década de 1990, fez com que houvesse diminuição gradativa da participação do Estado e de grupos estrangeiros e continuação da fragmentação societária nos grupos petroquímicos. Com a redução das tarifas de importação, ainda no início da década de 1990, o mercado brasileiro experimentou uma abrupta concorrência dos produtos importados, que chegavam ao país com preços bastante vantajosos. Neste contexto, muitas empresas tiveram de diminuir dispêndios

(cortando investimentos em programas de pesquisa e desenvolvimento, por exemplo) e o saldo da balança comercial brasileira de produtos químicos passou a sofrer *déficit* comercial crescente (Figura 4.14).

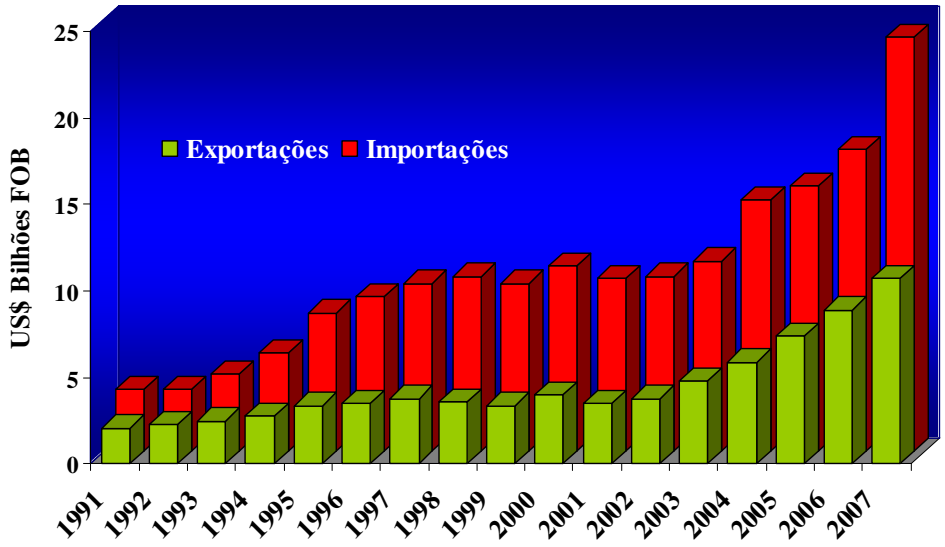


Figura 4.14: Importações e Exportações Brasileiras – Produtos Químicos – 1991/2007

Fonte: elaboração própria a partir de ABIQUIM, 2008

Entretanto, atualmente, o movimento que caracteriza a petroquímica brasileira é o de grandes fusões e aquisições no setor e a retomada de uma atuação mais efetiva da Petrobras no setor. Este movimento de maior integração objetiva o fortalecimento da petroquímica brasileira, que carece com a dificuldade de obtenção de sua principal matéria-prima: a nafta. Esta dificuldade ocorre principalmente em função das características de rendimento do óleo nacional típico, que apresenta maior complexidade relativa em seu processamento por ser pesado.

A nova interface refino-petroquímica no Brasil reflete, em grande parte, as intenções e os investimentos da Petrobras nestas atividades. De acordo com a estratégia corporativa para o segmento de negócio de petroquímica, descrita tanto no Plano Estratégico 2020 quanto no Plano de Negócios 2008-2012, a empresa pretende:

- Ampliar a atuação na 1ª e 2ª geração, aumentando a produção de petroquímicos, agregando valor aos produtos das refinarias do sistema, capturando sinergias entre produção de óleo, gás, refino e petroquímica; e,

- Desenvolver novas tecnologias para a indústria química, com base na evolução tecnológica de craqueamento catalítico (FCC) petroquímico e em polímeros biodegradáveis e biopolímeros (AZEVEDO, 2007).

As oportunidades de mercado existentes, como o alto potencial de crescimento doméstico, as novas descobertas de reservas de petróleo e gás no sudeste e a possibilidade de substituição de importações (AZEVEDO, 2006) oferecem suporte à reorganização do *portfolio* da Petrobras na petroquímica, integrando este setor ao refino – conforme explicitado pelo primeiro ponto da estratégia corporativa no segmento de negócio de petroquímica. Para a concretização desta consolidação destes objetivos, o Plano de Negócios da Petrobras no período 2008-2012 contempla investimentos vultuosos, como mostrado pela Figura 4.10 (AZEVEDO, 2007).

A geração da idéia de um complexo petroquímico integrado à uma refinaria no Brasil, em outubro/2003 (ANDRADE NETO, 2006a), pode ser considerada um dos fatos precursores desta nova interface. O Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro (COMPERJ) é o maior investimento da história da Petrobras em um único projeto, que inclui a construção de uma refinaria petroquímica em Itaboraí e de um Centro de Inteligência em São Gonçalo, que também hospedará uma Central de Escoamento de Produtos Líquidos, com obras orçadas em torno de US$ 5,2 bilhões (ANDRADE NETO, 2006a)[14].

Os maiores investimentos em processos de conversão e a própria expansão do parque de refino brasileiro podem ser considerados como importantes fatores para o fortalecimento da petroquímica nacional. Afinal, o processamento de petróleo nacional e o elevado fator de utilização das refinarias já existentes atuam como um gargalo à obtenção da principal matéria-prima do setor petroquímico: a nafta. O uso de gases residuais de refinaria e a separação de propeno de refinaria como insumos petroquímicos também têm sido alvo de análises tecno-econômicas e novos investimentos (MAINENTI et al., 2007).

Os fatos mais recentes da interface refino-petroquímica brasileira, entretanto, dizem respeito ao primeiro item da estratégia corporativa exposta anteriormente. Em 2007, houve uma reestruturação do setor petroquímico nacional, através de uma série de negociações envolvendo tradicionais grupos petroquímicos brasileiros.

Inicialmente, em março de 2007, houve a aquisição do Grupo Ipiranga pela Petrobras, Grupo Ultra e Braskem. A negociação envolveu tanto o âmbito da distribuição de combustíveis - onde o Grupo Ultra adquiriu a rede de distribuição de combustíveis nas regiões

[14] Esclarecimentos adicionais sobre o Comperj serão apresentados no Capítulo 6.

sul e sudeste e a Petrobras no norte, nordeste e centro-oeste, quanto dos petroquímicos – sendo que a Braskem passou a deter 60% dos ativos do Grupo Ipiranga na petroquímica e a Petrobras ficou com o restante. A Refinaria Ipiranga, no Rio Grande do Sul, passou a ter controle, em partes iguais, das três empresas, que se comprometeram a dar continuidade às atividades (PETROBRAS, 2007b). Através desta medida, a pulverização societária começou a dar sinais de enfraquecimento e a concentração do setor iniciou os seus primeiros passos.

Em agosto de 2007, houve o anúncio da compra da Suzano Petroquímica pela Petrobras, aumentando a atuação no mercado petroquímico do sudeste. Com esta medida, a Petrobras também passou a deter controles sobre a Suzano Petroquímica, a Rio Polímeros S.A. (Riopol), a Petroquímica União e a Petroflex[15] (COSTA & ANDRADE NETO, 2007).

Ainda no ano de 2007, em novembro, mais uma etapa da consolidação da petroquímica brasileira é noticiada. A Petrobras e a União de Indústrias Petroquímicas (Unipar) negociaram a formação de uma nova empresa petroquímica, conhecida temporariamente Sociedade Petroquímica ou Companhia Petroquímica do Sudeste (CPS), com 40% de participação da Petrobras (Petroquisa) e 60% de participação da Unipar, dando origem ao segundo maior grupo petroquímico brasileiro. Com esta operação, a Petrobras avançou mais uma etapa na reestruturação de seu *portfolio* de investimentos na petroquímica brasileira, em consonância com o seu planejamento estratégico, tornando-se sócia minoritária relevante na Braskem - empresa controlada pelo Grupo Odebrecht - com maior participação no processo decisório e de gestão (PETROBRAS, 2007c).

Os ativos petroquímicos portados na Braskem foram as participações da Petrobras e da Petroquisa nas seguintes empresas: Companhia Petroquímica do Sul (Copesul), Ipiranga Química e Petroquímica, e, Petroquímica Paulínia. A Braskem passou a ser detentora de 100% do capital votante e total destas empresas, sendo que a Petroquisa definiria até o fim de 2007 a decisão de aportar na Braskem até 100% do capital votante e total da Petroquímica Triunfo (PETROBRAS, 2007c).

As operações de reestruturação dos pólos petroquímicos do Sul e Sudeste descritas anteriormente foram aprovadas em julho/2008 pelo Conselho Administrativo de Defesa Econômica (CADE). Com esta decisão, deixam de existir quaisquer restrições à gestão e incorporação dos ativos envolvidos nas aquisições citadas (PETROBRAS, 2008). A Figura 4.15 indica a antiga estrutura pulverizada da petroquímica brasileira, enquanto a Figura 4.16

[15]Em abril de 2008, o grupo Lanxess AG de especialidades químicas, com sede em Leverkusen, concluiu com sucesso a aquisição de aproximadamente 70 % de participação na Petroflex S.A., a maior produtora de borracha da América Latina (LANXESS, 2008).

apresenta a atual estrutura consolidada deste setor, sendo que a Sociedade Petroquímica passou a ser denominada Quattor.

Com a consolidação do setor petroquímico brasileiro, a Quattor inicia suas operações com uma escala global de produção, com cerca de 1,9 milhão de toneladas de poliolefinas, integrada na produção de 2,4 milhões de toneladas de petroquímicos básicos e com localização privilegiada no Mercosul, dada a proximidade de seus ativos do maior centro de consumo e das principais fontes de matérias-primas da região. (PETROBRAS, 2007d).

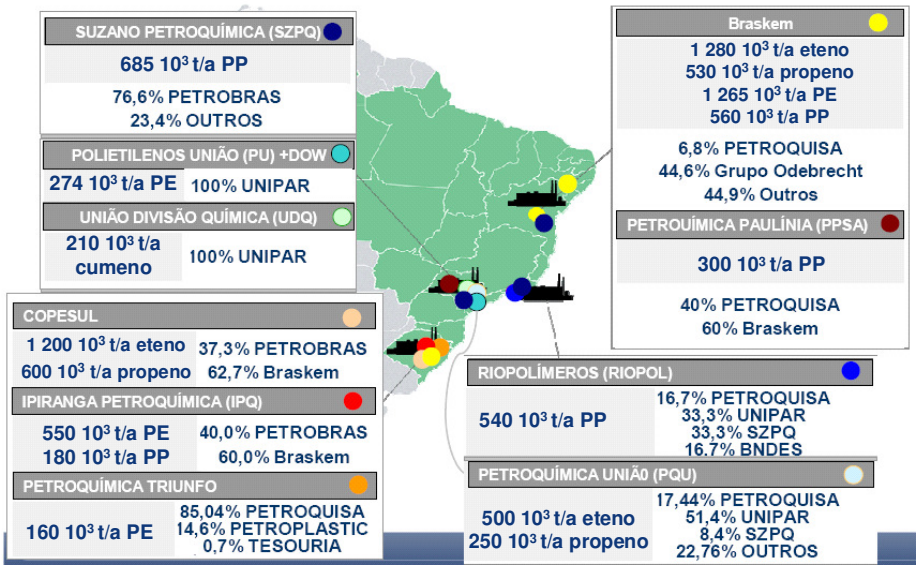


Figura 4.15: Antiga Estrutura da Petroquímica no Brasil

Fonte: AZEVEDO et al., 2007

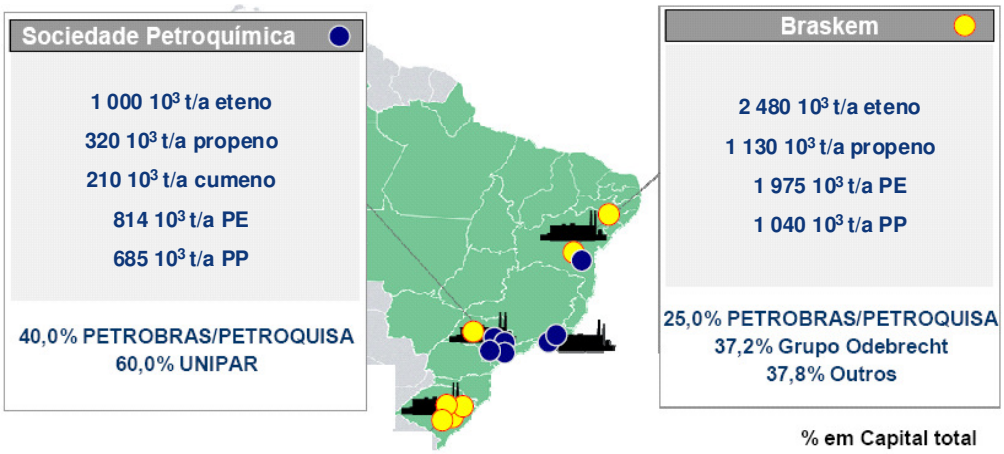


Figura 4.16: Estrutura Consolidada da Petroquímica no Brasil

Fonte: AZEVEDO et al., 2007

Em relação ao segundo ponto da estratégia corporativa da Petrobras, verifica-se o desenvolvimento de novas tecnologias para uma maior conversão de frações pesadas em frações mais leves, como a nafta petroquímica e olefinas leves. Um dos mais importantes exemplos de nova tecnologia é o craqueamento catalítico para fins petroquímicos, que, através de mudanças operacionais a partir de um FCC tradicional (voltado para produção de gasolina), é capaz de alcançar grande conversão em olefinas leves. Este processo encontra-se em desenvolvimento pelo Centro de Pesquisas (CENPES) da Petrobras, mas outros *players* tecnológicos mundiais, como a Kellog Brown & Root (KBR) e Universal Oil Products (UOP LLC), também se dedicam à pesquisa desta tecnologia.[16]

Além do Comperj, que é um empreendimento de grande porte, a Petrobras vem realizando investimentos em projetos de médio e pequeno porte na área. Um exemplo é a expansão da capacidade da Quattor - Unidade Químicos Básicos ABC (antiga Petroquímica União – PQU), que passará a contar com unidade de processamento própria para gases residuais de refinaria oriundos da Refinaria de Capuava (RECAP) e Henrique Lage (REVAP), com previsão de partida para o 2º semestre de 2008. Também se prevê a instalação de dois fornos novos para o craqueamento de nafta e a conversão de dois fornos antigos para o processamento de etano (RABELLO, 2007; ANDRADE NETO, 2006b).

A entrada em operação de uma nova unidade de polipropileno (300 mil toneladas por ano) em Paulínia, em 2008, ajuda a contribuir para o equacionamento da demanda deste petroquímico. Originalmente, o empreendimento foi concebido como a *joint-venture* Petroquímica Paulínia S.A., na qual a Braskem tinha 60% de participação acionária e a Petrobras, 40%. Com o Acordo de Investimentos firmado entre Braskem e Petrobras e anunciado em novembro de 2007, que consolidou a parceria estratégica entre as companhias, a Braskem assumiu o controle desta unidade com 100% do capital e a Petrobras passou a deter 25% do capital da Braskem. A Petroquímica Paulínia tem capacidade de produção de 300 mil toneladas de polipropileno e utiliza propeno das refinarias de Paulínia (REPLAN) e São José dos Campos (REVAP), estabelecendo um marco na trajetória de diversificação das matérias-primas utilizadas pela Braskem, que amplia sua flexibilidade estratégica e operacional (BRASKEM, 2008; Mainenti et al., 2007).

A adaptação das unidades de combustíveis existentes para a produção de petroquímicos é mais uma alternativa que vem sendo estudada para o aumento na produção de olefinas leves nas refinarias da Petrobras. Através de modificações no *hardware* do FCC, no

[16] Exemplos de tecnologias deste craqueamento serão mostrados no próximo capítulo.

sistema catalítico e na severidade operacional, torna-se possível obter considerável rendimento em olefinas leves, com uma diminuição do rendimento em gasolina e outros destilados médios (Mainenti et al., 2007).

CAPÍTULO 5

AVANÇOS TECNOLÓGICOS PARA O REFINO PETROQUÍMICO

5 AVANÇOS TECNOLÓGICOS PARA O REFINO PETROQUÍMICO

5.1 Objetivo

O capítulo aponta as principais inovações tecnológicas que aumentam a produção de eteno e propeno em refinarias, promovendo uma maior integração refino-petroquímica. Estas tecnologias pretendem melhorar os processos de refino como um todo, de maneira a permitir que cargas cada vez mais pesadas forneçam, diretamente ou não, derivados nobres como os petroquímicos básicos, especialmente as olefinas leves.

5.2 Principais Inovações Tecnológicas para o Refino Petroquímico

5.2.1 Cenário Atual

Como a dinâmica de crescimento do mercado de petroquímicos também influencia as atividades de refino, houve um significativo progresso no desenvolvimento de tecnologias para o refino petroquímico, levando a uma maior integração entre ambas as atividades. As novas tecnologias têm como um dos principais propósitos a conversão de matérias-primas não-convencionais, como as frações pesadas de petróleo, em derivados mais nobres, como as olefinas, mesmo sob restrições ambientais mais severas. Deparadas com a maior complexidade das demandas, estas atividades estão gradativamente estreitando seus vínculos, que ficaram de certa maneira distantes nas últimas duas décadas (SANTOS et al., 2008a, 2008b; SANTOS, 2006; MARCILLY, 2001, 2003).

Atualmente, a maior parte da demanda mundial de eteno e propeno é atendida pelo processo de pirólise ou craqueamento a vapor (do inglês, *steam cracker*). Na Europa Ocidental, por exemplo, 95% do eteno e 70-75% do propeno são produzidos por esse processo. O restante do propeno é obtido através de craqueamento catalítico fluido, da desidrogenação do propano[17] e da metátese[18] de olefinas (ERAMO, 2008; MAADHAH et al., 2008; REN et al., 2006 apud TOLEDO et al., 2008).

O processo de pirólise a vapor, entretanto, é o que mais consome energia na indústria química. Somente a seção de pirólise corresponde por 65% do consumo de energia da unidade

[17] A reação de desidrogenação é endotérmica e ocorre através do auxílio de um catalisador à base de platina (ANDERSEN, 2005; MEYERS, 2005).

[18] A metátese é uma reação de equilíbrio entre duas olefinas, onde as duplas ligações são quebradas para formar reagentes intermediários que se recombinam formando novas olefinas. Embora seja mais comum, a utilização de metátese não é limitada para produção de propeno a partir de eteno e 2-buteno. Uma das vantagens desta tecnologia é obtenção de propeno de elevada pureza (grau polímero), que pode ser usado diretamente como matéria-prima em processos petroquímicos de 2ª geração (MOL, 2004 e MEYERS, 2005 in BASSO et al., 2008).

(REN et al., 2006). Além disso, essas unidades são responsáveis pela emissão de 141 milhões de toneladas de CO_2 por ano ao redor do mundo (PARK et al., 2003 apud TOLEDO et al., 2008).

Assim, o desenvolvimento de tecnologias para obtenção de olefinas leves que fazem uso de catalisadores também vem se intensificando face à necessidade de economia de energia, que pode atingir 20% em comparação com a pirólise a vapor. Inseridas num cenário de aumento da demanda de propeno e busca por utilização de cargas mais baratas, estas novas tecnologias apresentam grande potencial de crescimento (REN et al., 2006 apud TOLEDO et al., 2008; MARCILLY, 2003). A Figura 5.1 mostra esquematicamente o potencial de consumo de energia que pode ser alcançado através do uso de catalisadores na produção de olefinas.

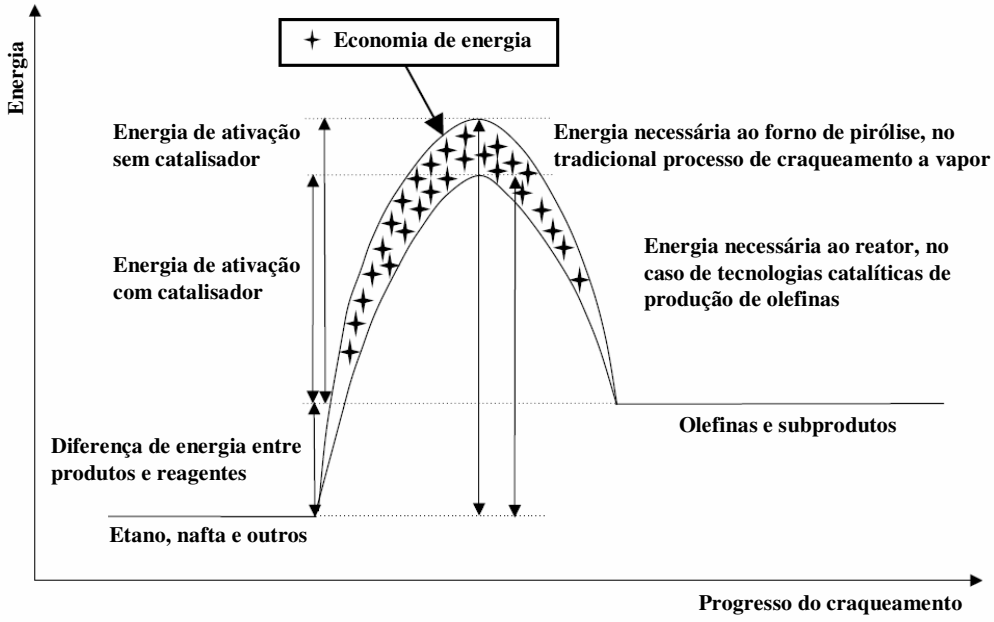


Figura 5.1: Comparativo Esquemático de Consumo de Energia em Processos Térmicos e Catalíticos para a Produção de Olefinas

Fonte: REN et al., 2006

Como exposto nos capítulos anteriores, a busca por matérias-primas alternativas para a produção de olefinas leves tem fundamento estratégico e econômico, impactando a configuração das unidades de processos dentro de uma refinaria. Uma análise dos investimentos em capacidade de refino no mundo, sejam em expansão e/ou atualização das refinarias, mostra que os investimentos em processos de conversão, voltados para o refino de óleos pesados, vêm ganhando importância como forma de adequar-se à realidade de

ampliação na oferta de óleos não-convencionais (Figura 5.2). Além disso, com a elevação do preço do barril do petróleo, verifica-se um intenso esforço tecnológico para uma melhor conversão destes óleos, objetivando a produção de derivados com maior margem de lucro..

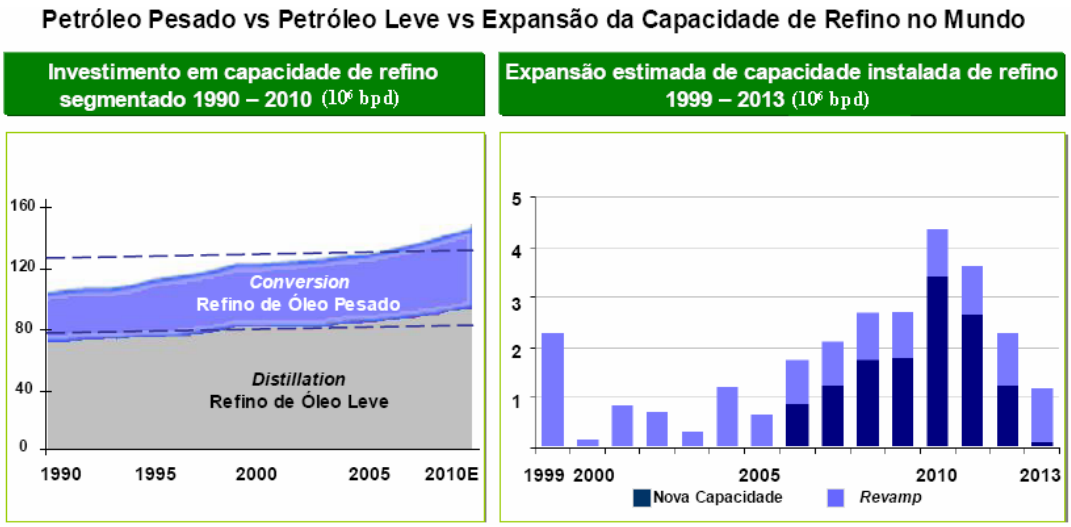


Figura 5.2: Petróleo Leve x Petróleo Pesado x Expansão da Capacidade de Refino no Mundo
Fonte: AZEVEDO, 2008

As tecnologias de pré-tratamento de petróleo, apesar de não serem específicas para a promoção da integração refino-petroquímica, permitem uma melhoria da qualidade do petróleo mesmo antes que ele seja processado na refinaria, auxiliando a obtenção de derivados mais leves. Um exemplo deste tipo de tecnologia é a produção de óleo cru sintético (do inglês, *Synthetic Crude Oil* – SCO) a partir de areias betuminosas (no Canadá) e petróleo pesado (na Venezuela) (DuPLESSIS & CLARK, 2005). Como o óleo cru sintético tem menor densidade que o do cru de origem e menor teor de enxofre, este processamento é uma maneira de agregar valor aos óleos não-convencionais.

No Canadá, já existem diversos estudos sobre a integração areias betuminosas-refino-petroquímica, que tentam identificar os gargalos tecnológicos existentes assim como as vantagens e desvantagens de se produzir derivados (principalmente, combustíveis e petroquímicos) em comparação à produção apenas de SCO, como informam CLARK et al. (2005) e DuPLESSIS & CLARK (2005).

A respeito das tecnologias para uma maior conversão de resíduos em frações médias e leves, há avanços nos processos conhecidos por "Fundo de Barril", como coqueamento retardado, hidrocraqueamento e craqueamento catalítico de resíduos. Apesar de estes

processos já demonstrarem boa performance operacional, inovações tecnológicas ainda são necessárias para a redução de custos e processamento de cargas com alto teor de contaminantes. Com a exceção do craqueamento a vapor, que sempre teve um papel fundamental na produção de petroquímicos, a importância de processos puramente térmicos vem diminuindo regularmente, em favor dos processos catalíticos de alto desempenho (MARCILLY, 2003).

As tecnologias de conversão de gasóleos em petroquímicos são em grande parte originadas de modificações a partir da tradicional tecnologia de craqueamento catalítico fluido (FCC), conhecidas como tecnologias de craqueamento catalítico petroquímico. Baseado numa maior severidade operacional, esta nova tecnologia é capaz de apresentar alto rendimento em eteno e propeno, além de produzir uma nafta bastante aromática. Outras características destas tecnologias são:

- Maior temperatura reacional;
- Menor pressão[19];
- Alta razão catalisador/óleo[20]; e,
- Catalisador com alto teor de ZSM-5 (LESEMANN et al., 2005; PINHO & RAMOS, 2005; REDWHI et al., 2005).

Atualmente, existem diversas tecnologias de craqueamento catalítico para produção de petroquímicos, tais como Deep Catalytic Cracking (DCC), Catalytic Pyrolysis Process (CPP), PetroFCC, High Severity FCC (HSFCC) e Downflow. A Tabela 5.1 traz alguns exemplos, com os respectivos licenciadores e características principais. Entretanto, algumas destas ainda não foram comercialmente licenciadas, demandando um certo tempo até que sejam inseridas no parque de refino. A pureza dos produtos obtidos também pode ser melhorada, visto que as olefinas geralmente precisam de uma etapa de pré-tratamento para atingir os níveis de pureza adequados às reações de polimerização subseqüentes.

[19] A diminuição da pressão favorece/desloca o equilíbrio reacional da reação endotérmica com número de mols de produtos maior que o de reagentes.

[20] Para compensar a conversão devido ao menor tempo de residência da carga, manter o balanço térmico do processo e minimizar reações de craqueamento térmico, sobrecraqueamento e reações de transferência de hidrogênio.

Tecnologia	Desenvolvedor/Licenciador	Rendimento (% massa)	Características
Catalytic Pyrolysis Process (CPP)	*Research Institute of Petroleum Processing* – RIPP (China) & Sinopec (China) / Stone & Webster (Estados Unidos)	21% eteno 18% propeno	Cargas pesadas, unidade operando como protótipo comercial.
Deep Catalytic Cracking (DCC)	*Research Institute of Petroleum Processing* – RIPP (China) & Sinopec (China) / Stone & Webster (Estados Unidos)	6% eteno 20% propeno	Tecnologia consolidada, com diversas unidades em operação dentro e fora da China.
High-Olefins FCC	Petrobras (Brasil)	20-25% propeno	Downer, alta temperatura e razão catalisador/óleo (C/O)
High Severity FCC (HSFCC)	*Nippon Oil Corporation* (Japão) / *King Fahd University of Petroleum and Minerals* (Arábia Saudita) / *Japan Cooperation Center Petroleum* – JCCP (Japão) / *Saudi Arabian Oil Company* – Saudi Aramco (Arábia Saudita)	10% eteno 20% propeno	Downer, alta severidade, unidade semi-comercial em fase de detalhamento
INDMAX	*Indian Oil* (Índia) / *Chicago Bridge & Iron Company* - CB&I (Estados Unidos)[21]	3-7% eteno 17-25% propeno	*Riser* de alta severidade, razão C/O em torno de 15-25
PetroFCC	*Universal Oil Products* – UOP (Estados Unidos)	6% eteno 22% propeno	Alta severidade e tecnologia proprietária RxCat

Tabela 5.1: Alguns Exemplos de Tecnologias de Craqueamento Catalítico para Produção de Petroquímicos

Fonte: adaptado de MAADHAH et al., 2008

Os gases residuais de refinaria correspondem à mais uma alternativa de matéria-prima para petroquímicos. Como exposto no Capítulo 4, estes gases são provenientes do FCC, coqueamento retardado e outras unidades de processo, e, têm um alto teor de C_2 (etano e eteno), sendo normalmente usados como fonte energética para as refinarias. O aproveitamento dos gases residuais envolve a instalação de unidades de recuperação para a remoção de contaminantes e separação do corte C_2. O uso de membranas poliméricas vem sendo estudado como uma alternativa na recuperação de hidrogênio e de olefinas destes gases, como mostram LOSS et al. (2007).

Os contaminantes dos gases de refinaria podem estar presentes tanto em função da qualidade do petróleo (As, Hg, S, P, V etc) quanto em decorrência do processamento do mesmo na refinaria (NO_x, O_2, CO, COS, NH_3, H_2S, CO_2, RSH, CS_2, HCN etc). Posteriormente, o eteno é separado do corte C_2 e especificado para uso petroquímico. O etano é transportado para as unidades de craqueamento a vapor, onde há a conversão em eteno (MAINENTI et al., 2007; BOWEN, 2006; PINHO & RAMOS, 2005). Todavia, por exemplo, dependendo da disponibilidade de gás natural e do preço de reposição do gás de refinaria como insumo energético para as refinarias, esta recuperação pode ser antieconômica.

[21] No 2º semestre de 2007, a CB&I adqüiriu a Lummus Global Business da ABB, conglomerado de origem sueca e suíça na área de engenharia (FORBES, 2007).

Outra oportunidade de produção de petroquímicos numa refinaria reside na corrente C4, de baixo valor agregado, disponibilizada quando existe separação da corrente C3 do GLP. BASSO et al. (2008) estudaram algumas rotas de produção de propeno a partir da corrente C4, como o craqueamento a vapor, metátese e craqueamento seletivo, que possibilitam projetos com integração entre as unidades de refino e de petroquímica. A Tabela 5.2 apresenta uma comparação entre várias características das tecnologias para a produção de propeno estudadas pelas autoras. Como apontado no estudo, o alto custo e estágio de desenvolvimento de grande parte destas tecnologias, aliados à disponibilidade da corrente C4, dificultam a aplicação comercial destes novos processos.

	Metátese		Craqueamento Seletivo			
	OCT – *Olefin Conversion Technology*	META-4	Propylur	MOI – *Mobil Olefin Interconversion*	Superflex	OCP – *Olefin Cracking Process*
Tipo de carga	n-butenos	n-butenos	olefinas (C4-C8)	olefinas (C4-C7)	olefinas (C4-C8)	olefinas (C4-C8)
Conversão (%)	60-75	63-90	ND	ND	baixa	alta
Rendimento (%)	57-71[22]	62-88[22]	60	15-22	48	ND[23]
Temperaturas de operação (^oC)	350-425	35	500	540-650	500-700	500-600
Pressões de operação (10^5 Pa)	30-35	60	1,3-2	1-4,5	1-2	1-5
Tipo de reator	leito fixo	leito de arraste	leito fixo	leito fluidizado denso	*riser*	leito fixo
Regeneração de catalisador	cíclica *in situ*	contínua	cíclica *in situ*	contínua	contínua	cíclica
Status tecnológico	consolidada	planta piloto	planta demons-trativa	planta piloto	1 planta em operação	planta demons-trativa

ND = Dado não-disponível

Tabela 5.2: Comparação entre Tecnologias para a Produção de Propeno a partir de Corrente C4

Fonte: BASSO et al., 2008

O craqueamento catalítico sobre zeólita ZSM-5 da corrente C5+, resultante do processamento do gás natural, também é uma forma de agregar valor à esta fração pela produção de olefinas leves. Pesquisas recentes sobre este tema, desenvolvidas de forma independente pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e por uma parceria entre Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e o Centro de Pesquisa Leopoldo A.

[22] Rendimentos calculados através das seletividades e conversões disponíveis.
[23] Relação eteno/propeno produzidos é igual a 4.

Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS) (SOUZA, 2001; PEIXOTO et. al., 2003) apresentaram resultados bastante promissores (TOLEDO et al., 2008). Entretanto, como apontado por TOLEDO et al. (2008), apesar do baixo custo da carga ser um atrativo, outras questões como escala da unidade e aspectos logísticos envolvidos, como a proximidade ou não de uma central petroquímica, influenciam decisivamente num projeto deste tipo.

Ainda em relação ao propeno, é interessante notar que, devido ao grande crescimento de sua demanda, observa-se que outras fontes de produção também têm se mostrado necessárias (ERAMO, 2008; REN et al., 2006; ANDERSEN, 2005; MEYERS, 2005b; PLOTKIN, 2005). Dentre as tecnologias dedicadas para a produção de propeno, é possível citar:

- Desidrogenação de propano;
- Conversão de olefinas[24]; e,
- Conversão de gás natural ou metano em olefinas[25].

A Figura 5.3 e a Figura 5.4 mostram exemplos de novos projetos no Oriente Médio e Ásia, respectivamente, que usam diferentes tipos de tecnologias para a produção de propeno. É possível observar um grande número de projetos que utilizam tecnologias dedicadas de produção de propeno.

[24] Contempla tecnologias de produção de olefinas leves a partir de outras olefinas. Neste grupo, encontram-se a metátese e o craqueamento seletivo (também conhecido por craqueamento de olefinas), cuja carga típica são olefinas na faixa C4-C8 (ANDERSEN, 2005).

[25] Mais conhecida pela sigla em inglês, MTO – Methanol to Olefins, esta tecnologia pode ser realizada em duas etapas. Primeiramente, converte-se o gás natural em metanol, que é posteriormente convertido em olefinas leves. A tecnologia MTO apresenta boa flexibilidade no ajuste da razão eteno/propeno obtida, o que permite maximizar as margens de produção de acordo com o mercado. Atualmente, há dois tipos de tecnologias MTO disponíveis: produção de eteno e propeno com mínima corrente C5+ ou produção de propeno e gasolina (ANDERSEN, 2005).

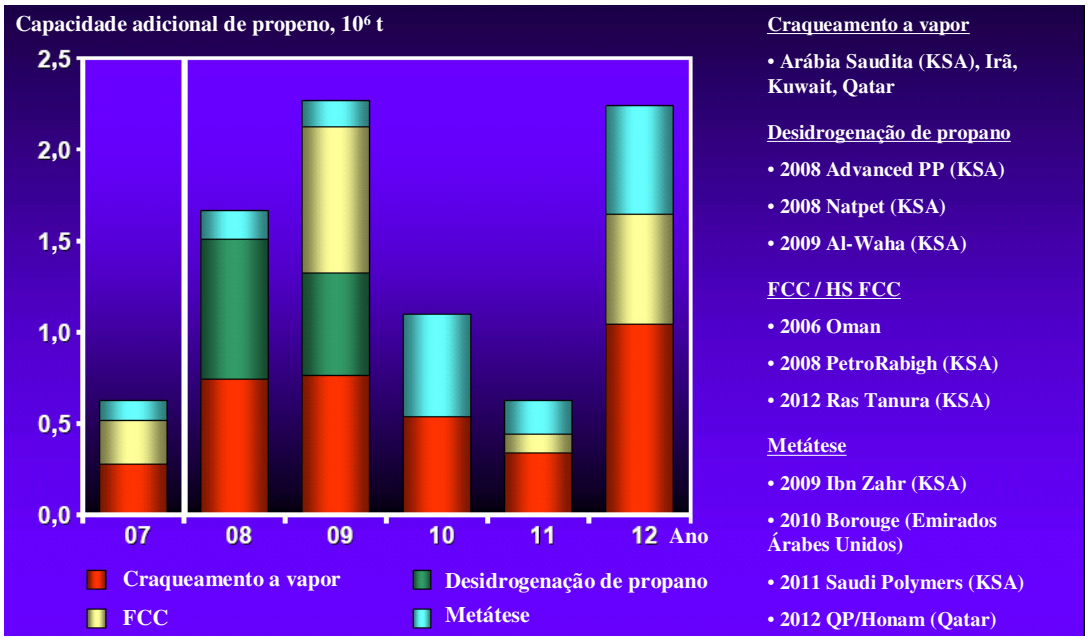


Figura 5.3: Exemplos de Novos Projetos para a Produção de Propeno no Oriente Médio

Fonte: ZINGER, 2008

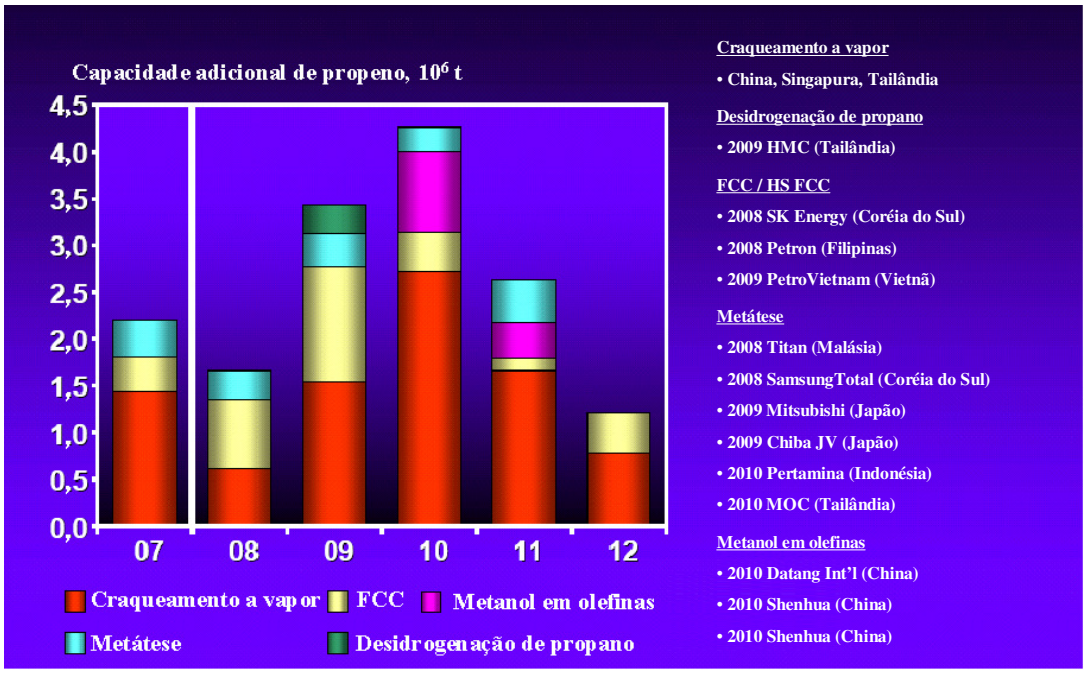


Figura 5.4: Exemplos de Novos Projetos para a Produção de Propeno na Ásia

Fonte: ZINGER, 2008

Devido à maior rigidez da legislação ambiental e de qualidade de derivados, assim como da qualidade dos petróleos processados, também é relevante citar que os processos de

tratamento crescem em importância e são objetos de estudo para a diminuição de custos operacionais, por exemplo (SANTOS et al., 2008a, 2008b; SANTOS, 2006).

5.2.2 Tecnologias para a Maior Conversão de Gasóleos e Naftas em Petroquímicos

As tecnologias para a maior conversão de gasóleos em petroquímicos estão centradas, principalmente, em modificações do FCC convencional. Atualmente, existem diversos processos de craqueamento catalítico para produção de olefinas leves, que serão brevemente descritos a seguir.

O *Deep Catalytic Cracking* (DCC) foi desenvolvido pelo *Research Institute of Petroleum Processing* (RIPP) e pela *Sinopec International*, ambos localizados na China. 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. Chapin & Letzsch (1996) indicam que a *Stone & Webster* é a licenciadora exclusiva desta tecnologia fora da China. Os autores relatam que este processo 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 vaso reator em condições severas, enquanto o Tipo II usa apenas o craqueamento no riser, como uma moderna unidade de FCC. Os produtos do DCC são olefinas leves, gasolina de alta octanagem, óleo leve de reciclo (do inglês, *Light Cycle Oil* – LCO)[26], gás não-condensável[27] (C1-C2) e coque (MEYERS, 2005b; CHAPIN & LETZSCH, 1996).

Letzsch (1999) orienta que as cargas da unidade de DCC são tipicamente gasóleos de vácuo, mas misturas de nafta, destilados e óleos residuais também podem ser processados. Entretanto, as matérias-primas preferenciais são cargas parafínicas pesadas, isto é, gasóleos de vácuo e resíduos atmosféricos. Rendimentos de até 20% (m/m) em propeno podem ser atingidos com o uso de gasóleos de vácuo parafínicos. Além disso, Chapin & Letzsch (1996) mencionam que a nafta obtida é bastante rica em componentes BTX[28], que podem ser recuperados através de extração, por exemplo.

Para a maximização de olefinas, o DCC utiliza catalisadores com alto teor de ZSM-5 e elevadas razões catalisador/óleo. Além disso, em comparação com um processo de FCC convencional, o DCC opera com uma temperatura de reação maior, pressão mais baixa e um

---

[26] O LCO é um gasóleo leve, cuja faixa de destilação é compatível com a do diesel e a ele é adicionado desde que o seu teor de enxofre permita. Quando isto não ocorre, o LCO costuma ser usado para o acerto da viscosidade de óleos combustíveis (ABADIE, 2003).
[27] O termo original em inglês é *dry gas*.
[28] Benzeno, tolueno e xileno, petroquímicos aromáticos.

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, as reações térmicas predominam no segundo (CLARK et al., 2005). A Tabela 5.3 mostra parâmetros típicos de operação para unidades de DCC, FCC e craqueamento a vapor. Atualmente, já existem unidades de DCC em operação comercial.

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/carga (m/m)	10-30	1-10	30-80
Temperatura de reação (^oC)	549-593	510-549	760-871
Pressão (10^3 Pa)	10-20	15-30	15

Tabela 5.3: Parâmetros Típicos de Operação para DCC, FCC e Craqueamento a Vapor
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 em temperatura mais elevada e com mais vapor do que seu antecessor, o DCC, conforme explicam Chapin et al. (2005). Ainda assim, essas condições 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 utilizado no CPP consegue promover tanto mecanismos de reação com radicais livres quanto com íons carbênios. Também possui o gradiente de distribuição de tamanhos de poro necessário para assegurar o craqueamento necessário das olefinas de cinco a doze carbonos na faixa da gasolina, que leva à produção de olefinas leves. Devido às condições de operação, o catalisador possui propriedades de estabilidade térmica e resistência à erosão acentuadas.

O CPP pode ser operado em três modos. O Modo de Operação de Máximo Propeno (CPP-1) atua com a menor severidade e a menor necessidade de vapor. O Modo de Máximo de Eteno (CPP-3) opera nas condições mais severas, com temperaturas de reação tão altas quanto 650ºC e a 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. Chapin et al. (2005) inclusive citam que a mistura de resíduos à carga do CPP pode ajudar a equilibrar o balanço térmico, uma vez que o calor de reação e a severidade de operação são significativamente maiores nesta variação de

craqueamento catalítico. O teor de material parafínico na carga favorece a produção de eteno e propeno. O CPP é capaz de converter gasóleos pesados (temperatura média de ebulição de 427ºC, massa específica de 882,1 kg/m^3 e teor de enxofre de 0,11%(m/m)) em 21%(m/m) de eteno e 18%(m/m) de propeno.

Condições operacionais de um típico CPP são dadas na Tabela 5.4. Também é interessante notar, como mostram Lawler et al. (2005), que a nafta obtida através do CPP é bastante aromática. Uma comparação entre o perfil de aromáticos da nafta produzida por diferentes processos é dada na Tabela 5.5. O processo CPP ainda não possui operação comercial, mas possui uma unidade operando como protótipo comercial (BOWEN, 2007).

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 (^{o}C)	560-670
Temperatura do regenerador (^{o}C)	700-760

Tabela 5.4: Parâmetros Típicos de Operação de um CPP
Fonte: CHAPIN et al., 2005

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

Tabela 5.5: Comparação entre o Perfil de Aromáticos na Nafta Obtida por DCC, CPP e Craqueamento a Vapor
Fonte: LAWLER et al., 2005

O PetroFCC é um processo oferecido pela UOP, que incorpora a tecnologia proprietária RxCat, como explicam Houdeck (2005), Lesemann et al. (2005) e Houdeck et al. (2001). Esta inovação foi desenvolvida pela UOP 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. Nesta tecnologia, 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 pelo *riser*, possibilitando altas razões catalisador/óleo que levam à uma elevada conversão e a um bom rendimento em propeno. A tecnologia RxCat quebra o paradigma existente entre a circulação de catalisador e a formação de coque, além de permitir ao refinador grande flexibilidade de ajuste da razão catalisador/óleo, para modificação de rendimentos ou adequação à mudança da carga a ser processada. A Figura 5.5 ilustra a seção de reação deste processo.

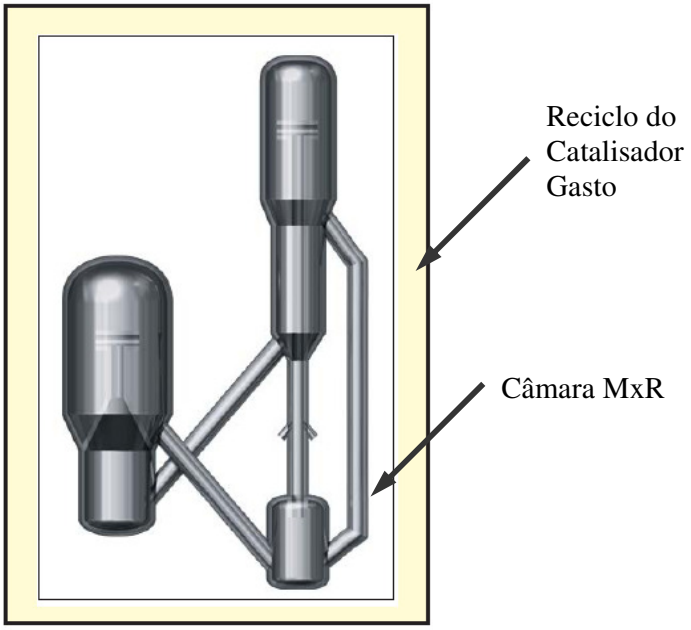


Figura 5.5: Seção de Reação do Processo de PetroFCC

Fonte: HOUDECK et al, 2001

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 usado, cujo fornecedor é a Grace Davison, possui alto teor de uma zeólita característica. A partir de um gasóleo de vácuo típico, o PetroFCC é capaz de fornecer até 22%(m/m) de propeno, como mostra a Tabela 5.6. Preferencialmente, a alimentação do PetroFCC constitui-se de cargas leves hidrotratadas, com baixos precursores de coque e baixo teor de metais. Em 2008, segundo a UOP, houve a primeira aplicação comercial do PetroFCC (UOP, 2008).

Componente (%m/m)	FCC Convencional	PetroFCC
H_2S, H_2, C_1 & 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

Tabela 5.6: Rendimentos Gerais de FCC Convencional e PetroFCC a partir de Gasóleo de Vácuo Típico
Fonte: HOUDECK et al, 2001

O processo Superflex originalmente desenvolvido pela *Arco Chemical Technology Inc.* e atualmente licenciado pela *Kellog Brown and Root* (KBR), também busca aumentar o rendimento em eteno e propeno a partir de modificações no processo de FCC convencional, como é possível inferir através dos trabalhos de Len & Pavone (2004), Eng et al. (2005) e Lesemann et al. (2005). A Figura 5.6 mostra a configuração do equipamento do Superflex. Esta variação do FCC pode processar hidrocarbonetos na faixa de quatro a dez carbonos para produção predominantemente propeno, sendo que as correntes C4 e C5 provenientes da unidade de pirólise constituem a matéria-prima ideal. Outras possibilidades são o rafinado-2 proveniente da unidade de MTBE, o rafinado efluente de complexos aromáticos e correntes olefínicas disponíveis em refinarias, como naftas de FCC e coqueamento (BASSO et al., 2008). A carga não precisa ser pré-fracionada, uma vez que todos os isômeros de olefinas assim como 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.

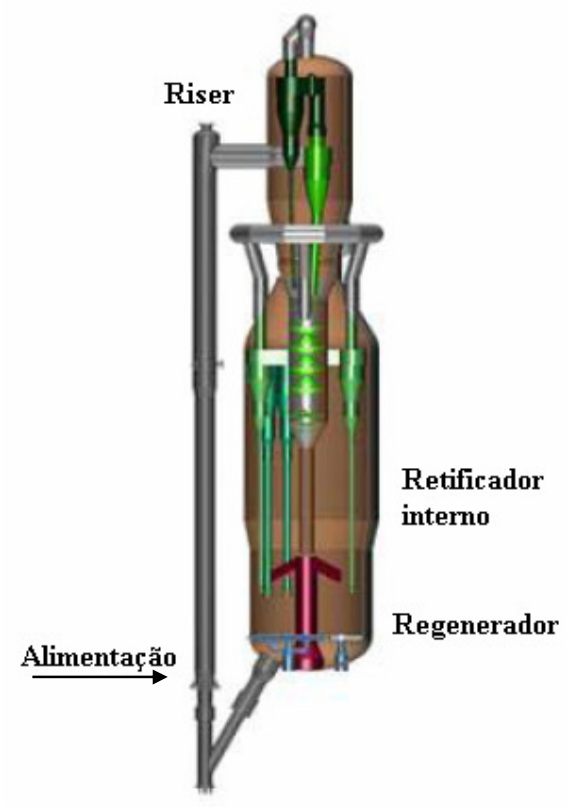


Figura 5.6: Configuração do Equipamento do Superflex
Fonte: Adaptado de ENG et al., 2005

A produção destas olefinas ainda é aumentada a partir do reciclo de compostos que não reagiram, o que possibilita que uma carga típica de FCC, composta por nafta leve, seja convertida em até 30%(m/m) de propeno e 15%(m/m) de eteno, como exemplificam Len & Pavone (2004). A gasolina obtida através deste processo é rica em componentes BTX (que podem ser recuperados), o que torna o Superflex uma interessante opção para a produção de aromáticos. O processo usa a tecnologia de catalisador SF-100, especialmente desenvolvida pela Grace Davison. Esta tecnologia é baseada numa combinação da zeólita ZSM-5 com alta estabilidade com uma tecnologia de matriz especial. A primeira unidade comercial do Superflex encontra-se em operação na refinaria de Sasol Secunda (África do Sul), a partir de cargas provenientes do processo de Fischer-Tropsch, com produção anual de produção de 250 000 toneladas de propeno e 150 000 toneladas de eteno (ENG et al., 2005).

O processo de FCC de alta severidade (do inglês, *High Severity Fluidized Ctalytic Cracking* - HSFCC) propõe o aumento tanto da temperatura quanto da adição de ZSM-5 para a promoção de um maior rendimento em olefinas leves, às custas de uma correspondente perda em gasolina, como apontado por Aitani et al. (2000) e Redwhi 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 não-condensável 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 Energy Center* (localizado no Japão).

O processo HSFCC usa um reator de fluxo descendente (*downer*), que permite um controle mais preciso da carga, diminuindo o fenômeno conhecido como *back mixing* e possibilitando a maximização de gasolina e olefinas leves. O curto tempo de contato alcançado pela configuração *downer* favorece a minimização do craqueamento térmico, que concorre com as reações catalíticas. A Figura 5.7 ilustra uma pequena comparação entre Reatores de FCC do Tipo *Riser* e *Downer.* Reações sucessivas indesejáveis como as reações de transferência de hidrogênio, que consomem olefinas, também são suprimidas. Para obter este curto tempo de residência, o catalisador e os produtos têm que ser imediatamente separados após a saída do reator, o que fez com que fosse desenvolvido um separador aprimorado, eficiente e capaz de inibir 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, podem variar de 25 a 30 (m/m). 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 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 testes experimentais com plantas de 0,1bpd e 30bpd foram bastante positivos. Dando prosseguimento ao projeto, uma unidade semi-comercial de 3 000 bpd encontra-se na fase de detalhamento e espera-se que a planta esteja em operação em 2010 (FUJIYAMA et al., 2007).

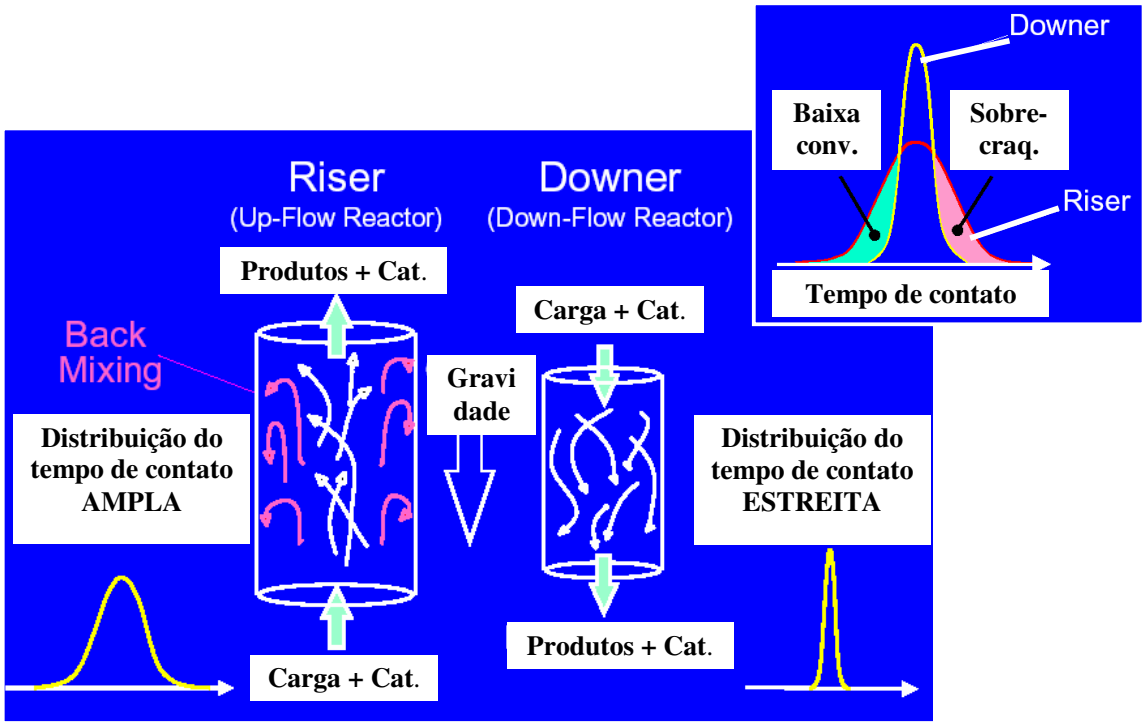


Figura 5.7: Comparação entre Reatores de FCC do Tipo *Riser* e *Downer*

Fonte: Adaptado de AITANI et al., 2000

O Centro de Pesquisas (CENPES) da Petrobras também desenvolveu tecnologias na área de craqueamento catalítico para fins petroquímicos, contando com três processos: Duplo *Riser* e *Downflow*, mais voltados para a produção de propeno e um terceiro que tem foco na maximização de eteno e propeno.

Pinho e Ramos (2005) informam que a Petrobras opera duas unidades com Duplo *Riser* Externo (ilustrado na Figura 5.8) em condições similares às empregadas em um FCC com foco em maximização de propeno. São as unidades de FCC da Refinaria Presidente Bernardes - RPBC (desde 1992) e da Refinaria de Paulínia - REPLAN (desde 1995), que consta na Figura 5.9. Estas unidades sofreram diversas modificações por parte da Petrobras, restando do projeto original da KBR 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.

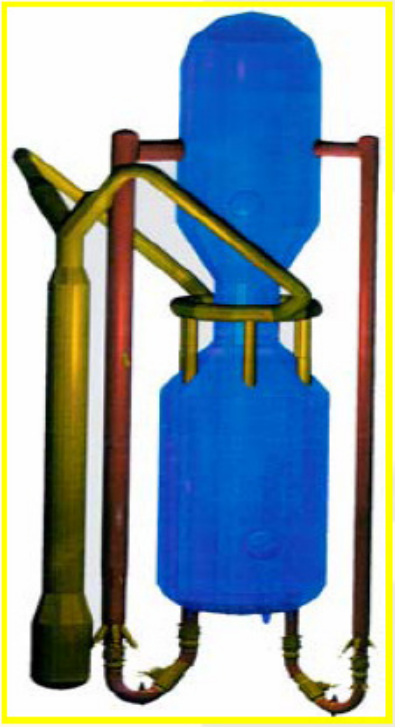


Figura 5.8: FCC de Duplo *Riser* Externo da Petrobras, Instalado na RPBC e na REPLAN
Fonte: AZEVEDO, 2004

Figura 5.9: Unidade de FCC com Duplo *Riser* Externo na REPLAN
Fonte: PINHO & RAMOS, 2005

Já o processo *Downflow*, que faz com que a carga e o catalisador (aditivado com ZSM-5) percorram um fluxo descendente no reator, pretende alcançar os mesmos benefícios discutidos no caso do HSFCC. Esta variação de FCC apresenta-se na Figura 5.10.

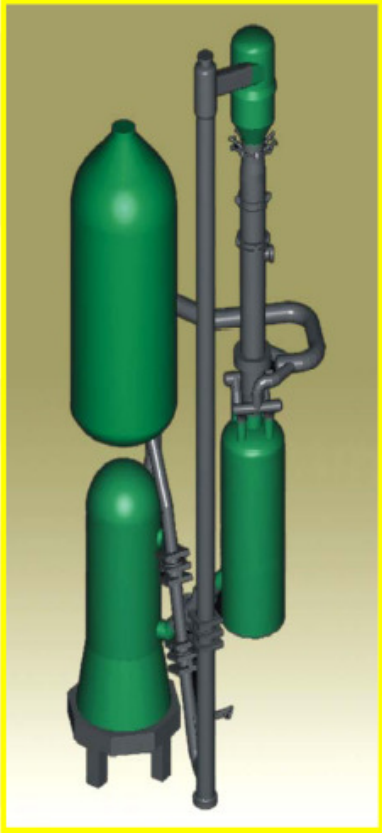


Figura 5.10: Configuração *Downflow* da Petrobras
Fonte: AZEVEDO, 2004

O terceiro processo desenvolvido pela Petrobras, diferentemente dos anteriores, foca a maximização tanto de eteno quanto de propeno. Trata-se do projeto a ser usado no Comperj, que foi desenvolvido para cargas predominantemente médias derivadas do petróleo Marlim. O alcance do objetivo de máximo de propeno e eteno (objetivo diferente do FCC de Duplo *Riser*), neste caso, é propiciado por vários aspectos de diferenciação do *hardware*, do sistema catalítico e pelas condições de processo. Este processo é uma extensão tecnológica de um modelo com operação industrial já comprovada: o conversor avançado da Petrobras para o craqueamento de resíduos (do inglês, *Petrobras Advanced Converter for Residue Cracking* – PAC^{RC}). O PAC^{RC} foi projetado para unidades FCC de resíduo da Petrobras e encontra-se ilustrado na Figura 5.11. Inicialmente, o conversor deste craqueamento catalítico para fins petroquímicos está sendo designado como PAC^{PCh}. Para o PAC^{PCh}, o resfriador de catalisador é desnecessário, principamente devido à alta demanda térmica do reator e à baixa formação de coque. O conversor utilizado neste processo é do tipo *side-by-side*, em combustão total, de parede fria (permitindo o uso de aço carbono), com mínimo uso de internos e cujas

características lhe conferem boa estabilidade, comprovada em unidades comerciais. Entre as tecnologias que equipam o conversor, é possível destacar o sistema de separação rápida (PASS®) e os nebulizadores de carga de alta eficiência (UltraMist®), ambos patenteados pela Petrobras e de ampla utilização em suas unidades. Neste processo, as olefinas na faixa de destilação da gasolina são craqueadas através de catalisadores com aditivos à base de zeólitas ZSM-5, fornecidos pela Fábrica Carioca de Catalisadores, da qual a Petrobras é sócia (LEITE, 2005; PINHO & RAMOS, 2005; PINHO, 2006).

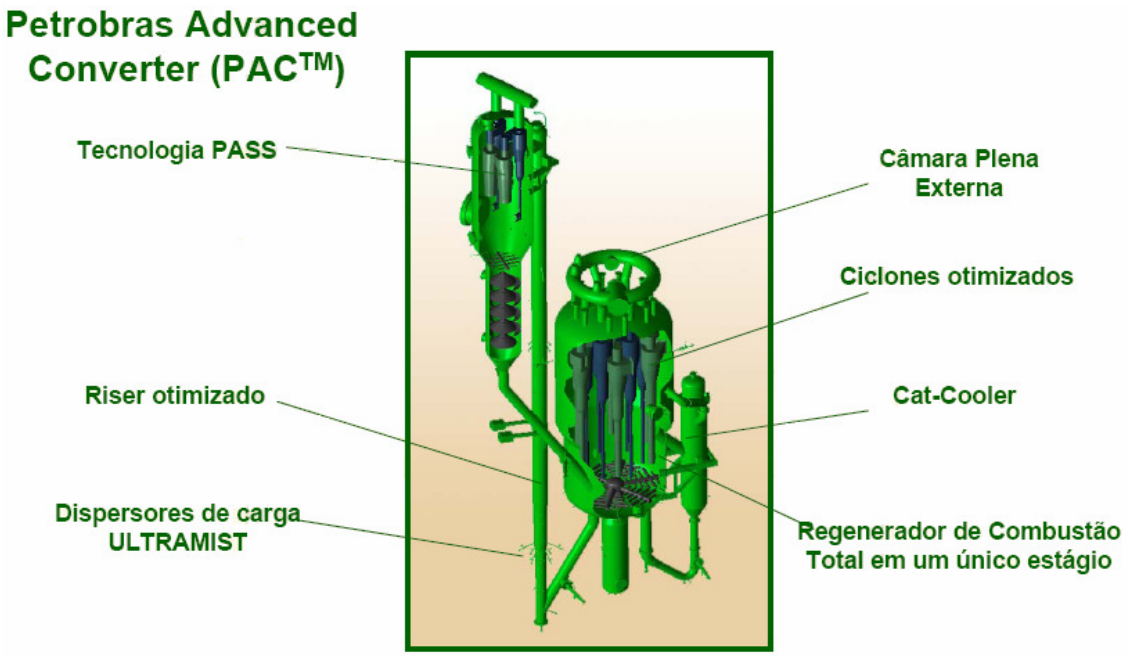


Figura 5.11: Conversor Avançado da Petrobras para o Craqueamento de Resíduos (PAC^{RC})
Fonte: AZEVEDO, 2004

Dentre as tecnologias de craqueamento catalítico para fins petroquímicos apontadas, é possível assinalar diversas características comuns, dentre elas estão o uso de aditivos ZSM-5, a maior razão catalisador/óleo, o aumento da temperatura do reator e a diminuição da pressão, como exposto anteriormente.

Os aditivos ZSM-5 foram introduzidos no refino há mais de vinte anos como uma maneira de aumentar o teor de octanos na gasolina obtida por um FCC convencional. Agora, eles têm se mostrado uma importante alternativa para elevar os rendimentos em olefinas leves no refino, uma vez que acréscimos deste aditivo no catalisador são capazes de aumentar o rendimento de olefinas significativamente (GILBERT et al., 2006; LESEMANN et al., 2005; MARCILLY, 2003). Estes aditivos possuem diferentes teores de cristal de ZSM-5, uma

zeólita da família pentasil com alta relação silício/alumínio[29] (conhecida como SAR) e pequena abertura de poro. Esta zeólita tem a capacidade de craquear principalmente hidrocarbonetos na faixa da gasolina em eteno e propeno. A operação com fins de produção de petroquímicos no craqueamento catalítico exige a utilização de quantidades de ZSM-5 até dez vezes maiores que as empregadas em um FCC convencional, cujos valores de cristal de ZSM-5 no inventário situam-se entre 1,0 e 2,5%(m/m) (PINHO & RAMOS, 2005). Nos catalisadores empregados nos diversos tipos de FCC, a zeólita do tipo Y costuma ser o agente ativo principal. As estruturas das zeólitas do tipo Y e ZSM-5 são apresentadas na Figura 5.12. Assim, busca-se privilegiar a rota do craqueamento catalítico para a produção de olefinas em detrimento da rota do craqueamento térmico. Ambas as rotas de produção de olefinas estão exemplificadas na Figura 5.13.

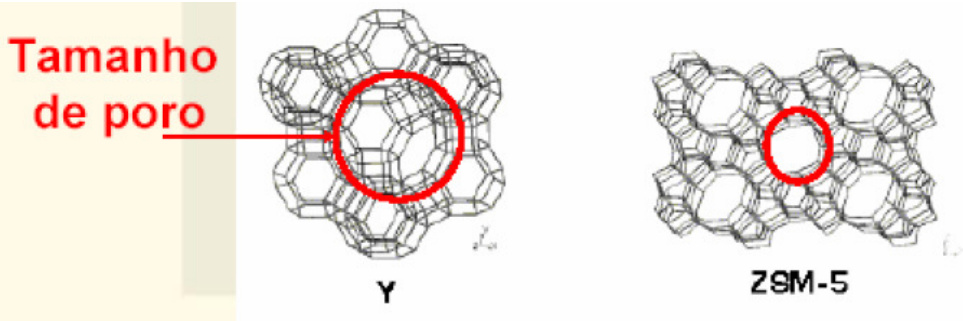


Figura 5.12: Zeólitas do Tipo Y e ZSM-5

Fonte: PIMENTA & PINHO, 2004

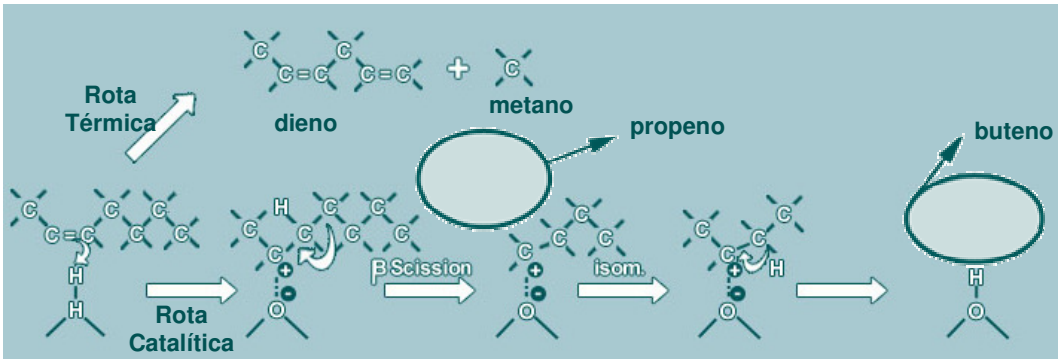


Figura 5.13: Craqueamento Catalítico de Olefinas Versus Craqueamento Térmico

Fonte: PINHO & RAMOS, 2005

Devido às similaridades entre os processos descritos, é de se esperar, portanto, que eles também tenham limitações parecidas, derivadas principalmente da qualidade da carga a

[29] A zeólita com alta SAR ajuda a reduzir as reações de transferência de hidrogênio nas olefinas (LIU et al., 2004).

ser processada. Como explicitado por Pinho & Ramos (2005), as olefinas leves são compostos relativamente ricos em hidrogênio, tornando-se necessário o emprego de cargas também ricas em hidrogênio para atingir os elevados níveis de rendimento de eteno e propeno compatíveis com os de um craqueamento catalítico petroquímico. A escolha da carga é muito importante, sendo necessária a utilização de correntes ricas em hidrogênio e/ou cargas parafínicas. Para um mesmo conteúdo de hidrogênio, correntes mais pesadas, como resíduos, geram mais olefinas leves no craqueamento catalítico petroquímico, como mostra a Figura 5.14. Entretanto, a maioria dos crus produzidos no Brasil possui características naftênico-aromáticas, com menor conteúdo de hidrogênio, que dificultam o uso em um craqueamento catalítico petroquímico. Desta forma, a Petrobras iniciou estudos para avaliar outras alternativas, incluindo a utilização de cargas oriundas da destilação, tais como nafta, diesel, querosene de aviação ou correntes hidrotratadas (PINHO & RAMOS, 2005; PINHO, 2006). Outro ponto a ser levantado é a questão da pureza das olefinas obtidas, pois estas podem conter contaminantes indesejáveis nos processos petroquímicos, havendo a necessidade de uma etapa prévia de purificação.

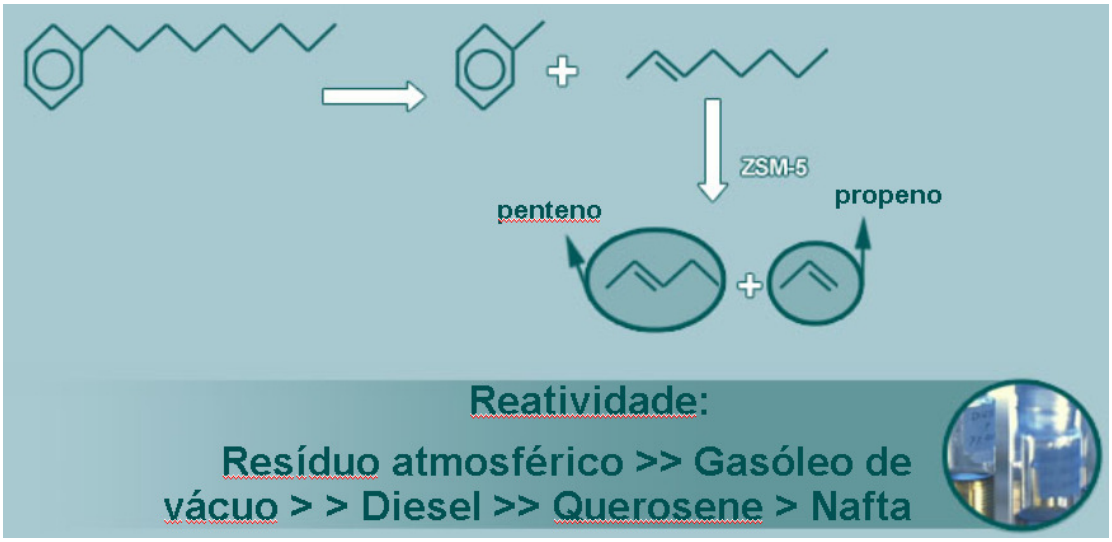


Figura 5.14: Reatividade das Cargas Pesadas no craqueamento catalítico petroquímico
Fonte: PINHO & RAMOS, 2005

A Petrobras também pesquisa a desidratação do etanol em unidades de FCC para aumento da produção de eteno. O mecanismo de desidratação de etanol para eteno é bem conhecido, sendo que muitas unidades de desidratação de etanol foram construídas nas décadas de 1960, 1970 e 1980 (inclusive no Brasil) e posteriormente desativadas devido à alta volatilidade de preço do etanol (HU, 1983 apud PINHO et al., 2008a).

Testes recentes realizados pela Petrobras mostraram que etanol puro pode ser convertido com sucesso em eteno nas unidades de FCC, sendo alcançadas conversões em torno de 95% em relação à estequiometria – equivalente à obtida em unidades convencionais de desidratação de etanol e rendimento de coque bastante baixo. O co-processamento de uma carga convencional de FCC (gasóleo) e etano também foi estudado, injetando-se etanol na base do reator *riser*. Neste caso, o eteno no gás combustível pode atingir valores ao redor de 74% (m), para cargas contendo 20% (m) de etanol, melhorando a viabilidade econômica de unidades de recuperação de eteno (PINHO et al., 2008a/2008b).

O rendimento de eteno depende da maneira como o etanol é alimentado na unidade de FCC. A segregação de etanol favorece a produção de eteno, enquanto o etano é favorecido quando o etanol é misturado com gasóleo (etanol e gasóleo misturados no mesmo ponto do reator *riser*). Este resultado indica que o contato entre o etanol e o gasóleo interfere nas reações de desidratação e promove alguma doação de hidrogênio do gasóleo para os produtos da desidratação. Desta forma, a conversão do etanol para eteno aumenta quando o etanol é injetado antes do contato do catalisador com a carga principal. Deste modo, criam-se duas zonas de reação diferentes dentro do reator *riser*: uma zona de desidratação na base do *riser*, onde o catalisador quente proveniente do regenerador em alta temperatura entra em contato com o etanol em elevada relação catalisador/óleo; e, uma zona de craqueamento, onde a carga do gasóleo é processada (PINHO et al., 2008a/2008b).

Esta nova abordagem traz vantagens como não necessitar de investimentos adicionais na unidade de FCC e a possibilidade de a injeção de etanol ser interrompida sem perturbações na unidade, caso os preços de etanol não se tornem atraentes. A utilização de etanol como matéria-prima também propicia a maior atratividade dos "polímeros verdes" (PINHO et al., 2008a/2008b).

5.2.3 Tecnologias para a Maior Conversão de Resíduos em Médios e Leves

As tecnologias para a maior conversão de resíduos em médios e leves agrupam processos que buscam elevada capacidade de conversão, que são especialmente interessantes por transformarem cargas depreciadas em outras de maior valor comercial. Entretanto, o investimento inicial destas unidades costuma ser elevado, assim como o custo operacional, devido à severidade de condições que estes processos normalmente apresentam. No Brasil, a Petrobras, através do Programa de Tecnologias Estratégicas do Refino (PROTER), pesquisa e desenvolve tecnologias para o processamento mais adequado do óleo nacional característico.

Uma das tecnologias desenvolvidas para a maior conversão de resíduos é o FCC de resíduos (RFCC), mais uma variação do processo de FCC. Efetuaram-se modificações em:

- Catalisador do processo;
- Injeção da alimentação;
- Configuração do riser e separação do produto catalisador/óleo para evitar sobrecraqueamento; e,
- Configuração do regenerador para lidar com altos teores de coque e impedir danos à estrutura do catalisador (GILBERT et al., 2006; PHILLIPS & LIU, 2003).

Quanto às funções catalíticas desejáveis no RFCC, buscam-se a redução da tendência à formação de coque da carga poliaromática, a atenuação dos efeitos deletérios dos metais, a preservação da estabilidade da gasolina e a facilidade de saída dos produtos de reação (GILBERT et al., 2006; AZEVEDO, 2004). Os produtos obtidos do RFCC são, principalmente, gasolina, gasóleo, óleo leve de reciclo, óleo decantado[30] e GLP[31].

Todas estas melhorias introduzidas nos diversos processos de FCC permitiram aumentar a carga de resíduo processada: estima-se que atualmente cerca de 75% das unidades de FCC no mundo processem alguma porção de resíduo em sua alimentação. A Petrobras possui tecnologia de ponta na área de RFCC, conseguindo inclusive usar resíduo atmosférico de óleo nacional como carga, com alto teor de nitrogênio e asfaltenos (PHILLIPS & LIU, 2003). Estima-se que a média nacional de adição de correntes residuais ao FCC se aproxima de 30%, valor muito maior que a média mundial (LEITE, 2005). A Axens também desenvolveu este tipo de tecnologia, que é licenciada pela Stone&Webster. A Figura 5.15 apresenta o equipamento de RFCC com Regenerador de Dois Estágios, desenvolvido pela Axens.

---

[30] O óleo decantado, também conhecido como óleo clarificado (do inglês, *Clarified Light Oil* - CLO), é um gasóleo mais pesado, residual. Devido à sua grande concentração de núcleos aromáticos policondensados, pode ser utilizado como matéria-prima para a obtenção de negro de fumo (carga para a borracha) ou coque de petróleo (produção de eletrodos de grafite). Quando o CLO não é usado para as finalidades já citadas, ele é adicionado a corrente de óleo combustível (ABADIE, 2003).

[31] Existe a possibilidade de aumentar a produção de olefinas no RFCC através da adição de ZSM-5 como aditivo do catalisador, em teores acima de 5%(m/m). Neste RFCC petroquímico, a formação de olefinas pode ser aumentada devido à desativação do catalisador por formação de coque, que inibe a transformação de olefinas em aromáticos (LESEMANN et al., 2005; PHILLIPS & LIU, 2003).

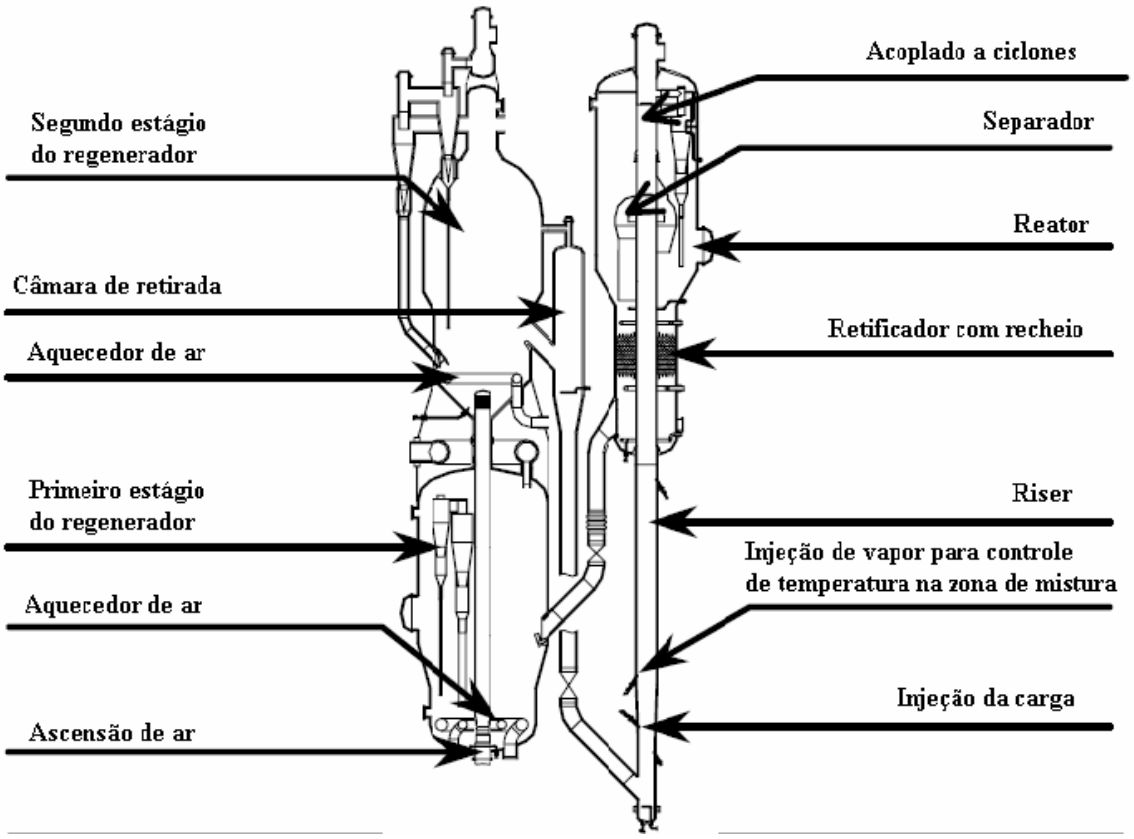


Figura 5.15: RFCC com Regenerador de Dois Estágios, criado por AXENS

Fonte: adaptado de LAWLER et al., 2005

Este RFCC com Regenerador de Dois Estágios também incorpora uma nova tecnologia chamada Controle da Temperatura na Zona de Mistura (do inglês, *Mix-Zone Temperature Control* - MTC). A zona de mistura é uma área logo acima da injeção da carga. No FCC, a carga é bombeada para os injetores, nebulizada com vapor e lançada no catalisador quente, vindo do regenerador. Tipicamente, há uma grande diferença de temperatura e de razão de circulação entre o catalisador e a carga. Então, para garantir uma boa vaporização das cargas pesadas no FCC de resíduos, é importante que a zona de mistura esteja em uma alta temperatura, pois apenas as moléculas no estado vapor conseguem penetrar nos poros do catalisador e serem craqueadas. Entretanto, isto também pode ocasionar um craqueamento excessivo e produção de leves maior que a desejada. Assim, para alcançar esta temperatura adequada na zona de mistura e uma temperatura menor no *riser*, a Stone&Webster licencia a tecnologia MTC, que promove um resfriamento rápido do catalisador e produtos no *riser*. Portanto, a tecnologia MTC propicia um controle maior do perfil de temperatura no *riser*, importante no processamento de cargas mais pesadas (LAWLER et al., 2005).

Outra opção de FCC para cargas pesadas é o *Mild* FCC (MFCC), também conhecido como FCC para Médios. Este processo opera em condições menos severas que as do RFCC, com ênfase no aumento do rendimento do corte 160-400°C e minimização da queda do rendimento de GLP. O FCC para Médios introduz mudanças no sistema catalítico, como o uso intensivo de aditivos ZSM-5 para aumentar o rendimento de GLP e o uso de metais como modificadores de acidez da zeólita e/ou uso da zeólita beta, objetivando a redução da formação de aromáticos na faixa de interesse (160-400°C), com aumento de número de cetano. Também se busca ajustar o sistema catalítico para que haja o aumento do óleo leve de reciclo (LCO) formado e a maior conversão de fundos a LCO. Algumas modificações efetuadas no projeto do FCC tradicional são a redução do tempo de contato, para reduzir a severidade; a incorporação de nafta craqueada (160-220°C) e óleo decantado (340-400°C) ao LCO (220-340°C), para aumentar o rendimento de destilado médio de FCC; melhorias no projeto das fracionadoras principais na região de fundo, para recuperar melhor cortes de interesse, minimizando a degradação; recraqueamento da nafta craqueada (PIE-160°C), para aumentar a produção de GLP com melhoria de octanagem; e, recraqueamento de óleo decantado (400-+°C), para reduzir a formação de óleo combustível e incrementar a de LCO (FALCONE NETO et al., 2007; AZEVEDO, 2004). Portanto, as condições operacionais em que as variações de FCC funcionam tem um importante papel sobre o perfil de rendimentos, conforme mostra a Figura 5.16.

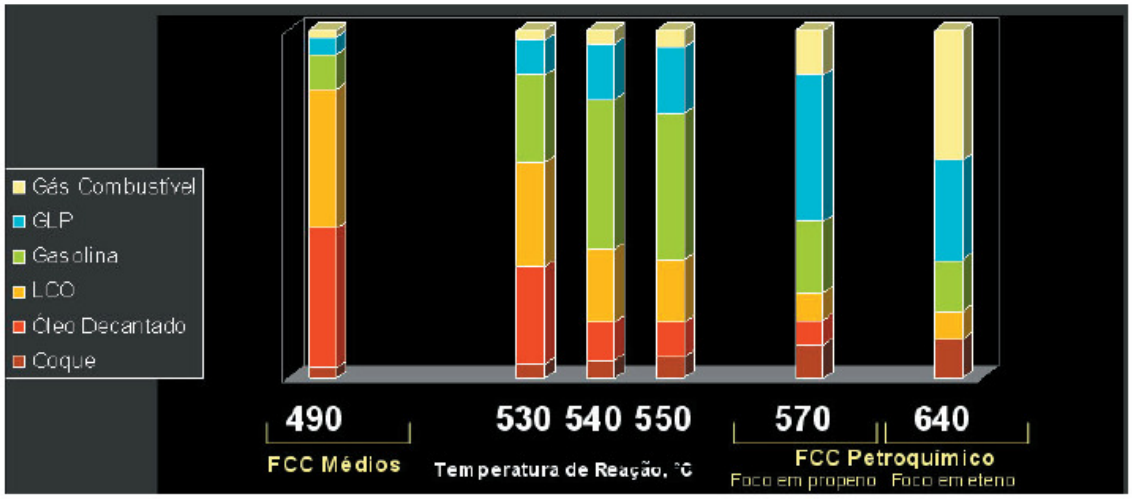


Figura 5.16: Impacto das Condições Operacionais Sobre o Perfil de Rendimentos de um FCC

Fonte: PINHO & RAMOS, 2005

Outro processo que faz parte do grupo "Fundo de Barril" é o coqueamento retardado, que promove um craqueamento térmico da carga. Trata-se de um dos processos mais importantes de conversão de resíduos, devido à possibilidade de usar frações bastante pesadas e com alto teor de contaminantes. No mundo, cerca de um terço dos processos de conversão de resíduos existentes usa esta tecnologia (PHILLIPS & LIU, 2003). O coqueamento retardado, entretanto, produz destilados geralmente mais ricos em contaminantes que as frações equivalentes produzidas em outras unidades da refinaria. Abadie (2003) alerta, por exemplo, que as frações de combustíveis obtidas a partir deste processo deverão ser previamente tratadas antes de se misturar ao *pool* de combustíveis. Portanto, apesar de esta tecnologia ser relativamente madura, ainda existe espaço para o desenvolvimento tecnológico. Busca-se, principalmente, um melhor entendimento e controle dos parâmetros que afetam a formação e qualidade do coque produzido neste processo.

A unidade de coqueamento aceita uma grande variedade de cargas, normalmente resíduo atmosférico (também conhecido por cru reduzido), resíduo de vácuo, óleo decantado, alcatrão de craqueamento térmico e respectivas misturas. Este processo de craqueamento térmico faz com que as moléculas de cadeia aberta sejam craqueadas e coqueia moléculas aromáticas polinucleadas, resinas e asfaltenos, produzindo gases, nafta, diesel, gasóleo e coque de petróleo (ABADIE, 2003).

Quando este processo surgiu, logo após a Segunda Guerra Mundial, seu principal objetivo era craquear resíduos no intuito de produzir uma quantidade maior de gasóleo para as unidades de FCC. O coque gerado era considerado como subproduto e vendido a preço de carvão mineral. Depois, com a evolução da indústria do alumínio, o preço do coque foi valorizado devido à aplicação deste como material para a produção dos eletrodos necessários para a obtenção do alumínio. Para a aplicação siderúrgica, o coque deve ter baixo teor de enxofre e possuir poros de dimensões adequadas. Atualmente, esta unidade apresenta alta rentabilidade para o refinador (ABADIE, 2003).

O processo em questão consiste numa forma severa de craqueamento térmico. Inicialmente, a carga é aquecida e introduzida no fundo de uma fracionadora, onde o material mais leve sofre um *flash*. Os leves formados são retirados, sendo separados por condensações e fracionamentos. Os pesados misturam-se ao reciclo e seguem, bombeados, do fundo da torre para uma fornalha, onde são rapidamente aquecidos a cerca de 490°C. Então, a corrente passa para tambores, onde permanece por um período prolongado. A temperatura do tambor normalmente varia entre 438 a 466°C. A formação e deposição do coque ocorre no tambor e, não, na fornalha. Portanto, o coqueamento é *retardado* para que ocorra no tambor, o que

originou o nome do processo. A fornalha é o equipamento crítico da unidade, pois não pode haver a deposição de coque em suas serpentinas, mesmo com a carga sendo aquecida acima de sua zona de craqueamento incipiente. Para impedir que ocorra o coqueamento antecipado, normalmente injeta-se vapor para provocar turbulência na região, o que dificulta a formação de coque (ABADIE, 2003; CUNHA, 2005).

As frações oriundas do coqueamento, como dito anteriormente, costumam ter alto nível de contaminantes. *In natura*, estes produtos são instáveis, escurecem ou formam borras. Então, para entrarem na composição das correntes de produtos obtidos por outras unidades de refino, estas frações são previamente tratadas, sofrendo normalmente processos de hidrotratamento, ou passam por tratamento posterior (ABADIE, 2003; CUNHA, 2005).

Mais um tipo de craqueamento catalítico existente para conversão profunda é o hidrocraqueamento catalítico (HCC). Em resumo, este processo converte os resíduos pesados pela adição de hidrogênio em meio catalítico, diminuindo a razão carbono/hidrogênio dos produtos. Originalmente, o HCC foi projetado para processar destilados parafínicos, devido à dificuldade de os catalisadores lidarem com altos teores de impurezas na época (década de 1950). Entretanto, com a diminuição da demanda por óleo combustível e os avanços tecnológicos, tornou-se possível o processamento de cargas mais pesadas e de qualidade mais baixa (FAVENNEC, 2001).

No HCC, a carga é misturada com hidrogênio antes de passar pelo sistema catalítico em, no mínimo, dois reatores, número que pode chegar a quatro. Esta ordem de processo é importante para que ocorra a conversão das impurezas presentes na carga, como compostos sulfurados e nitrogenados. As reações de hidrogenação são fortemente exotérmicas, demandando um efetivo sistema de controle de temperatura. Assim, o HCC é um processo que exige condições operacionais bastante severas, como pressões parciais de hidrogênio elevadas e temperaturas próximas à 400°C, o que onera a construção de uma unidade de HCC e constitui uma desvantagem para o processo. Além disso, há um grande consumo de hidrogênio no HCC, o que geralmente exige a produção de uma planta de geração de hidrogênio. A presença do hidrogênio tem como finalidades a redução da deposição de coque no catalisador e a hidrogenação tanto de compostos aromáticos polinucleados (facilitando sua decomposição) quanto de olefinas e diolefinas formadas no processo de craqueamento (aumentando a estabilidade química dos produtos finais). Portanto, os catalisadores empregados no HCC devem possuir simultaneamente características de craqueamento e de hidrogenação. No total, o custo de um HCC pode alcançar o dobro daquele para um FCC de mesma capacidade (FAVENNEC, 2001; ABADIE, 2003).

As vantagens do HCC residem em três aspectos fundamentais:

- Flexibilidade de cargas do processo: as cargas podem variar desde um gasóleo até um resíduo, maximizando-se a fração que o refinador desejar, respeitando logicamente os limites da mesma.;
- Admissão de cargas com altos teores de impurezas: o contato da carga com o hidrogênio provoca um tratamento da carga, provocando a dessulfurização e desnitrificação da carga. Desta maneira, os produtos obtidos são de boa qualidade, respeitando as legislações ambientais, que tendem a se tornar cada vez mais rígidas; e,
- Flexibilidade do perfil de produção: dependendo das condições operacionais e da carga, é possível direcionar o perfil de produção de acordo com o mercado (FAVENNEC, 2001; ABADIE, 2003).

O HCC pode produzir GLP, nafta, querosene de aviação, óleo diesel e gasóleo para o FCC. Assim, o HCC pode fornecer correntes para o FCC, possibilitando a conversão de cargas que não poderiam ser processadas pelo último apenas. Cargas altamente refratárias ao craqueamento catalítico passam por uma hidrogenação prévia para serem mais facilmente craqueadas na presença de catalisadores apropriados (ABADIE, 2003).

O hidrocraqueamento catalítico brando (do inglês, *Mild Hydrocatalytic Cracking* - MHC) é, como o próprio nome deixa transparecer, uma variante do HCC que opera em condições bem mais brandas que o original, principalmente em termos de pressão. O processo, que foi desenvolvido durante a década de 80 nos Estados Unidos e na França, tem como grande vantagem a possibilidade de produzir, a partir de uma carga de gasóleo convencional, grandes volumes de óleo diesel de excelente qualidade, sem gerar paralelamente grandes quantidades de gasolina (FAVENNEC, 2001; ABADIE, 2003).

A gaseificação é mais uma tecnologia a ser considerada. Trata-se da conversão por oxidação parcial de sólidos, líqüidos ou gases contendo hidrocarbonetos em gás de síntese, cujos principais componentes são o monóxido de carbono e o hidrogênio. O gás de síntese, que pode ser produzido a partir de uma grande gama de cargas, pode ser usado para produzir hidrogênio e fornecer vapor e/ou energia. Através da tecnologia de Fischer-Tropsch[32], também é possível a obtenção de lubrificantes, combustíveis e petroquímicos partindo-se do gás de síntese. Assim, este processo torna-se mais uma opção para a conversão de resíduos.

[32] O processo de Fischer-Tropsch produz uma mistura de hidrocarbonetos de cadeias longas com pesos moleculares variados a partir do gás de síntese. Este processo ainda enfrenta dificuldades para ampliar a escala de produção, sendo que os catalisadores e os tipos de reatores empregados vêm exercendo papel fundamental na melhoria do processo. Como a reação de conversão é extremamente exotérmica, também existem várias pesquisas com o objetivo de desenvolver novas configurações dos equipamentos e permitir um aproveitamento energético mais eficiente (SOUZA, 2004).

Entretanto, a gaseificação ainda demanda um grande investimento inicial para seu projeto. Portanto, a gaseificação parece ser promissora, mas ainda precisa passar por avanços tecnológicos (GOMES et al., 2006; PHILLIPS & LIU, 2003).

5.3 Desafios a Serem Enfrentados pelo Refino Petroquímico

Os principais desafios a serem superados pelos processos de refino petroquímico originam-se da disparidade existente entre o perfil de produção das cargas disponíveis para o processamento e o perfil demandado pelo mercado. Há uma crescente disponibilidade de petróleos mais pesados ao mesmo tempo em que a procura por destilados leves e médios aumenta. Deste modo, espera-se um grande direcionamento tecnológico especialmente para os processos de conversão e de tratamento também.

As linhas de pesquisa existentes estudam, principalmente, o mecanismo de formação de coque, a síntese e o melhoramento de catalisadores, a diminuição do impacto ambiental das atividades do refino e configurações/condições operacionais que permitam a maximização de derivados nobres (BOWEN, 2007; REN et al., 2006; MARCILLY, 2003; PHILLIPS & LIU, 2003; MARCILLY, 2001).

Na tecnologia do craqueamento catalítico petroquímico, ainda há espaço para inovações tecnológicas que resultem numa menor sensibilidade do sistema catalítico a contaminantes (como os compostos metálicos de níquel e vanádio), assim como uma injeção mais eficiente da carga no *riser* (para a promoção de um bom contato carga/catalisador, diminuindo a formação indesejável de coque). Além disso, o maior rendimento em olefinas leves obtido ocasiona uma menor produção de gasolina e, geralmente, também provoca uma maior produção de gás não-condensável, o que demanda estudos que consigam minimizar este efeito. O craqueamento catalítico petroquímico, devido à maior produção de derivados leves, necessita superar as dificuldades de recuperação de seus produtos, através de melhorias em equipamentos como compressores e condensadores.

Outro aspecto importante a ser considerado pelo craqueamento catalítico petroquímico é o seu desempenho frente às tecnologias de estado da arte do craqueamento a vapor. De maneira geral, as variações de craqueamento catalítico petroquímico encontram-se num processo de maturação tecnológica e econômica que, juntamente com o mercado de olefinas, economia de energia e a competição por matérias-primas de baixo custo, irão determinar ou não a substituição das unidades de pirólise. Assim, esperam-se maiores investimentos em pesquisa e desenvolvimentos das tecnologias catalíticas de produção de olefinas (REN et al., 2006).

O aparecimento e desenvolvimento de tecnologias de produção de olefinas leves através de biomassa também podem despontar como potenciais rotas produtivas concorrentes ao refino petroquímico. Com a elevação do preço de barril de petróleo e o aumento da procura por biocombustíveis, vários estudos vem sendo realizados para o aproveitamento da glicerina oriunda da produção de biodiesel como insumo petroquímico (GONÇALVES et al., 2008).

Assim, os avanços tecnológicos necesssários ao refino petroquímico refletem, em grande parte, a necessidade de que estes processos sejam competitivos frente aos tradicionais (pirólise e FCC). Afinal, a substituição da importação de produtos petroquímicos pela ampliação da produção local, por exemplo, só teria sentido caso esta alternativa seja competitiva em relação à oferta de petroquímicos existente.

CAPÍTULO 6

EXEMPLOS DE EMPREENDIMENTOS COM INTEGRAÇÃO REFINO-PETROQUÍMICA

6 EXEMPLOS DE EMPREENDIMENTOS COM INTEGRAÇÃO REFINO-PETROQUÍMICA

6.1 Objetivo

O capítulo mostra exemplos, quer estejam em planejamento ou em funcionamento, de complexos petroquímicos integrados ao refino, agrupando a refinaria petroquímica e a 2ª e 3ª gerações petroquímicas.

6.2 Exemplos no Mundo

Como discutido anteriormente, no cenário atual, verifica-se uma tendência de maior integração entre a petroquímica e o refino a nível mundial. Uma evidência desta afirmação é o número crescente de projetos de complexos petroquímicos integrados à refinarias, como uma alternativa para o atendimento da grande demanda por olefinas leves. África do Sul, Arábia Saudita, Brasil, China e Índia são exemplos de países com este tipo de empreendimento, já em fase de operação ou mesmo em planejamento.

Cada projeto possui características próprias, em virtude dos diferentes fatores que culminaram na opção pelo projeto integrado. Dentre as variáveis a serem levadas em consideração, é possível citar a qualidade e *mix* da carga, o perfil e o grau de flexibilidade de produção desejados e se o projeto é um complexo totalmente novo ou *revamp* a partir de certas unidades já existentes.

A seguir, destacam-se alguns complexos petroquímicos no mundo.

6.2.1 <u>África do Sul</u>

Na África do Sul, a empresa Sasol, também presente em outros países, opera dois grandes complexos com produção de petroquímicos, chamados Sasolburg e Secunda, como mostra a Figura 6.1. Devido às abundantes fontes de carvão no país e ao embargo econômico sofrido pelo país na época do *Apartheid*[33], a Sasol desenvolveu tecnologia de ponta para a produção comercial de combustíveis sintéticos e produtos químicos a partir da gaseificação do carvão e da síntese de Fischer-Tropsch. Assim, a Sasol destaca-se como uma grande produtora mundial de combustíveis sintéticos (ENG et al., 2005).

[33] Trata-se de uma política de discriminação racial.

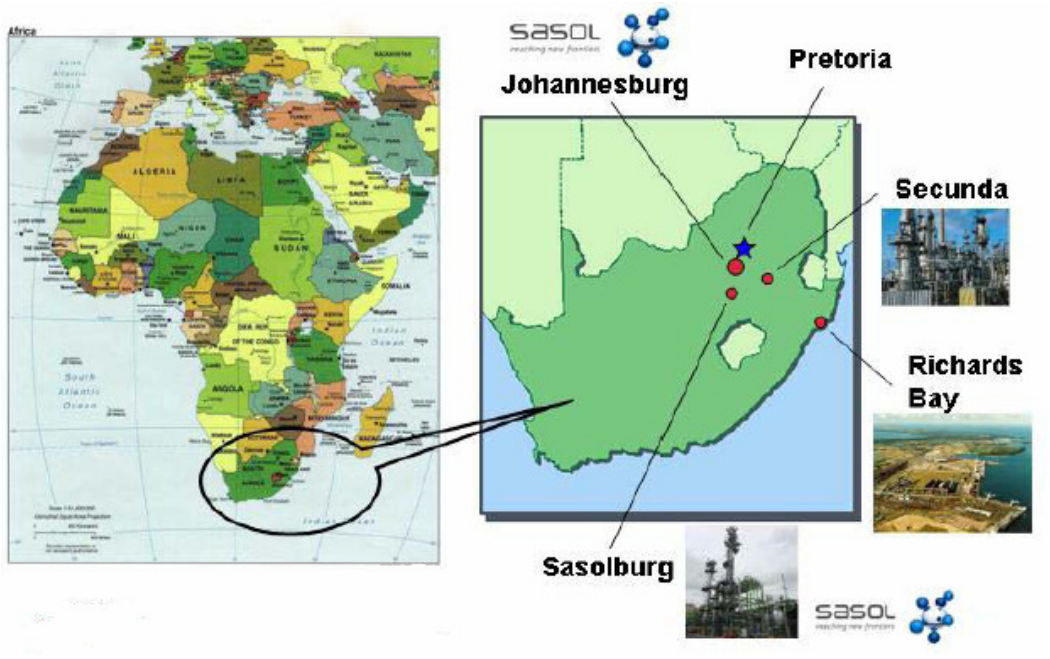


Figura 6.1: Localização dos Complexos da Sasol na África do Sul
Fonte: ENG et al., 2005

O complexo de Sasolburg teve o nome originado de sua companhia proprietária e foi desenvolvido próximo de suas fontes de matérias-primas originais (na época, o carvão). Além disso, a proximidade com o mercado consumidor de Johannesburg também foi importante. Atualmente, o complexo foi convertido num consumidor de gás natural e possui um núcleo da Sasol para a produção de polietilenos (ENG et al., 2005).

O complexo de Secunda é maior que o anterior, ocupando uma área de 13 km^2. Embora Secunda esteja mais voltado para a produção de óleos e combustíveis sintéticos, lá também existe um núcleo da Sasol para a produção de polipropileno (ENG et al., 2005).

Para aumentar a competitividade no mercado e seguir as legislações ambientais vigentes, a Sasol desenvolve um projeto chamado Turbo, que trata de questões ligadas ao crescimento do setor de olefinas e às tecnologias limpas de produção de combustíveis. O projeto Turbo tem os seguintes objetivos: produção de combustíveis mais limpos e progressiva eliminação do chumbo de seus produtos; atendimento das novas especificações de octanagem nos derivados e aproveitamento das correntes pobres em octano para a produção de produtos químicos; e, crescimento do setor de olefinas, especialmente dos negócios de polietileno e polipropileno. O orçamento deste projeto aproximou-se de US$ 2 bilhões, sendo cerca de um terço deste valor destinado a Sasolburg e o restante a Secunda. O projeto encontra-se em fase de acabamento e promoverá uma maior competitividade aos produtos

petroquímicos do complexo, ao mesmo tempo em que desenvolverá aspectos relativos às especificações ambientais (SASOL, 2008; ENG et al., 2005).

O projeto Turbo desenvolveu seis planos de expansão dos complexos para o setor de olefinas, sendo quatro deles destinados a Secunda e dois a Sasolburg. Dentre os projetos para Secunda, há a primeira aplicação comercial do Superflex, licenciado pelo KBR e cuja implantação no complexo está ilustrada na Figura 6.2. A tecnologia do reator do Superflex integra a unidade de craqueamento catalítico de combustíveis sintéticos (do inglês, *Synfuels Catalytic Cracker* - SCC), que tem por objetivo permitir à Sasol respeitar as especificações ambientais de octanagem para os combustíveis e suprir suas necessidades de eteno e propeno, assim como de outros subprodutos também valiosos. Neste caso, a carga do reator Superflex é constituída principalmente de frações hidrocarbônicas provenientes da síntese de Fischer-Tropsch, contendo parafinas, olefinas e oxigenados. Depois que o projeto Turbo estiver completo, espera-se que a capacidade de produção de polímeros da Sasol na África do Sul aumente significativamente, alcançando cerca de 1,135 milhão de toneladas anuais (SASOL, 2008; ENG et al., 2005).

Figura 6.2: Implantação do Superflex em Secunda
Fonte: Adaptado de ENG et al., 2005

6.2.2 Arábia Saudita

A Arábia Saudita também busca os benefícios oriundos da sinergia promovida pela integração refino-petroquímica, que está em pauta na estratégia de atuação no *downstream* da empresa estatal Saudi Aramco. O complexo petroquímico integrado conhecido como PETRORabigh é parte desta estratégia. Este projeto é realizado por uma *joint venture* entre

Saudi Aramco e Sumitomo Chemical Co. Ltd. (empresa japonesa), com participações iguais e é fruto de uma ampla expansão da refinaria de Rabigh, pertencente à Saudi Aramco. A empresa árabe é responsável pelo fornecimento de petróleo, etano e butano, assim como comercialização dos derivados. A Sumitomo é responsável pelo fornecimento de tecnologia proprietária de produção e base de comercialização de produtos petroquímicos (SAUDI ARAMCO, 2008).

O projeto PETRORabigh (Figura 6.3) contempla a produção de petroquímicos através de um craqueamento catalítico petroquímico integrado à uma unidade de pirólise de etano, de escala global, produzindo cerca de 1 300 000 t/a de eteno e 900 000 t/a de propeno, além de outros produtos oriundos do refino, como 80 000 bpd de gasolina. Unidades petroquímicas também estão incluídas no projeto, de modo que toda a produção de olefinas leves seja convertida em produtos de 2ª e 3ª gerações petroquímicas. Espera-se que o projeto, orçado em US$ 9,8 bilhões, esteja pronto até o fim do ano de 2008 (SAUDI ARAMCO, 2008; SAUDI ARAMCO, 2006).

Figura 6.3: Cerimônia do Complexo Árabe PETRORabigh
Fonte: SAUDI ARAMCO DIMENSIONS, 2006

A plataforma de desenvolvimento do projeto PETRORabigh foi uma refinaria situada em Rabigh, com capacidade de 400.000 bpd. Esta refinaria passou a ser propriedade da Saudi Aramco em 1995 e, a partir desta data, a empresa começou a estudar várias alternativas de desenvolver esta refinaria. A partir destes estudos, conclui-se que a melhor opção para se

aproveitar das sinergias existentes seria a expansão da unidade em um grande e integrado complexo petroquímico com o refino. Devido ao porte do projeto, diversas oportunidades de investimentos de terceiros no setor privado da Arábia Saudita, principalmente para setores relacionados à infra-estrutura, também foram criadas. Assim, o PETRORabigh representa uma das estratégias da Arábia Saudita de atrair investimentos estrangeiros para o crescimento de sua economia (SAUDI ARAMCO, 2006).

Além do projeto PETRORabigh, a Saudi Aramco pretende transformar as refinarias de Ras Tanura e Yanbu em grandes complexos, tirando proveito da integração com a petroquímica. O projeto de integração da refinaria já existente de Ras Tanura será adjacente à própria refinaria e à planta de gás natural liqüefeito de Juaymah. Com orçamento de US$ 16 bilhões, este projeto contemplará o primeiro forno de pirólise de nafta no Oriente Médio, acompanhado do craqueamento de etano e a produção de aromáticos. O projeto para Yanbu ainda está sob desenvolvimento, avaliando as opções para a expansão da refinaria de 235 000 bpd em um complexo integrado de refinaria, com produção de olefinas e aromáticos (ARABNEWS, 2008).

6.2.3 Brasil

No Brasil, um exemplo de integração refino-petroquímica reside no Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ). Este complexo petroquímico reunirá tanto uma refinaria petroquímica (denominada Unidade Petroquímica Básica – UPB ou Unidade Petroquímica Integrada – UPI), voltada para a produção de insumos petroquímicos, quanto as empresas de 2ª (compondo as Unidades Petroquímicas Associadas – UPA) e 3ª geração da cadeia petroquímica. Os parceiros originais deste empreendimento são a Petrobras, o grupo privado Ultra e o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES). Entretanto, a participação societária do projeto ainda está em fase de definição.

Este complexo petroquímico integrado está em fase de planejamento, seguindo a metodologia mostrada na Figura 6.4. A geração da idéia deste complexo ocorreu em outubro/2003 e a primeira fase do projeto, de identificação da oportunidade, estendeu-se até setembro/2004. Os resultados da Fase I mostraram que o empreendimento era técnica e economicamente viável e o projeto foi mantido. A etapa seguinte, de confecção do projeto conceitual, começou em setembro/2004 e prolongou-se até agosto/2006. Nesta etapa, a Technip, empresa italiana, exerceu o papel de integradora para a avaliação do projeto do complexo. Atualmente, o complexo encontra-se na fase de projeto básico e espera-se que o complexo inicie suas operações por volta de 2012 (ANDRADE NETO, 2006a; PAIS, 2006).

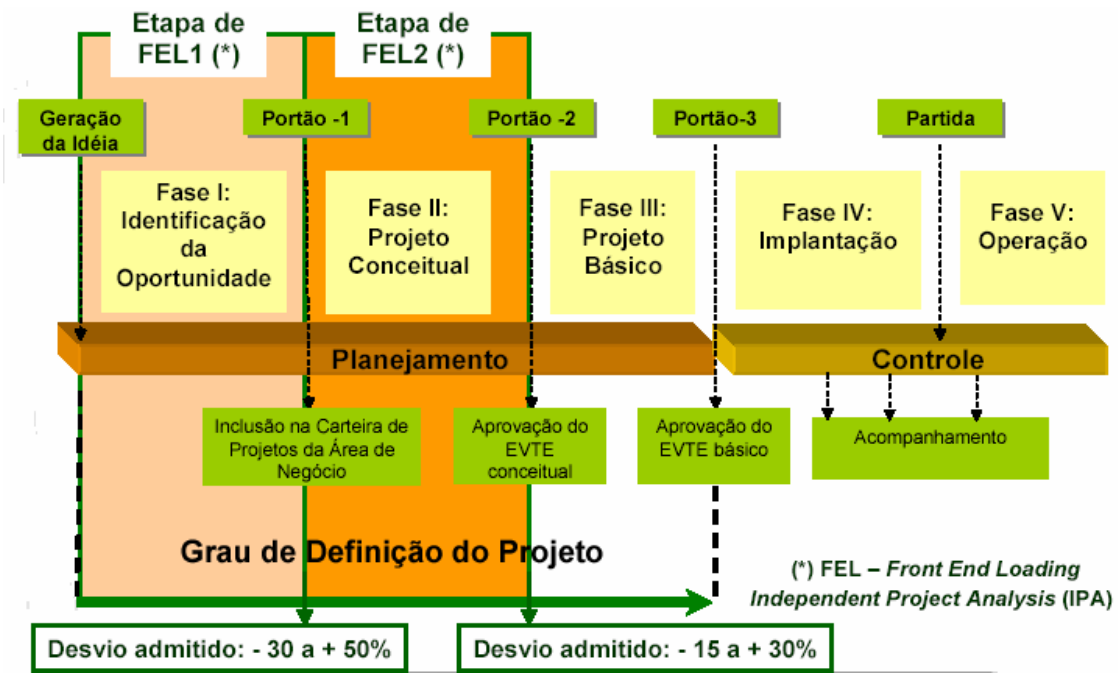


Figura 6.4: Metodologia de Planejamento do Novo Complexo Petroquímico

Fonte: PAIS, 2005

A microlocalização deste novo complexo integrado demorou um longo tempo para ser definida e somente foi anunciada em março/2006. Inicialmente, cogitavam-se como opções de localização: Guriri, no município de Campos (norte fluminense) e Itaguaí (município na região metropolitana da capital). O município de Campos (norte do estado) argumentava que a região, principal pólo produtor de petróleo do país, precisava desenvolver uma estrutura industrial que lhe permitisse usufruir mais da riqueza que produzia e, ao mesmo tempo, criar alternativas para quando as reservas petrolíferas começarem a se exaurir. Já Itaguaí tinha a seu favor a proximidade do porto de Sepetiba e ao fato de a estatal já possuir um terreno naquela região (PAIS, 2006; FACCIOLI, 2006).

Entretanto, após a indefinição sobre a localização, anunciou-se que o empreendimento seria estabelecido no município de Itaboraí, a noroeste da capital e na região metropolitana do Rio, que não constava das opções inicias. Itaboraí destacou-se por dispor de infra-estrutura logística, como a proximidade do porto de Itaguaí, dos terminais de Angra dos Reis, Ilha d'Água e Ilha Redonda e sinergias com outros empreendimentos como a Refinaria Duque de Caxias e indústrias petroquímicas, além da proximidade com o Centro de Pesquisas da Petrobras. Outro aspecto positivo de Itaboraí está relacionado com a atividade industrial local, que não compromete a qualidade do ar e ainda permite expansões futuras. O município de Itaguaí, que abriga o porto de Sepetiba, não teria espaço para uma refinaria que pretende atrair

indústrias da segunda e terceira geração petroquímica para seu entorno. Além disso, o município é alvo de outros empreendimentos industriais, o que tornaria muito onerosa a licença ambiental. Este município irá abrigar a Companhia Siderúrgica do Atlântico (CSA), uma *joint-venture* entre a Companhia Vale do Rio Doce e a Thyssen Krupp para a produção de 4 milhões de toneladas de aço líquido. A CSA, sozinha, deverá ocupar boa parte da possibilidade de dispersão de poluentes da região, dificultando a instalação de algo do porte do complexo petroquímico. Campos, por sua vez, demandava investimentos pesados na estrutura logística e ficava 400 quilômetros mais distante dos principais centros consumidores. Mais um aspecto está relacionado com o número de habitantes na zona de influência do complexo, considerando os municípios de Magé, São Gonçalo e Cachoeira de Macacu, que é de 1,3 milhão de habitantes, possíveis fornecedores de mão-de-obra e beneficiados pela implantação do projeto (PAIS, 2006; FACCIOLI, 2006).

No Brasil, os complexos petroquímicos convencionais recebem a matéria-prima tradicional, nafta, produzida em refinarias por dutos ou por outros modais de transporte. Como indica Faccioli (2006), este projeto é inovador em âmbito nacional, por juntar na mesma área industrial, a refinaria, a central petroquímica e as fábricas de segunda geração, além da possibilidade de instalação, em áreas vizinhas, de empresas de terceira geração. A matéria-prima do complexo será o petróleo nacional típico (Marlim – 19,6^{o}API), uma grande inovação no setor, permitindo uma grande adição de valor à esta corrente, comercializada com deságio no mercado internacional. O óleo pesado deverá vir de dutos submarinos a partir do terminal da Ilha d'Água, próximo à Ilha do Governador, na Baía de Guanabara (ANDRADE NETO, 2006a).

O núcleo da central de matérias-primas compõe-se de duas unidade de coqueamento retardado, uma unidade de hidrocraqueamento, uma unidade de pirólise e uma unidade de craqueamento catalítico, conforme mostra a Figura 6.5. Um complexo de aromáticos, unidades auxiliares e uma central de utilidades compõem, ainda, a configuração da UPB.

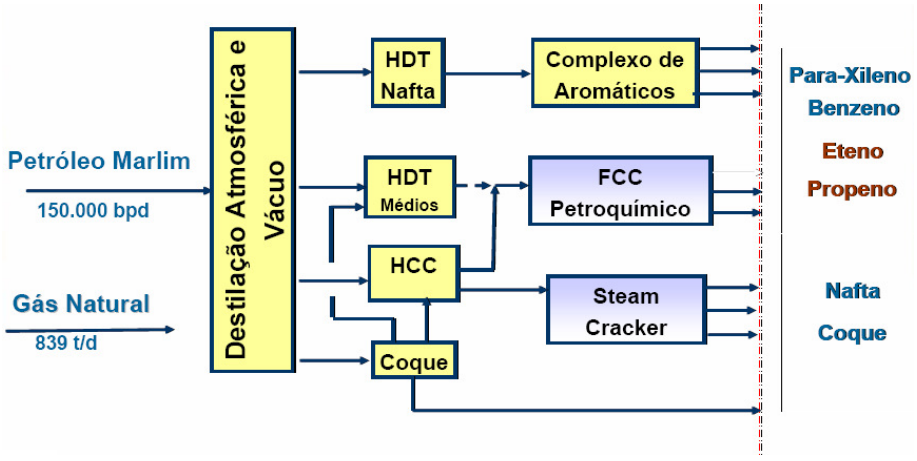


Figura 6.5: Comperj - Unidade de Petroquímicos Básicos

Fonte: PALOMBO, 2008

Neste complexo, a geração de olefinas será composta por um craqueamento catalítico petroquímico, que receberá correntes mais pesadas que a nafta e privilegiará a produção de eteno e propeno, e, uma unidade de craqueamento a vapor, que receberá correntes leves e focará a produção de eteno (PINHO e RAMOS, 2006). Os aromáticos do complexo deverão ser produzidos pelo tradicional processo de reforma catalítica.

No Comperj, a Petrobras deverá instalar a sua primeira unidade de craqueamento catalítico petroquímico, fruto do esforço tecnológico, principalmente, por parte de seu Centro de Pesquisas (CENPES). Esta tecnologia foi beneficiada pelo conhecimento prévio da empresa na área de FCC convencional e voltado para resíduos. Para comprovar a eficiência deste novo craqueamento catalítico petroquímico, a Petrobras realizou diversos experimentos tanto em escala de bancada quanto em escala piloto, através de testes realizados na unidade de demonstração da empresa (SIX), localizada em São Mateus do Sul, Paraná. O CENPES também participou da etapa de desenvolvimento do sistema catalítico, baseado em altos teores de ZSM-5 e produzido pela Fábrica Carioca de Catalisadores (MAINENTI et al., 2007).

A unidade de HCC também deverá ser a primeira implementada no parque de refino da Petrobras, atuando no sentido de converter gasóleos e resíduos em frações mais leves, que poderão servir de carga tanto para o craqueamento catalítico petroquímico quanto para a pirólise. A unidade de coqueamento retardado é outro processo de conversão previsto no Comperj, que contribuirá para minimizar a produção de óleo combustível.

Assim, apesar de a refinaria petroquímica ter como foco a produção de petroquímicos básicos, ela também produz outros derivados, uma vez que, devido às características do petróleo e às tecnologias de refino existentes, torna-se impossível direcionar o perfil de

produção da refinaria para somente um determinado tipo de derivado. Portanto, o Comperj também produzirá outros derivados, como diesel e coque, conforme exemplificado na Tabela 6.1 (SANTOS et al., 2006).

	Produtos (UPB)	Produção (10^3 t/a) 1ª Geração
Combustível (UPB)	Diesel	535
	Nafta	284
	Coque	700
Petroquímica (UPB)	Eteno	1.300
	Propeno	881
	Benzeno	608
	Butadieno	157
	P-Xileno	700
	Enxofre	45

Produtos (UPA)	Produção (10^3 t/a) 2ª Geração
Polipropileno	850
Polietilenos	800
Estireno	500
Etilenoglicol	600
PTA	500
PET	600

Tabela 6.1: Produção Prevista no Comperj

Fonte: ANDRADE NETO, 2006

O projeto também prevê a construção de um centro de Inteligência no município de São Gonçalo, que hospedará uma Central de Escoamento de Produtos Líquidos, como mostra a Figura 6.6 (ANDRADE NETO, 2006a; PAIS, 2006).

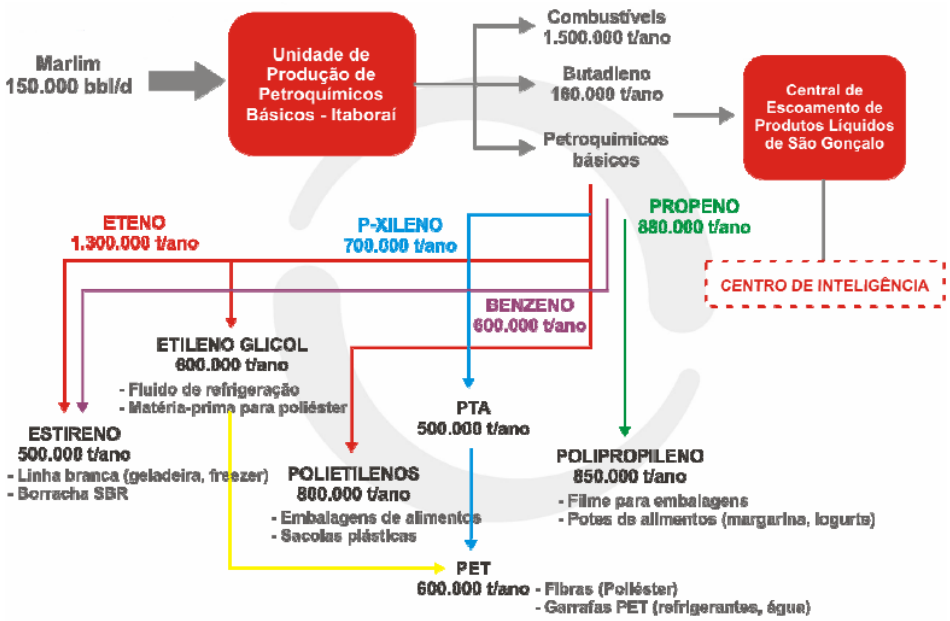


Figura 6.6: Integração Refino-Petroquímica no COMPERJ

Fonte: ANDRADE NETO, 2006a

Os investimentos no Comperj estão estimados em aproximadamente US$ 8,4 bilhões, sendo cerca de US$ 5,2 bilhões para a UPB e o restante para as plantas de 2ª geração. Calcula-se que a economia de divisas com a implantação do projeto alcance próximo a US$ 2 bilhões por ano, através da redução do volume tanto da exportação de petróleo quanto da importação de petroquímicos. Outros aspectos estratégicos do empreendimento são a proximidade ao mercado consumidor e matérias-primas, sinergias com indústrias da região, disponibilidade de infra-estrutura e geração de empregos, dentre outros (SANTOS et al., 2008c; ANDRADE NETO, 2006a; AZEVEDO, 2006).

6.2.4 China

A China, que responde por grande parte do rápido crescimento da demanda por derivados de petróleo, possui diversos projetos de expansão nos segmentos de refino e petroquímica (EXXONMOBIL, 2007; MCKENDRICK, 2007). Em fevereiro/2007, houve o lançamento dos primeiros projetos de *joint-venture* com participação estrangeira na China envolvendo empreendimentos totalmente integrados de refinaria, petroquímica e comercialização de combustíveis. O projeto de *joint-venture* de Etileno e da Refinaria de Fujian teve participação da Sinopec, Província de Fujian, ExxonMobil e Saudi Aramco. Ao mesmo tempo, a Sinopec, ExxonMobil e Saudi Aramco também assinaram o contrato para o

projeto de *joint-venture* de Comercialização de Combustíveis de Fujian (EXXONMOBIL, 2007).

O projeto de *joint-venture* de Etileno e da Refinaria de Fujian, localizado em Quanzhou, província de Fujian, expandirá a atual refinaria de 80 000 bpd para 240 000 bpd e processará óleos árabes fornecidos pela Saudi Aramco. O projeto também envolve a construção de uma unidade de craqueamento a vapor (produção de 800 000 t/a de eteno), uma unidade de polietileno (800 000 t/a), uma unidade de polipropileno (400 000 t/a) e um complexo de aromáticos para produzir 700 000 t/a de paraxileno. Essa companhia de *joint-venture* será de propriedade da Fujian Petrochemical Company Limited (FPCL) (50%), ExxonMobil China Petroleum and Petrochemical Company Limited (25%) e Saudi Aramco Sino Company Limited (25%). Espera-se que o projeto tenha início no começo de 2009 (EXXONMOBIL, 2007).

6.2.5 Índia

Uma das maiores plantas integradas de refino e petroquímica no mundo está localizada em Jamnagar, no estado indiano de Gujarat, com capacidade de processamento de 540 000 bpd de crus de qualidade média. Este complexo integrado, chamado de Reliance Petroleum, foi planejado com o intuito de fornecer competitividade à indústria petroquímica indiana. Desta maneira, o projeto tentou aproveitar ao máximo as economias de escala, assim como a otimização dos processos e do uso de utilidades como energia, hidrogênio e água (principalmente) (RIL, 2008; MAITRA *et al*, 2000).

As diretrizes que nortearam o projeto foram: a convergência das operações petroquímicas e de refinaria para minimizar os custos de processamento e a otimização da distribuição de produtos; o respeito à legislação ambiental; as economias de escala para minimizar os custos fixos por barril de óleo cru processado; flexibilidade de carga para capitalizar com a disponibilidade de crus e intermediários de baixo custo; e, otimização da cadeia de suprimento do óleo cru aos produtos finais, fornecendo uma entrega mais rápida e mais barata dos produtos envolvidos. A fase de planejamento básica foi realizada por uma equipe de engenheiros da Universal Oil Products (UOP LLC), Reliance e Bechtel (ICRA, 2005; MAITRA et al., 2000).

O objetivo primário do complexo é maximizar a produção de para-xileno enquanto otimiza a produção de polipropileno. Além disso, também há a produção de combustíveis com alta qualidade, como a gasolina e o diesel (MAITRA et al., 2000).

De acordo com o objetivo primário do complexo, o encadeamento de processos privilegia a produção de para-xileno. Por exemplo, o corte da nafta do FCC que contém xilenos é processado num reformador catalítico. Assim, cerca de 40% da produção total de para-xileno é obtido a partir da nafta do FCC. O FCC, de tecnologia da UOP LLC, opera em alta severidade para maximizar a produção de olefinas na faixa do gás liqüefeito de petróleo (GLP) e de aromáticos C8 na nafta, com a flexibilidade de também permitir a operação em maximização de gasolina. Do mesmo modo, o propeno a partir do FCC é recuperado por um fracionador, que permite a obtenção desta substância em grau polímero de pureza, sendo enviado diretamente para as unidades de polipropileno (MAITRA et al., 2000).

A produção de petroquímicos do complexo Reliance Petroleum também possui escala global, com capacidade projetada para a produção de 1 400 000 t/a de para-xileno, 150 000 t/a de orto-xileno e 600 000 t/a de propeno, dentre outros (Maitra et al., 2000). A data estimada para o término do projeto é em dezembro/2008 e o investimento total foi cerca de US$ 6 bilhões (RIL, 2008).

6.3 Breve Comparação entre os Exemplos de Complexos Petroquímicos Integrados

A configuração de cada complexo petroquímico integrado destacado ao longo deste capítulo varia em função de diversos fatores, como matéria-prima, perfil de produção desejado, localização geográfica, etc. A Tabela 6.2 traz um quadro comparativo entre os complexos, em relação ao país, produção de polietilenos e polipropileno, matérias-primas e *status*.

Complexo	País	PE's (10^3 t/a)	PP (10^3 t/a)	Matérias-primas	*Status*
Fujian	China	800	400	Petróleo árabe	Operação: início/2009
Jamnagar	Índia	-	600	Petróleo de qualidade média (na maioria, árabes)	~80% completo Conclusão: final/2008
Petro-Rabigh	Arábia Saudita	900	700	Petróleo árabe + Gás natural	Conclusão: final/2008
Sasol	África do Sul	370	520	Carvão + Petróleo + Gás natural	Operação da unidade de 300 10^3 t/a PP até final/2008
Comperj	Brasil	800	850	Petróleo brasileiro + Gás natural	Operação: 2012/2013

Tabela 6.2: Comparação entre Complexos Petroquímicos Integrados – África do Sul, Arábia Saudita, Brasil, China e Índia

Fonte: SANTOS et al., 2008c

A participação de petróleo árabe em mais de um complexo fora da Arábia Saudita evidencia a intenção árabe de adicionar valor aos petróleos por este país comercializados. O mesmo ocorre no Comperj, onde uma das premissas do projeto foi o uso do petróleo nacional, tipicamente pesado e vendido com deságio no mercado internacional. Já as matérias-primas no complexo da Sasol refletem a própria matriz de combustíveis da África do Sul, onde, historicamente, o uso de carvão teve grande importância para o desenvolvimento do país.

Outro ponto relevante é a existência de projetos de complexos petroquímicos integrados em economias emergentes, como Brasil, China e Índia, que apresentam uma demanda crescente por produtos petroquímicos. No caso da China e da Índia, cuja produção nacional de petróleo não é capaz de atender à demanda doméstica, percebe-se a importância da participação de petróleo importado na produção de petroquímicos, como no caso dos complexos destacados no capítulo.

Deste modo, os complexos petroquímicos integrados crescem em importância, aproveitando-se das sinergias obtidas com o refino para aumentar a capacidade de produção de petroquímicos a nível mundial.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO

7 CONCLUSÃO

A demanda global por insumos petroquímicos, principalmente pelas olefinas leves (eteno e propeno), apresenta perspectiva de acentuado crescimento, o que estimula tanto investimentos na capacidade produtiva quanto a busca por novos processos produtivos e pela otimização de tecnologias tradicionais (craqueamento a vapor e craqueamento catalítico fluido). Grande parte desta demanda é função de economias emergentes, como a China e a Índia, tanto em função do atendimento da demanda doméstica quanto do abastecimento de produtos manufaturados em vários países.

Neste movimento revitalizante da indústria petroquímica, identifica-se uma nova reaproximação com o refino, de modo a aproveitar a sinergia existente entre as atividades, mantendo-as economicamente atrativas.

Para promover e se beneficiar da integração refino-petroquímica, os refinadores vêm privilegiando (e adaptando) processos de conversão e tratamento no esquema de refino, de maneira a obter maior rendimento em derivados nobres. Provavelmente, a maior contribuição oferecida é a possibilidade de produzir propeno e eteno a preços competitivos, através das tecnologias de craqueamento catalítico. Por exemplo, a partir de modificações no sistema de catalisador das unidades de FCC, é possível obter uma maior produção de olefinas leves. Outras opções são unidades de craqueamento catalítico com maior severidade reacional, que proporcionam um rendimento bastante elevado em olefinas leves, especialmente propeno.

Atualmente, diversos tipos de craqueamento catalítico para produção de olefinas estão disponíveis para licenciamento e/ou em fase de desenvolvimento. Exemplos deste tipo de tecnologia são o *Deep Catalytic Cracking* (DCC), o *Catalytic Pyrolysis Process* (CPP), PetroFCC, Superflex, *High Severity Fluidized Catalytic Cracking* (HSFCC), FCC de Duplo Riser e *Downflow*.

Outras alternativas para maximizar a produção de olefinas leves numa refinaria são o maior aproveitamento dos gases residuais de refinaria (em lugar de utilizá-los como insumo energético) e a separação de propeno das correntes de GLP, com a possibilidade de utilização da corrente C4 residual para a produção de mais propeno. Porém, estas possibilidades não costumam oferecer um aumento na escala de produção tão significativo quanto o de uma unidade de craqueamento catalítico dedicada à maior produção de olefinas.

Contudo, todas estas possibilidades de configuração devem passar por rigorosos estudos de viabilidade técnico-econômica (EVTE's) para a avaliação da rentabilidade de cada

opção, considerando a quantidade de carga disponível, maturidade e rendimento da tecnologia escolhida, mercado consumidor, proximidade ou não de centrais petroquímicas etc.

Apesar de o refino petroquímico ser factível, ele ainda enfrenta dificuldades técnicas para obter o perfil de produção desejado pelo mercado a partir das cargas disponíveis. Devido à crescente participação a nível mundial de óleos mais pesados no refino, grande parte dos investimentos em pesquisa está sendo direcionada para processos de conversão, principalmente as tecnologias de "Fundo de Barril". O desenvolvimento de rotas catalíticas para a produção de olefinas leves, especialmente a partir de matérias-primas alternativas à nafta e ao gás natural, também vêm sendo privilegiado. As conversões a partir de biomassa crescem em importância. Deste modo, as inovações tecnológicas tanto nos processos de refino quanto nas tecnologias de produção de petroquímicos representam um importante papel na integração refino-petroquímica, principalmente no que diz respeito aos custos de processamento envolvidos.

Os anúncios de projetos de refinarias petroquímicas e complexos petroquímicos integrados confirmam este comportamento de maior integração entre refino e petroquímica no mercado. Países como China, Índia, Arábia Saudita e África do Sul já possuem este tipo de complexo em operação ou em planejamento. No Brasil, o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ) constituir-se-á como um novo pólo petroquímico no país, sendo o primeiro integrado à uma refinaria voltada para a produção de insumos petroquímicos a partir de petróleo nacional típico (pesado). O grande aumento previsto de capacidade de produção de petroquímicos em nível global atua no sentido de estimular a eficiência e a competitividade nos projetos anunciados, que investem em economia de escala e aumento da margem de lucro através da venda de derivados mais nobres.

No Brasil, após um período de relativa estagnação, é possível notar que a interface refino-petroquímica passa por importantes mudanças, que objetivam o melhor aproveitamento das características do óleo nacional e a maior competitividade destes setores a nível mundial. A ampliação da atuação da Petrobras na petroquímica é ponto integrante da estratégia corporativa desta empresa. O COMPERJ é o maior exemplo nacional de integração refino-petroquímica numa mesma área física, embora a Petrobras realize outros projetos de menor porte que também priorizem a integração entre o refino e a petroquímica.

SUGESTÕES

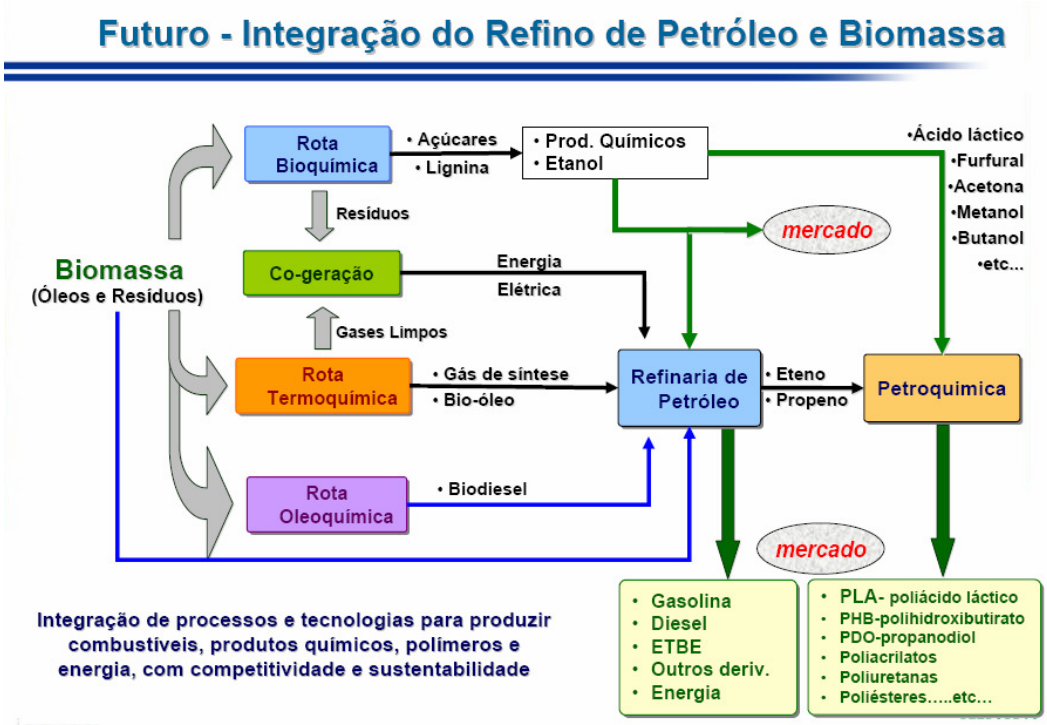
SUGESTÕES

Como o preço e a disponibilidade de petróleo e derivados costumam sofrer grandes variações, é interessante que a leitura desta dissertação seja acompanhada por notícias recentes do setor, pois este estudo reflete o estado atual das atividades de refino e petroquímica.

Dado que alguns dos projetos de adição de capacidade de produção de olefinas divulgados neste estudo encontram-se em fase de planejamento, recomenda-se a verificação da atualidade das informações contidas neste texto devido à dinâmica do mercado.

Com o desenvolvimento dos processos de produção de biopolímeros, sugere-se que sejam realizados estudos comparativos destes com a rota petroquímica tradicional. Esta avaliação é importante especialmente para a produção de produtos petroquímicos a partir da glicerina, que é obtida como subproduto da produção de biodiesel.

A realização de estudos sobre integração do refino de petróleo e biomassa também é interessante, devido a fatores como elevação do preço do petróleo e uso de matérias-primas renováveis, que permitam aliar crescimento na produção e desenvolvimento sustentável.



Fonte: PALOMBO, 2008

No tocante ao cenário brasileiro, com a perspectiva de aumento na oferta de gás natural nos próximos anos, espera-se que a fração C5+ resultante da etapa de processamento esteja disponível em maior quantidade, apresentando atrativo potencial econômico para seu beneficiamento, o que demandará mais estudos sobre o tema. Com as novas fronteiras exploratórias marítimas na extração e produção de petróleo, é relevante acompanhar a evolução do petróleo nacional típico, para que as refinarias consigam se adequar para o processamento destas cargas e manter níveis satisfatórios de produção.

Finalmente, recomenda-se a continuação das pesquisas sobre complexos petroquímicos integrados, de maneira a obter um maior número de informações sobre este tipo de empreendimento. Assim, será possível, por exemplo, analisar de modo mais criterioso os benefícios de economia de escala obtidos neste tipo de complexo petroquímico. Portanto, outros estudos sobre o tema podem e devem ser desenvolvidos, de maneira a elucidar, da maneira mais clara possível, a importância e as características destes empreendimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. Processos de Refino. Petrobras/Universidade Corporativa/Curso de Formação em Engenharia de Processamento, 2003.

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. Balança Comercial. Disponível em http://www.abiquim.org.br, acessado em agosto, 2008.

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. *Demanda de Matérias-Primas Petroquímicas e Provável Origem – 2005 a 2015*. Maio, 2006.

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química. *Demanda de Matérias-Primas petroquímicas e provável origem até 2010*. Rio de Janeiro, 2003.

ADAMS, G. World Petrochemical Markets – Positioning Asia for the Future. In: *APIC Marketing Seminar by CMAI*. Singapura, 27-maio-2008.

ADDUCI, R. V. *Movimentos Estratégicos das Empresas de Petróleo em Biocombustíveis.* Dissertação de Mestrado. Escola de Química - UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

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. Disponível em http://www.sciencedirect.com, acessado em março, 2005.

ALVEAL, C. *Fundamentos de Economia do Petróleo*. Economia e Gestão em Energia. Curso de Especialização**.** COPPEAD – IE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2003.

ANDERSEN, J. Technologies for Filling the Propylene Gap. In: *18th World Petroleum Congress*. África do Sul, setembro, 2005.

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

ANDRADE NETO, J. L. A Indústria Petroquímica no Brasil – 2006b. Disponível em http://www.abraman.org.br/, acessado em julho, 2008.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Glossário. Disponível em http://www.anp.gov.br/glossario/index.asp, acessado em janeiro, 2008.

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.

ARABNEWS, 2008. Saudi Aramco: The Leader - Jamal Kheiry. Disponível em http://www.arabnews.com/, acessado em março, 2008.

AZEVEDO, J. S. G. A Indústria de Petróleo e Gás Natural - 2008. In: *IBEF – Instituto Brasileiro de Executivos de Finanças*. Disponível em www.petrobras.com.br/ri, acessado em março, 2008.

AZEVEDO, J. S. G. Plano Estratégico 2020 e Plano de Negócios 2008-2012. Disponível em http://www.petrobras.com.br, acessado em agosto, 2007.

AZEVEDO, J. S. G. Petroquímica. In: *26ª Reunião Anual da APLA – Associação Petroquímica e Química Latino-Americana*. Rio de Janeiro, novembro, 2006.

AZEVEDO, F. L. A Tecnologia de FCC no Novo Cenário do Refino. In: *Seminário sobre o Futuro de Refino de Petróleo no Brasil*. IBP, Rio de Janeiro, novembro, 2004.

BARRETO, R. M. *A modernização da indústria petroquímica e do complexo químico da Bahia nos anos 90*. São Paulo: CNPq/ Unicamp-Cesit/DIEESE, 2000.

BASSO, J. A.; FELTRAN, M. B.; BECKER, P. L.; ROCHA, P.L. *Produção de Olefinas a partir da Corrente C4*. Monografia – Curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2008.

BOWEN, C. Alternative Olefin Feedstocks – RefineryLinks. *Journées Annuelles du Pétrole*. Hydrocarbures, la maîtrise du futur. Paris, 10-11 outubro, 2007. Disponível em http://journeesdupetrole.aftp.net, acessado em agosto/2008.

BOWEN, C. Alternative Feedstocks & Technology Advances for Olefins Production. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*. Rio de Janeiro, setembro, 2006.

BRASKEM, 2008. BRASKEM Inaugura Nova Unidade de Polipropileno em Paulínia. Disponível em http://www.braskem.com.br/ri, acessado em junho, 2008.

CARDOSO, R. A. Recuperação de Etileno de Gases de Refinaria. *Petro&Química*, p. 76-80, novembro, 2004.

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

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

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

CLÔ, A. *Oil Economics and Policy*. Bologna University. Kluwer Academic Publishers. European Secretariat for Scientific Publications – SEBS. Itália, 2000.

COSTA, P. R., ANDRADE NETO, J. L. Aquisição da Suzano Petroquímica, 2007. Disponível em http://www.petrobras.com.br, acessado em março, 2008.

CRAWFORD, C. D., BHARVANI, R. R. Integrating Petrochemicals into the Refinery. *Hydrocarbon Engineering*, setembro, 2002.

CUNHA, J. B. M. *Critérios na Distribuição de Petróleos para o Parque de Refino Nacional.* Projeto Final de Curso. ANP, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

DIEESE – Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos. *Nota Técnica nº 43* - O PAC, o Setor de Hidrocarbonetos e a Matriz Energética Brasileira. Abril, 2007. Disponível em http://www.dieese.org.br, acessado em julho, 2008.

Du PLESSIS, D., CLARK, P. Production of Olefins and Aromatics from Alberta's Oil Sand Plants. In: *18th World Petroleum Congress*. África do Sul, setembro, 2005.

DUTRA, Luís Eduardo; LOPES, Carlos Alberto. "Gás natural como matéria-prima". *Brasil Energia*, Rio de Janeiro, n. 315, fev. 2007.

ECCIB - *Estudo da Competitividade de Cadeias Integradas no Brasil: Impactos das Zonas de Livre Comércio – Cadeia: petroquímica – Nota Técnica Final.* Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Economia da UFRJ, Núcleo de Economia Industrial e da Tecnologia (UNICAMP-IE-NEIT), Ministério do Desenvolvimento, da Indústria e do Comércio Exterior (MDIC), Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) e Financiadora de Estudos e Projeto (FINEP). Campinas, fevereiro, 2003.

ECIB - *Estudo da Competitividade da Indústria Brasileira: Competitividade da indústria petroquímica - Nota Técnica Setorial do Complexo Químico*. Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT, Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico – PADCT, Instituto de Economia/UNICAMP, Instituto de Economia Industrial/UFRJ, Fundação Dom Cabral e Fundação Centro de Estudos de Comércio Exterior. Campinas, 1993.

EIA – Energy Information Administration, 2007. Glossary Terms. Disponível em http://www.eia.doe.gov, acessado em julho, 2007.

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

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. *Plano Decenal de Expansão de Energia 2007/2016*. Ministério de Minas e Energia, V.2 – Capítulo 5 – Oferta de Derivados de Petróleo. 2007. Disponível em http://www.epe.gov.br, acessado em abril, 2008.

ERAMO, M. Emerging Competitive Trends In Global Petrochemical Markets. Apresentação. In: *4º Congresso da Indústria Química do Mercosul* e *8º Congresso Brasileiro de Petroquímica*. Rio de Janeiro, maio, 2008.

ERAMO, M. North American Ethylene Market. In: *Society of the Plastics Industry Film & Bag Federation Spring Meeting*. Captiva Island, Florida, Estados Unidos, maio, 2007.

EXXONMOBIL. Launch of First Fully Integrated Refining, Petrochemicals and Fuels Marketing Joint Venture Projects with Foreign Participation in China – 25 February 2007. Disponível em http://www.exxonmobilchemical.com.cn, acessado em março, 2008.

FACCIOLI, C. Refinaria do Rio terá US$ 3,5 bi. *Jornal do Commercio*, quarta-feira, 29 de março de 2006.

FAIRON, P. H. Petroquímica: Visão da Petrobras. In: *Fundação Getúlio Vargas*. Rio de Janeiro, maio, 2005.

FALCONE NETO, A.; ABBUD, E. M.; SIMENEZ, J. M.; BERTOLDO, L. C. *Processos de FCC Voltados para a Maximização de Destilados Médios*. Monografia – Curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2007.

FARAH, M. A. Caracterização do Petróleo e Seus Produtos: Petróleo e Combustíveis. Apostila. Petrobras/Universidade Corporativa/Curso de Formação em Engenharia de Processamento. Rio de Janeiro, 2007.

FAVENNEC, J. *Petroleum Refining: 5 – Refinery Operation and Management*. Institut Français du Pétrole Publications. França: Editions Technip, 2001.

FERREIRA, S. S. *Alternativas para o Abastecimento de Derivados de Petróleo no Brasil*. Dissertação de Mestrado. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

FORBES. ABB sells Lummus Global to CB&I in deal worth 950 mln usd UPDATE – 27/08/2007**.** Disponível em http://www.forbes.com, acessado em agosto, 2008.

FUJIYAMA, Y.; AL-TAYYAR, M. H.; DEAN, C. F.; AITANI, A.; REDWHI, H. H. Development of High-Severity FCC Process: An Overview. *Chapter 1 – Fluid Catalytic Cracking VII: Materials, Methods and Process Innovations*. M. L. Occelli (Ed). Elsevier, 2007. Disponível em http://www.sciencedirect.com, acessado em agosto, 2008.

FURTADO, J.; HIRATUKA, C.; GARCIA, R.; SABBATINI, R. Ciclo de investimento, reestruturação patrimonial e competitividade da indústria petroquímica brasileira: limites à constituição de uma estrutura sustentável. In: *27º Encontro Nacional de Economia, 1999*. Belém: ANPEC, 1999. v. 2. p. 951-963.

GILBERT, W.; BAPTISTA, C.; PINHO, A. R.; CASAVECHIA, L. C., 2006. Oportunidades para o RFCC: Geração de Propeno e Eteno ou LCO de Alto Cetano. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*. Rio de Janeiro, setembro, 2006.

GOMES, A. C. F. M.; ABREU, A. S.; JULIÃO, A. S.; FIORE, I. K. *Estudo de viabilidade técnica e econômica da tecnologia gas to liquids (GTL) no Brasil*. Monografia – Curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.

GOMES, G. L.; SZKLO, A. Mudanças no Mercado de Petroquímicos. *Petro&Química*, v. 293, p. 72-75, 2007.

GOMES, G. L.; SZKLO, A. S.; MACHADO, G. V. A Influência das Alterações nos Mercados Mundiais de Petroquímicos sobre a Integração Refino-Petroquímica no Brasil. In: *4º PDPETRO*. Campinas, SP, 21-24 de outubro de 2007.

GOMES, G., DVORSAK, P., HEIL, T. Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectiva. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, nº 21, p. 75-104, março, 2005. Disponível em http://www.bndes.gov.br, acessado em junho, 2006.

GONÇALVES, V. L. C.; RODRIGUES, R. C.; GAMBETTA, R.; FADIGAS, J. C.; MOTA, C. J. A. Processo de Produção de Propeno a partir da Glicerina: Obtenção de Propeno Verde. In: 4º *Congresso da Indústria Química do MERCOSUL* e *8º Congresso Brasileiro de Petroquímica*. Rio de Janeiro, RJ, 18-20 maio, 2008.

HU, Y. C. *Hydrocarbon Processing*, p. 113-116. Abril, 1983.

ICRA Limited - Investment Information and Credit Rating Agency of India Limited. Petrochemicals - The Indian Petrochemicals Industry – 2005. Disponível em http://www.icraindia.com, acessado em março, 2008.

HO, A. Evolution of Converters / Downstream Industries in the Middle East and Asia. In: *APIC Marketing Seminar by CMAI*. Singapura, 27-maio-2008.

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, 2005.

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

LANXESS, 2008. LANXESS: Aquisição de participação majoritária da Petroflex é concluída. Disponível em http://www.lanxess.com, acessado em abril, 2008.

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

LEITE, L. F. *Inovação: O Combustível do Futuro*. Rio de Janeiro: Qualitymark: Petrobras, 2005. 168p. ilustradas.

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

LESSA, D.; ABRAMO, V. Plangás: o desafio foi lançado. *TN Petróleo*, nº.52, 2007. Disponível em http://www.tnpetroleo.com.br, acessado em agosto. 2007.

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.

LITEWSKI, R. M. Perspectivas para a Indústria Petroquímica. Curso de Petroquímica Básica. Petrobras/Comunidade Virtual. Junho, 2008.

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.

LOSS, C. F.; KNUST, C. M.; BARROS, D. A.; OLIVEIRA, F. F. *Recuperação de Hidrogênio e Olefinas de Gás de Refinaria*. Monografia – Curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2007.

MAADHAH, A. G.; FUJIYAMA, Y.; REDWHI, H.; ABUL-HAMAYEL, M.; AITANI, A.; SAEED, M.; DEAN, C. A New Catalytic Cracking Process to Maximize Refinery Propylene. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 33, nº 1B, p. 17-28. Abril, 2008.

MAGALHÃES, M. N. *Proposição de análise comparativa no parque de refino brasileiro.* Dissertação de Mestrado. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

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. *Petro&Química*, v. 293, p. 82-86, 2007.

MAITRA, P., FOLKERS, J., COLES, P. Integrating a Refinery and Petrochemical Complex. *PTQ AUTUMM 2000*. Disponível em http:// www.eptq.com, acessado em agosto, 2005.

MARCILLY, C. Present Status and Future Trends in Catalysis for Refining and Petrochemicals. *Journal of Catalysis*, v. 216, 2003, p. 47–62.

MARCILLY, C. Evolution of Refining and Petrochemicals: What is the Place of Zeolites. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, v. 56, n° 5, p. 499–514, 2001.

MCGINNIS, J. Bitumen Processing Integration Study. Hydrocarbon Upgrading Alberta Economic Development for National Energy Board – Junho, 2006. Disponível em http://www.energy.gov.ab.ca/docs/petrochemicals/pdfs/AlbertaIntegrationReport.pdf, acessado em abril, 2008.

MCKENDRICK, C. Developments in China's Ethylene Cracker Projects and Markets, from an International Perspective. In: *China Petrochemical Focus 2007*. Shanghai, China, 24-25 maio, 2007. Disponível em http://www.shell.com, acessado em março, 2008.

MEYERS, R. A. *Handbook of Petrochemicals Production Process*. McGraw-Hill. New York, 2005a.

MEYERS, R. A. *Handbook of Petroleum Refining Processes*. Third Edition. McGraw-Hill. New York, 2005b.

MME – Ministério de Minas e Energia – Governo Brasileiro. Plano de Aceleração do Crescimento (PAC) – Infra-estrutura Energética – 2007. Disponível em http://www.mme.gov.br, acessado em julho, 2008.

MOL, J. C. Industrial Applications of Olefins Metathesis. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 213, p.31-34, 2004.

MONTENEGRO, R. P., MONTEIRO FILHA, D. C., GOMES, G. L., *Indústria Petroquímica Brasileira : Em Busca de Novas Estratégias Empresariais*, Estudo setorial do BNDES, 1999.

MOREIRA, F. S. *A Integração Refino-Petroquímica como Alternativa para o Atendimento do Crescente Mercado de Petroquímicos*. Dissertação de Mestrado. Escola de Química/UFRJ, agosto, 2008.

MOREIRA, F. S. *Alternativas Tecnológicas para a Maximização da Produção de Olefinas Leves a partir de Petróleos Pesados*. Projeto Final de Curso. Escola de Química/UFRJ, fevereiro, 2006.

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

NOVA PETROQUÍMICA. O Setor Petroquímico, 2008. Disponível em http://www.novapetroquimica.com.br, acessado em julho/2008.

ORLANDO JÚNIOR, A. E.; QUEIPO, C. A.; SANTOS, J. S.; RAMOS, R. M. S. *Avaliação de Membranas Poliméricas nos Processos de Separação de Gases de Refinaria*. Monografia – Curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2008.

PÁDUA NETO, A.; SOUZA, N. V.; BARRETO, R. M. Cadeia Produtiva Petroquímica: Ressurge o Debate. *Bahia Análise & Dados*, Salvador, v.13, n. 3, p. 665-675, dezembro, 2003.

PAIS, V. M. M. Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro. In: *Instituto Brasileiro de Petróleo*. Rio de Janeiro, abril, 2006.

PALOMBO, F. Novas Tecnologias de Refino para a Produção de Combustíveis. In: *Simpósio Internacional de Combustíveis, Biocombustíveis e Emissões*. Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, maio, 2008.

PARK, Y.; JEON, J. Y.; HAN, S. Y.; KIM, J. R.; LEE, C. W. Catalytic Cracking of Naphtha into Light Olefins. *HWAHAK KONGHAK*, v. 41, n. 5, p. 549-557, 2003. Disponível em http://www.cheric.org/PDF, acessado em janeiro, 2008.

PAVITT, K. Sectoral patterns of technical change: towards a taxonomy and a theory, *Research Policy*, 13, 343-373, 1984.

PEIXOTO, D. P. B; MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, J. L. F.; MENEZES, A. C. G.; ALVES, T. L.; SOUZA-AGUIAR, E. F. Craqueamento catalítico da fração C5+ do gás natural visando a maximização da produção de propeno. In: *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás.* Rio de Janeiro, 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.* Dissertação de Mestrado. Instituto de Economia/UNICAMP, São Paulo, 2006.

PETROBRAS S.A. CADE aprova reestruturação do setor petroquímico. Rio de Janeiro, julho, 2008. *Agência Petrobras de Notícias.* Disponível em http://www.petrobras.com.br, acessado em julho, 2008.

PETROBRAS S.A. Principais Projetos da Petrobras no Plano de Aceleração do Crescimento (PAC). *Comunicado ao mercado*. Rio de Janeiro, janeiro, 2007a. Disponível em http://www.petrobras.com.br/ri, acessado em julho, 2008a.

PETROBRAS. Notícias PETROBRAS: PETROBRAS, Grupo ULTRA e BRASKEM fecham acordo para adquirir o Grupo Ipiranga. Disponível em http://www.noticiaspetrobras.com.br, acessado em dezembro, 2007b.

PETROBRAS. Notícias PETROBRAS: PETROBRAS e UNIPAR criam grande empresa petroquímica. Disponível em http://www.noticiaspetrobras.com.br, acessado em dezembro, 2007c.

PETROBRAS. Notícias PETROBRAS: Aporte da PETROBRAS na BRASKEM consolida maior grupo petroquímico do País. Disponível em http://www.noticiaspetrobras.com.br, acessado em dezembro, 2007d.

PETRO&QUÍMICA. Demanda Cresce, e Indústria Desenha Projetos com Matérias-Primas Alternativas. Flávio Bosco. Ano 2008 – nº 304. Editora Valete, p. 21-22.

PETRO&QUÍMICA. O Futuro da Petroquímica. Flávio Bosco. Ano 2007 – nº 293. Editora Valete, p. 36-37.

PHILLIPS, G., LIU, F. Invest in the Future. *Hydrocarbon Engineering*, September 2003.

PIMENTA, R. D. M., PINHO, A . R. Maximização de olefinas leves em unidades de craqueamento catalítico fluido. In: *Rio Oil and Gas Conference 2004*. Rio de Janeiro, outubro, 2004.

PINHO, A. R.; CABRAL, J. A. R.; LEITE, L. F. Etanol – Uma Matéria-Prima Renovável para a Indústria Petroquímica. *Petro&Química*, v. 304, p.52-55, 2008a.

PINHO, A. R.; CABRAL, J. A. R.; LEITE, L. F. *United States Patent Application Publication – US 2008/0156692 A1*. Process for Converting Ethanol and Hydrocarbons in a Fluidized Catalytic Cracking Unit. Disponível em http:/www.freepatentsonline.com, acessado em agosto, 2008b.

PINHO, A. R. O FCC Petroquímico e Seu Papel no Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro. In: *Escola de Química/UFRJ*. Rio de Janeiro, agosto/2006.

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

PINTO, R. R. C. Introdução. Curso de Petroquímica Básica. Petrobras/Comunidade Virtual. Junho, 2008a.

PINTO, R. R. C. Curso de Processos de Refino – Destilação. Petrobras/Universidade Corporativa/Curso de Formação em Engenharia de Processamento. Abril, 2008b.

PLOTKIN, J. S. The Changing Dynamics of Olefins Supply/Demand. *Catalisys Today*, v. 106, p. 10-14, 2005. Disponível em http://www.sciencedirect.com, acessado em março, 2006.

RABELLO, C. R. K. Curso Básico de Petroquímica – Processos de Produção de Petroquímicos Básicos e Intermediários – Módulo I – Introdução. Petrobras/Universidade

Corporativa/Curso de Formação em Engenharia de Processamento. Rio de Janeiro, junho, 2008.

RABELLO, C. R. K. Integração Refino-Petroquímica. In: *Escola de Química -UFRJ*, Rio de Janeiro, junho, 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: *18th World Petroleum Congress*. África do Sul, setembro, 2005.

REN, T; PATEL, M; BLOK, K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternatives processes. *Energy*, v. 31, p. 425-451, 2006.

RIL – Reliance Industries Limited. About Us - Manufacturing Facilities – Jamnagar. Disponível em http://www.ril.com, acessado em junho, 2008.

ROCHA, M. M. *Integração Vertical e Incerteza – Um estudo empírico com a indústria petroquímica nacional.* Tese de Doutorado. Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade/USP, São Paulo, 2002.

SANTOS, M. F. R. F.; BORSCHIVER, S.; COUTO, M. A. P. G., 2008a. In: *4º Congresso da Indústria Química do MERCOSUL* e *8º Congresso Brasileiro de Petroquímica*. Rio de Janeiro, RJ, 18-20 maio, 2008.

SANTOS, P. C., SEIDL, P. R., BORSCHIVER, S., 2008b. *Recentes Mudanças na Interface Refino-Petroquímica no Brasil*. In: *4º Congresso da Indústria Química do MERCOSUL* e *8º Congresso Brasileiro de Petroquímica*. Rio de Janeiro, RJ, 18-20 maio, 2008.

SANTOS, P. C., SEIDL, P. R., BORSCHIVER, S., 2008c. *Recent Impacts of Light Olefin Demands on Refining Processes*. In: *19th World Petroleum Congress*. Madri, Espanha, 29-junho a 3-julho 2008.

SANTOS, P. C., SEIDL, P. R., BORSCHIVER, S. Recentes Impactos da Indústria Petroquímica nos Processos de Refino. *Petro&Química*, v. 293, p. 76-81, 2007.

SANTOS, P. C., SEIDL, P. R., BORSCHIVER, S., 2006. Desafios para a Implantação de uma Refinaria Petroquímica no Brasil. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*. Rio de Janeiro, setembro, 2006.

SANTOS, P. C. *Desafios para a Implantação de uma Refinaria Petroquímica no Brasil*. Projeto Final de Curso. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, setembro, 2006.

SASOL, 2008. Company Profile. Disponível em http://www.sasol.com, acessado em julho, 2008.

SAUDI ARAMCO, 2008. New Business – Major Achievements. Disponível em http://www.saudiaramco.com, acessado em março, 2008.

SAUDI ARAMCO DIMENSIONS. *SUMMER, 2006*. Disponível em http://www.saudiaramco.com, acessado em setembro, 2006.

SAUDI ARAMCO. Disponível em http://www.saudiaramco.com, acessado em agosto, 2006.

SCG – Siam Cement Group. Meeting with Investors – Tóquio, Japão. March 13-14, 2007. Disponível em http://www.siamcement.com, acessado em julho, 2008.

SILVEIRA, J. M. J. (2000) "O compromisso de desempenho firmado entre Copesul e Petroquímica Triunfo, à luz das mudanças ambientais da petroquímica brasileira" Unicamp (mimeo).

SOUZA, B. F. *Scale-up das Unidades de Geração de Gás de Síntese para Tecnologias Gas to Liquids – GTL*. Projeto Final de Curso. Escola de Química/UFRJ, setembro, 2004.

SOUZA, M. J. B. *Beneficiamento da Fração C5+ do Pólo de Guamaré a partir de Reações de Craqueamento Catalítico Sobre Zeólitas Ácidas*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

SWANSON, A. B. Latin American Opportunities, Capitilizing on Feedstocks and Markets. In: *4as Jornadas Argentinas de Petroquimica – Raw Materials and Energy for Petrochemicals in the Future*. Abril 21-22, 2008. Buenos Aires, Argentina.

SZKLO, A. S., MACHADO, G. V. MORAIS, A. B. O Caso Marlim: Descontos da Corrente de Exportação em Relação ao Brent e Políticas da PETROBRAS para Reduzir esta Perda. In: *4º PDPETRO*. Campinas, SP, 21-24 de outubro, 2007.

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

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.

TOLEDO, B. L.; BRUEL, E. L.; KAMIENSKI, F. J.; FRANCISCO, L. R. *Valorização da Fração C5+ Proveniente de Unidades de Processamento de Gás Natural: Craqueamento Catalítico para Obtenção de Olefinas Leves.* Monografia – Curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2008.

ULLER, V. C.; SZKLO, A. S., MACHADO, G. V. Complexidade, Flexibilidade e Agregação de Valor: uma Análise do Comportamento das Margens de Refino e Preços de Petróleo. In: *4º PDPETRO*. Campinas, SP, 21-24 de outubro, 2007.

UOP – Universal Oil Products. Refining – Fluid Catalytic Cracking, 2008. Disponível em http://www.uop.com, acessado em julho, 2008.

UTTERBACK, J.M. *Mastering the dynamics of innovation*, Harvard Business School Press, Boston, 1994. (Tradução brasileira: Dominando a dinâmica da inovação, Qualitymark, 1996).

VAZ, C. E. M; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G. *Tecnologia da Indústria do Gás Natural*. 1ª Edição. Editora Blucher, São Paulo, 2008. 416 p. ilustr.

WONGTSCHOWSKI, P.; SÁ, L. G. Estratégias Competitivas da Indústria Petroquímica. *Bahia Análise & Dados*, Salvador, v.17, n. 2, p. 865-875, jul/set 2007.

ZINGER, S. World Olefins Market: Anticipating Massive Middle East Capacity and Satisfying Asian Demand. In: *APIC Marketing Seminar by CMAI*. Singapura, 27-maio-2008.