



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



ANÁLISE DE PROCESSOS RELEVANTES PARA A OBTENÇÃO DE OLEFINAS A PARTIR DE PETRÓLEOS PESADOS

Maria Clara de Castro dos Santos

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Agosto de 2008

ANÁLISE DE PROCESSOS RELEVANTES PARA A OBTENÇÃO DE OLEFINAS A PARTIR DE PETRÓLEOS PESADOS

Maria Clara de Castro dos Santos

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicompostíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação.

Aprovado por:

Patrícia Carneiro dos Santos, Eng. Química
(PETROBRAS)

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D. SC.
(DEQ/ EQ)

Mario Sergio O. Castro, Eng. Químico
(DPO/EQ)

Orientado por:

Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Maria José de O. C. Guimarães, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2008

Ficha Catalográfica

Santos, Maria Clara de Castro dos.

Análise de Processos Relevantes para a Obtenção de Olefinas a partir de Petróleos Pesados / Maria Clara de Castro dos Santos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008
xv, 79 p.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientadores: Peter Rudolf Seidl e Maria José de Oliveira C. Guimarães.

1. Petroquímica. 2. Olefinas. 3. COMPERJ. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5.

Peter Rudolf Seidl e Maria José de Oliveira C. Guimarães. I. Título.

A meus pais e irmã

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável (...) para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer"

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

- Ao meu pai, por todo amor, amizade, paciência e apoio durante toda minha vida;
- À minha mãe, por todo amor, amizade, dedicação, paciência e companheirismo durante toda a minha vida;
- À minha irmã por todo carinho, amizade e paciência durante toda a minha vida;
- A todos os meus familiares, por todo carinho e apoio durante toda a minha vida;
- À Agência Nacional do Petróleo – ANP – e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural, pelo apoio financeiro
- À Escola de Química – UFRJ, pelo aprendizado e convívio nesta instituição durante minha vida acadêmica;
- Ao Professor Peter Rudolf Seidl, Ph. D. (EQ-UFRJ), pelo apoio, dedicação, incentivo, orientação e amizade durante os dois anos de execução deste projeto;
- À Professora Maria José O. C. Guimarães, pelo apoio, incentivo, orientação e amizade durante toda minha vida acadêmica;
- Ao Professor Eduardo Mach Queiroz, D.Sc., por toda ajuda e apoio durante toda a minha vida acadêmica;
- Ao Professor Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, por toda a ajuda e colaboração durante a bolsa de estudos;
- A Sr.^a Alzirene Rodrigues, por toda paciência, colaboração e amizade durante a minha bolsa de estudos;
- À EPE, por toda a colaboração para execução deste projeto;
- Aos meus amigos e todas as pessoas que me apoiaram e colaboraram para a execução deste projeto;

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação.

ANÁLISE DE PROCESSOS RELEVANTES PARA A OBTENÇÃO DE OLEFINAS A PARTIR DE PETRÓLEOS PESADOS

Maria Clara de Castro dos Santos
Agosto, 2008

Orientadores: Prof. Peter Rudolf Seidl
Prof.^a Maria José de Oliveira C. Guimarães

Com o crescimento da economia nacional e mundial, tem havido um aumento considerável na demanda por poliolefinas, exigindo assim uma elevação na produção de petroquímicos básicos (principalmente eteno e propeno). Diante da qualidade da maior parte do petróleo nacional, pesado e pobre em derivados leves e da atual elevada importação de nafta, gerando altos gastos de divisas, surge a necessidade de investimentos em processos de conversão de frações pesadas com intenção de maximizar a produção de matérias-primas alternativas para obtenção de olefinas. Neste trabalho foram estudadas as perspectivas de expansão das centrais petroquímicas, os projetos de inserção de modificações nas unidades de processamento das refinarias e a construção do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro. O COMPERJ mostra-se como alternativa que poderá alterar o panorama atual devido à melhoria da cadeia comercial e da balança comercial. Realizou-se uma quantificação das principais correntes das diversas unidades, de modo a avaliar a potencialidade do COMPERJ em atender a crescente demanda do mercado de poliolefinas. Foi observada a flexibilidade operacional do Complexo, que irá obter petroquímicos e combustíveis de alta qualidade.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineering with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Management and Regulation

ANALYSIS OF RELEVANT PROCESS FOR OBTAINING LIGHT OLEFINS FROM HEAVY OILS

Maria Clara de Castro dos Santos

August, 2008

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

With the growth of the national and worldwide economy, there has been a considerable increase in the demand for polyolefins, thus requiring an increase in the production of basic petrochemicals (mainly ethylene and propylene). Due to the quality of the national oil, heavy and poor yield in light derivatives, investments are necessary in processes for conversion of heavy fractions to maximize the production of alternative raw materials for obtaining olefins. The possible alternatives studied were the expansion of the petrochemical centers, changes in the refinery processing units and the construction of COMPERJ, the latter being an alternative that might change the current scenario. A simulation was made to quantify the main fractions of the several units with intention of evaluating the potential for meeting the growing market demand for polyolefins. It was observed the complex operational flexibility, witch will obtain petrochemicals and high quality fuels.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 - Introdução	1
1.2 - Objetivo	3
1.3 - Organização do texto	3
CAPÍTULO 2 - O PETRÓLEO E O REFINO	5
2.1 - O Petróleo	5
2.2 - Composição do Petróleo.....	5
2.3 - Hidrocarbonetos	6
2.4 - Outros Constituintes do Petróleo	6
2.4.1. - Compostos Sulfurados.....	6
2.4.2. - Compostos Nitrogenados.....	7
2.4.3. - Compostos Oxigenados.....	7
2.4.4. - Resinas e Asfaltenos.....	8
2.4.5. - Compostos Metálicos	8
2.5 - Classificação dos Petróleos e suas Frações	8
2.5.1. - Classe Parafínica	9
2.5.2. - Classe Parafínica - Naftênica	9
2.5.3. - Classe Naftênica.....	9
2.5.4. - Classe Aromática Intermediária	9
2.5.5. - Classe Aromática - Naftênica	10
2.5.6. - Classe Aromática - Asfáltica	10
2.6 - O Petróleo Nacional	10
2.7 - O Refino.....	13
2.8 - As Principais Unidades de Processamento	14
2.8.1. Processos de Separação	14
2.8.1.1 - Destilação Atmosférica (UDA).....	14
2.8.1.2 - Destilação a Vácuo (UDV).....	15
2.8.1.3 - Desasfaltação a propano (UDASF)	16
2.8.1.4 - Desaromatização a furfural (UDF).....	16
2.8.1.5 - Desparafinação a MIBC	17
2.8.1.6 - Desoleificação a MIBC	17
2.8.1.7 - Extração de Aromáticos	18
2.8.1.8 - Adsorção de n - parafinas	18
2.8.2. Processos de Conversão	19
2.8.2.1 - Coqueamento Retardado (UCR).....	19
2.8.2.2 - Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC):	20
2.8.2.3 - Reforma Catalítica	21

2.8.2.4 - Viscorredução	21
2.8.2.5 - Hidrocraqueamento Catalítico (UHCC)	22
2.8.2.6 - Unidades de Craqueamento Catalítico de Resíduos (URFCC)	22
2.8.3. Processos de Tratamento	23
2.8.3.1- Hidrodessulfurização (HDS)	23
2.8.3.2 - Hidrodesnitrificação (HDN).....	24
2.8.3.3 - Hidrodesoxigenação (HDO).....	24
2.8.3.4 - Hidrodesmetalização (HDM)	24
2.8.3.5 - Tratamento DEA	25
2.8.3.6 - Tratamento Cáustico.....	25
2.8.3.7 - Tratamento Merox.....	25
2.8.3.8 - Tratamento Bender.....	25
2.8.4. Processos Auxiliares	25
CAPÍTULO 3 - O BALANÇO DE OFERTA DEMANDA POR PETROQUÍMICOS	26
CAPÍTULO 4 - PERSPECTIVAS DE EXPANSÃO E OFERTA DE MTÉRIAS-PRIMAS PELAS CENTRAIS PETROQUÍMICAS	32
4.1- Panorama Atual das Centrais Petroquímicas	32
4.1.1 - Petroquímica União - PQU.....	32
4.1.2 - BRASKEM.....	33
4.1.3 - Companhia Petroquímica do Sul - COPEL.....	33
4.1.4 - Rio Polímeros - RIOPOL.....	33
4.2 - Expansões das Centrais Petroquímicas	34
4.2.1 - Expansão da PQU	34
4.2.2 - Expansão da Braskem.....	34
4.2.3 - Expansão da Copel.....	35
4.2.4 - Expansão da Riopol	35
4.2.5 - Outros Projetos	35
4.3 - Expansão Consolidada da Petroquímica nas Centrais.....	35
4.4 - Alternativas de Insumos.....	36
4.4.1. - Nafta	36
4.4.2. - Condensados	37
4.4.3. - Gás de Refinaria	38
4.4.4. - Gás Natural.....	39
CAPÍTULO 5 – PROJETOS DE INSERÇÃO DE NOVAS UNIDADES DE PROCESSAMENTO NAS REFINARUAS NACIONAIS	41
CAPÍTULO 6 – A CONSTRUÇÃO DO COMPLEXO PETROQUÍMICO DO RIO DE JANEIRO (COMPERJ)	52
6.1 – O COMPERJ	52
6.2 – O FCC Petroquímico	54
CAPÍTULO 7- SIMULAÇÃO DAS UNIDADES DE PROCESSAMENTO DO COMPERJ	60

7.1 – Simulação das Unidades do COMPERJ	60
7.2 – Discussões sobre os Resultados Obtidos	63
CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES	70
CAPÍTULO 9 - SUGESTÕES	72
CAPÍTULO 10 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
Anexo 1.....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 - Consumo de matéria-prima para o setor petroquímico em 2000 e para 2010	1
Figura 2. 1 - Evolução do grau API médio e projeção para 2010	12
Figura 2.2 - Evolução da Acidez Média e Projeção para 2010	12
Figura 2.3 - Frações Básicas do Processo de Refino e seus Respectivos Produtos de Petróleo	13
Figura 3. 1 - Demanda regional por Polipropileno	27
Figura 3. 2 - Demanda e Oferta de Eteno no Período de 2004-2015.	27
Figura 3. 3 - Demanda e Oferta de Propeno no Período de 2004-2015.	28
Figura 3. 4 - Fração Incremental na Demanda de Propeno/Eteno por Região	29
Figura 3. 5 - Fração Incremental de Demanda de Propeno/Eteno por Região	29
Figura 3. 6 - Histórico e Projeção da Demanda por Alguns Petroquímicos	30
Figura 3. 7 - Demanda de nafta no Período de 2000-2010.	31
Figura 6.1 - Esquema Básico de Operação do COMPERJ	53
Figura 6.2 - FCC de Duplo Riser Externo da PETROBRAS, instalado na RPBC e na REPLAN	55
Figura 6.3 - Unidade de FCC com Duplo Riser Externo na REPLAN	55
Figura 7.1 - Simulação das Unidades de Processamento do COMPERJ.	62
Figura 7.2 - Reatividade de Cargas Pesadas no FCC Petroquímico	66
Figura 7.3 - FCC Petroquímico	67
Figura 7.4 - Configuração do COMPERJ para Petroquímicos	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Preços Internacionais de Petroquímicos	3
Tabela 2. 1 - Composição Elementar média do petróleo	6
Tabela 2.2 - Efeito do Tipo de Óleo no Produto Final	10
Tabela 2.3 - Perfil da Produção Brasileira de Refinarias - Produtos	14
Tabela 4.1 - Projeção das Capacidades de Produção de Petroquímicos (t/ano) 2008/2016	36
Tabela 4.2 - Rendimentos de Nafta em Diversos Tipos de Petróleo	37
Tabela 5.1 - Unidades de Processamento do Parque de Refino Brasileiro	43
Tabela 5.2 - Principais Projetos Previstos pela PETROBRAS	44
Tabela 5.3 - Capacidade Nominal Instalada em 2006 (m ³ / dia)	46
Tabela 5.4 - Capacidade Nominal Instalada em 2007 (m ³ / dia)	47
Tabela 5.5 - Capacidade Nominal Instalada em 2011 (m ³ / dia)	49
Tabela 5.6 - Capacidade Nominal Instalada para 2015 (m ³ / dia).....	50
Tabela 5.7 - Expansões e Adições de Capacidade (m ³ / dia)	51
Tabela 6.1- Produção de Petroquímicos Básicos e Combustíveis	53
Tabela 6.2 - Tecnologias de FCC Petroquímico	56
Tabela 6.3 - Perfil de Rendimentos Típicos do FCC Petroquímico	57
Tabela 7.1 – Principais Características do Petróleo de Marlim.....	60
Tabela 7.2 - Densidades de Correntes de Saída de Unidades de Processamento	61
Tabela 7.3 - Frações Mássicas de Saída das Unidades de Processamento	62
Tabela 7.4- Perfil de Produção de FCC Convencional e Steam Cracker	68
Tabela 7.5 - Perfil de Produção de FCC Petroquímico	68

GLOSSÁRIO

ALQ - Alcoilação;

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis;

API - American Petroleum Institute;

COMPERJ - Complexo Petroquímico Estado do Rio de Janeiro;

COPEL - Companhia Petroquímica do Sul;

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente;

FCC - Craqueamento Catalítico Fluido;

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo;

GTO - Gas to Olefins;

HCC - Hidrocraqueamento Catalítico;

HCC D - Hidrocraqueamento Catalítico – Diesel;

HCC L - Hidrocraqueamento Catalítico – Leves;

HCC Lub - Hidrocraqueamento Catalítico para a produção de Lubrificantes;

HDN - Unidade de Hidrodesnitrificação;

HDM - Unidade de Hidrodesmetalização;

HDS - Unidade de Hidrodessulfurização;

HDS G - Hidrodessulfurização de Gasolina;

HDS D- Hidrodessulfurização de Diesel;

HDO - Unidade de Hidrodesoxigenação;

HDT - Unidade de Hidrotratamento;

HDT D - Hidrotratamento Diesel;

HDT L - Hidrotratamento Lubrificantes Naftênicos;

HDT Q - Hidrotratamento Querosene;

HDT N - Hidrotratamento Nafta;

HDT I - Hidrotratamento Instáveis;

IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Bicompostíveis;

LUB - Lubrificantes Básicos;

MIBC - Metil – Isobutil - Cetona;

MTBE - Obtenção de Metil-Terc-Butil Éter;

MTO - Methanol to Olefins;

OC - Óleo Combustível;

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S.A.;

PQU - Petroquímica União;

QAV - Querosene de Aviação;

QI - Querosene Iluminante;

RA - Resíduo Atmosférico;

RC - Reforma Catalítica;

RECAP - Refinaria de Capuava;

REDUC - Refinaria Duque de Caxias;

REFAP - Refinaria Alberto Pasqualini;

REGAP - Refinaria Gabriel Passos;

REMAN - Refinaria Isaac Sabbá;

REPAR - Refinaria Presidente Getúlio Vargas;

REPLAN - Refinaria de Paulínia;

REVAP - Refinaria Henrique Lage;

RIOPOL - Rio Polímeros;

RLAM - Refinaria Landulpho Alves;

RPBC - Refinaria Presidente Bernardes;

RPDM - Refinaria de Manguinhos S.A.;

RPI - Refinaria Ipiranga S.A.;

RV - Resíduo de Vácuo;

UCR - Unidade de Coqueamento Retardado;

UDA - Unidade de Destilação Atmosférica;

UDASF - Unidade de Desasfaltação a Propano;

UDV - Unidade de Destilação a Vácuo;

UDS - Unidade de Desaromatização a Furfural;

UFCC - Unidade de Craqueamento Catalítico Fluído;

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro;

UHCC - Unidade de Hidrocraqueamento

URA - Unidade de Extração de Aromáticos;

URFCC - Unidade de Craqueamento Catalítico de Resíduos;

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 - Introdução

O crescimento da economia nacional e mundial impacta diretamente no consumo da população. Um dos produtos mais afetados é a resina termoplástica, utilizada diretamente para a produção de embalagens. Dessa forma, ocorre também um aumento na demanda por petroquímicos básicos, principalmente eteno e propeno, a ponto de aumentar as perspectivas de investimentos tanto nas centrais petroquímicas, bem como em tecnologias e processos utilizados pelas refinarias a fim de se maximizar a produção de olefinas.

Olefinas leves são tradicionalmente produzidas no país por processo de pirólise ou craqueamento a vapor (*Steam Cracker*) em centrais petroquímicas. Para 2010, a tendência é de que a produção de petroquímicos básicos ainda seja baseada em nafta, porém espera-se um aumento significativo no consumo de matérias-primas alternativas, tais como etano e gasóleos (Figura 1.1).

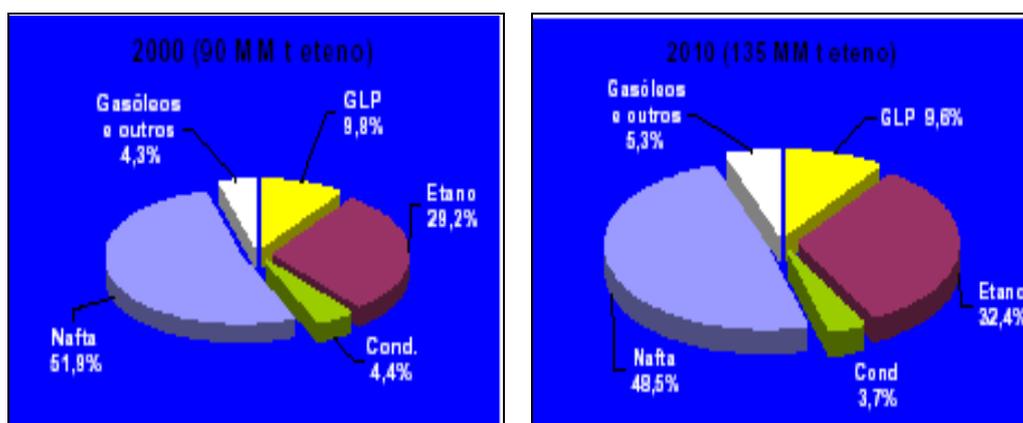


Figura 1. 1 - Consumo de matéria-prima para o setor petroquímico em 2000 e para 2010

Fonte: COPESUL (2004)

Diante da qualidade da maior parte do petróleo nacional, pesado em derivados leves e da atual elevada importação de nafta, gerando altos gastos de divisas, surge a

necessidade de investimentos em processos de conversão de frações pesadas com intenção de maximizar a produção dessas olefinas e matérias-primas alternativas para obtenção desses petroquímicos. Dessa forma, estudos estão sendo conduzidos para beneficiar a obtenção de insumos, seja privilegiando e adaptando processos de conversão e tratamento, como, por exemplo, o coqueamento retardado, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento catalítico e o hidrotratamento, seja avançando em novas tecnologias de produção de olefinas a partir de gás natural (GTO) e de metanol (MTO).

Nesta monografia, estudou-se a expansão das centrais petroquímicas, modificações nas unidades de processamento das refinarias e a construção do COMPERJ, sendo esta última um exemplo de alternativa que poderá alterar o cenário atual, e, portanto sendo escolhida para um estudo de caso.

Atualmente, a principal matéria-prima do setor petroquímico nacional é a nafta, cujo consumo das três centrais baseadas neste insumo é da ordem de 10 milhões de toneladas/ ano, sendo que cerca de 30 % deste valor é suprido por importações feitas diretamente pelas centrais, gerando um gasto de divisas próximo a US\$ 1 bilhão/ano (MOREIRA, 2006).

Devido às limitações técnicas causadas pela natureza do óleo brasileiro, que é de baixa qualidade para geração de insumos petroquímicos, há uma redução na oferta desta matéria-prima, sendo um obstáculo para a expansão da indústria petroquímica no Brasil. O aumento do preço do barril de petróleo no mercado internacional também impacta o preço da nafta, ocasionando aumento nos preços das resinas.

O valor da oportunidade de negócio da integração entre o refino e a área petroquímica está na valoração das correntes do refino como petroquímicos básicos para a produção de derivados petroquímicos, conforme mostra a Tabela 1.1.

Desta maneira, é imprescindível que estudos sejam realizados para que haja uma alteração no setor, visto a crescente demanda por poliolefinas.

Tabela 1. 1 - Preços Internacionais de Petroquímicos

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

* Valor calculado descontando US\$ 10/bbl do Brent

Fonte: MAINENTI (2006)

1.2 - Objetivo

O presente trabalho teve por finalidade estudar as perspectivas de expansão nas centrais petroquímicas, os projetos de inserção de modificações nas unidades de processamento nas refinarias e a futura configuração do COMPERJ, de modo que se possa justificar as medidas que realmente trarão mudanças no setor e no abastecimento do mercado brasileiro.

1.3 – Organização do texto

Este trabalho está estruturado em 10 capítulos, enunciados a partir deste:

Capítulo 1 - Introdução e Objetivos - já apresentado.

Capítulo 2 - O Petróleo e o Refino - apresenta noções sobre o petróleo e os principais processos físicos e químicos associados à sua transformação em derivados com diferentes utilidades.

Capítulo 3 - O Balanço de Oferta e Demanda - fornece dados sobre as tendências no mercado de petroquímicos com intenção de entender o atual cenário crítico nesta indústria.

Capítulo 4 - Expansão das Centrais Petroquímicas - apresenta o cenário de produção das centrais petroquímicas no Brasil e expõe as possíveis expansões das mesmas, discutindo também alternativas de matérias - primas.

Capítulo 5 - Modificações nas Refinarias - fornece dados sobre o atual parque nacional de refino e as possíveis expansões e/ou modificações em unidades.

Capítulo 6 - Construção do COMPERJ - apresenta o projeto de construção do COMPERJ, como também dados fundamentais que justificam a importância do mesmo como exemplo de empreendimento na modificação do cenário brasileiro na indústria petroquímica.

Capítulo 7 - Simulação das Unidades de Processamento do COMPERJ e Discussões sobre o Estudo de Caso - apresenta o estudo de caso realizado tomando por base as unidades de processamento do COMPERJ avaliando as alternativas para os próximos empreendimentos.

Capítulo 8 - Conclusões - comenta os principais resultados obtido das análises realizadas ao longo do projeto.

Capítulo 9 - Sugestões - enuncia algumas idéias para o desenvolvimento de trabalhos futuros para o tema.

Capítulo 10 - Referências Bibliográficas

Capítulo 2

O Petróleo e o Refino

Este capítulo tem como objetivo principal introduzir noções sobre o petróleo e suas características e apresentar os principais processos físicos e químicos associados à sua transformação em derivados com diferentes utilidades.

2. 1- O Petróleo

Embora pouco se conheça sobre sua origem, acredita-se que esteja ligada à decomposição dos seres componentes do plâncton (microorganismos em suspensão nas águas doces e salgadas tais como protozoários, celenterados e outros), causada pela ação das bactérias e sua pouca oxigenação.

De maneira geral, o petróleo pode ser definido como substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cor variando entre negro e castanho-claro.

Óleos obtidos em diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes, conforme cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, etc. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios podem produzir somente gás. Mas apesar destas diferenças físicas, sua composição elementar varia pouco, já que óleo cru é composto de séries homólogas de hidrocarbonetos. Portanto, as diferenças físicas são basicamente decorrentes das quantidades relativas de cada série homóloga dos componentes individuais (THOMAS, 2001).

2. 2- Composição do Petróleo

O petróleo é composto, basicamente, por uma mistura complexa de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos). No petróleo cru, não há quase hidrocarbonetos insaturados. Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, porém em diferentes quantidades. Os principais grupos componentes dos óleos são hidrocarbonetos saturados, aromáticos, as resinas e os asfaltenos. Além destes, também

ocorrem outros constituintes na forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos (N, O, S), metais e sais de ácidos orgânicos (SZKLO, 2005).

Tabela 2. 1 - Composição elementar média do petróleo

Elemento	% m/m
Carbono	83 a 87
Hidrogênio	11 a 14
Enxofre	0.06 a 8
Nitrogênio	0.11 a 1.7
Oxigênio	0.5
Metais (Fe, Ni, V, e outros)	0.3

Fonte: VALLE (2002) *apud* CUNHA (2005).

2. 3 – Hidrocarbonetos

Hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por hidrogênio e carbono, com diferentes proporções. A partir de sua estrutura, podem ser classificados como alifáticos ou cíclicos. Os primeiros podem ser saturados (também conhecidos por parafinas) ou insaturados (por exemplo, olefinas e acetilênicos). Os cíclicos classificam-se em cicloparafinas (ou naftênicos), cicloalcanos (ou ciclolefinas) e aromáticos (ou arenos). Além disso, a cadeia hidrocarbônica alifática pode ser normal ou ramificada.

2. 4 - Outros Constituintes do Petróleo

2.4.1. Compostos Sulfurados

O enxofre é o terceiro constituinte mais abundante encontrado no petróleo, e seu teor é 0,65 % em peso, com uma faixa apresentando valores entre 0,02 a 4,00 %. O enxofre ocorre no petróleo nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados de moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (muito raro).

Estes compostos, além de indesejáveis, pois concorrem para aumentar a polaridade dos óleos (aumentando a estabilidade das emulsões óleo/água), são responsáveis por parte da corrosividade dos produtos do petróleo e pelo envenenamento

de catalisadores nos processos de transformação. Também determinam a cor e o cheiro dos produtos finais. Além disso, são considerados tóxicos, por produzir gases poluentes para atmosfera por combustão (SO_2 e SO_3), que contribuem para o fenômeno conhecido como chuva ácida.(THOMAS, 2001).

2.4.2. *Compostos Nitrogenados*

Os petróleos contêm em média 0,17 % em peso de nitrogênio, com maior presença nas frações pesadas. Os compostos nitrogenados apresentam-se quase que em sua totalidade na forma orgânica e são termicamente estáveis. Aparecem nas formas de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas, e compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais.

Os compostos nitrogenados aumentam a capacidade do óleo de reter a água em emulsão. Durante o refino tornam instáveis os produtos finais, propiciando a formação de gomas e alterando a coloração, além de serem também responsáveis por parte contaminação dos catalisadores (THOMAS, 2001).

Além disso, os compostos nitrogenados formam produtos de combustão tóxicos, os óxidos de nitrogênio (NO_x), que contribuem para a poluição ambiental através de fenômenos como a chuva ácida e o *smog* fotoquímico, cujo aspecto é o de uma névoa acinzentada que recobre as regiões contaminadas (SANTOS, 2006).

2.4.3. *Compostos Oxigenados*

Tal como os nitrogenados, os compostos oxigenados aparecem no petróleo de uma forma mais ou menos complexa, como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos.

De um modo geral, tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e são responsáveis pela acidez e coloração (ácidos naftênicos), odor (fenóis), formação de gomas e corrosividade das frações do petróleo (THOMAS, 2001).

2.4.4. Resinas e Asfaltenos

Resinas e asfaltenos são macromoléculas, com alta relação carbono/ hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (de 6,9 a 7,3 %). A estrutura básica é composta por 3 a 10 ou mais anéis, geralmente aromáticos, em cada molécula.

As estruturas básicas das resinas e asfaltenos são semelhantes, mas existem diferenças importantes. Asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim, dispersos na forma coloidal. As resinas, ao contrário, são facilmente solúveis. Asfaltenos puros são sólidos escuros e não-voláteis; e as resinas puras, além de serem líquidos pesados ou sólidos pastosos, são tão voláteis como um hidrocarboneto do mesmo tamanho (THOMAS, 2001).

2.4.5. Compostos Metálicos

Apresentam-se de duas formas: como sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo, facilmente removidos através de processo de dessalgação e na forma de compostos organometálicos complexos, que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas (THOMAS, 2001). Os compostos organometálicos ocorrem, em geral, de uma forma mais complexa, ou seja, quelados, tendo como base a estrutura da porfirina (VALLE, 2005).

Os metais que podem ocorrer no petróleo são: zinco, ferro, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênico, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio, sendo os dois últimos de maior incidência.

Os compostos metálicos são responsáveis pela contaminação dos catalisadores. A presença de sódio em combustíveis para fornos reduz o ponto de fusão de tijolos refratários. O vanádio nos gases de combustão pode atacar os tubos de exaustão (THOMAS, 2001).

2. 5 - Classificação dos Petróleos e suas Frações

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

2.5.1. Classe Parafínica

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

2.5.2. Classe Parafínica - Naftênica

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

2.5.3. Classe Naftênica

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

2.5.4. Classe Aromática Intermediária

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

2.5.5. Classe Aromática - Naftênica

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

2.5.6. Aromática - Asfáltica

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

A tabela 2.2 mostra o efeito do tipo de petróleo no produto final, de acordo com os seus derivados convencionalmente produzidos.

Tabela 2.2 - Efeito do Tipo de Óleo no Produto Final

Tipo de Petróleo	Boa Qualidade	Má Qualidade
Parafínico	Querosene	Gasolina
	Óleo Diesel	
	Lubrificantes	
Naftênico	Lubrificantes	Querosene
	Gasolina	Óleo Diesel
	Asfalto	
Aromático	Gasolina	Querosene
	Solventes	Óleo Diesel
		Lubrificantes

Fonte: Elaboração própria com base nos dados de CUNHA (2005)

2.6 – O Petróleo Nacional

O petróleo brasileiro é tipicamente um óleo pesado que, quando fracionado em refinaria produz nafta, gasolina, óleo combustível e, em quantidade menor óleo diesel.

O Grau API do American Petroleum Institute ($^{\circ}$ API) é uma forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivado. A escala API, medida em graus, varia inversamente com a densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. O grau API é maior quando o petróleo é mais leve. Petróleos com grau API maior que 30 são considerados leves; entre 22° e 30° API, são médios; abaixo de 22° API, são pesados; com grau API igual ou inferior a 10°, são petróleos extra-pesados. Quanto maior o grau API, maior o valor do petróleo no mercado (MOREIRA, 2006).

Atualmente, 83% do petróleo nacional é proveniente da Bacia de Campos, no litoral do Rio de Janeiro. As jazidas de petróleo descobertas na região garantem, com suas reservas, volumes para mais de 20 anos. Um dos seus campos mais importantes, o de Marlim, por exemplo, produz óleo pesado em torno de 20° API. Pode-se dizer que este campo, junto ao de Marlim Sul são os principais responsáveis pelo crescimento de petróleo nacional e representam praticamente 50% da produção estatal. Portanto, o óleo de Marlim costuma ser considerado o óleo nacional típico, podendo ser classificado como não-convencional, especialmente devido à sua dificuldade de extração, teor de acidez e densidade. Além disso, é possível notar que a produção *offshore* (em mar) é muito maior que a *onshore* (na terra). Grande parte dos campos petrolíferos nacionais encontra-se em águas profundas, o que dificulta e encarece a sua extração. Para vencer este obstáculo, a PETROBRAS desenvolve tecnologias de ponta de prospecção em profundidade, reconhecidas internacionalmente. Assim, é de suma necessidade a adequação das refinarias para receber, cada vez mais, esse tipo de óleo (MOREIRA, 2006).

Adicionando-se ao fato de serem pesados (em média 19° API), os óleos nacionais apresentam índices de acidez naftênica mais elevados, baixo conteúdo de enxofre e maior conteúdo de compostos nitrogenados e metais que tornam o refino mais complicado, pois o nitrogênio interfere no rendimento dos processos de conversão. Isso faz com que o esquema de refino tenha que ser adaptado para um processamento rentável. A alternativa é desenvolver catalisadores especiais, mais resistentes à ação de impurezas, para processar esse tipo de óleo. Já o elevado índice de acidez naftênica traz conseqüências aos equipamentos e tubulações, assim são pesquisadas tecnologias para minimizar os problemas relativos à corrosão (MOREIRA, 2006).

Na Figuras 2.1e 2.2 pode-se observar a variação média do grau API e da acidez do petróleo nacional e a perspectiva para os próximos anos.

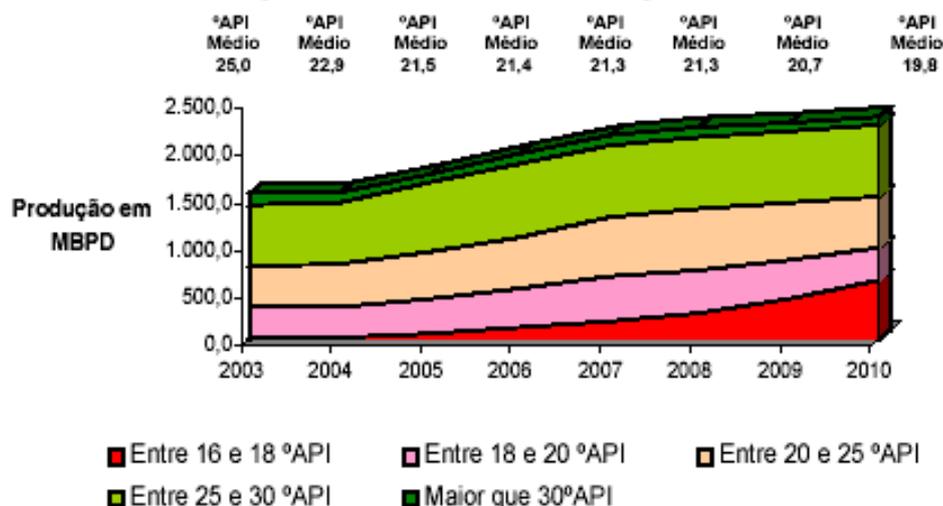


Figura 2. 1 - Evolução do grau API médio e projeção para 2010

Fonte: VALTENTE (2004) *apud* CUNHA (2005)

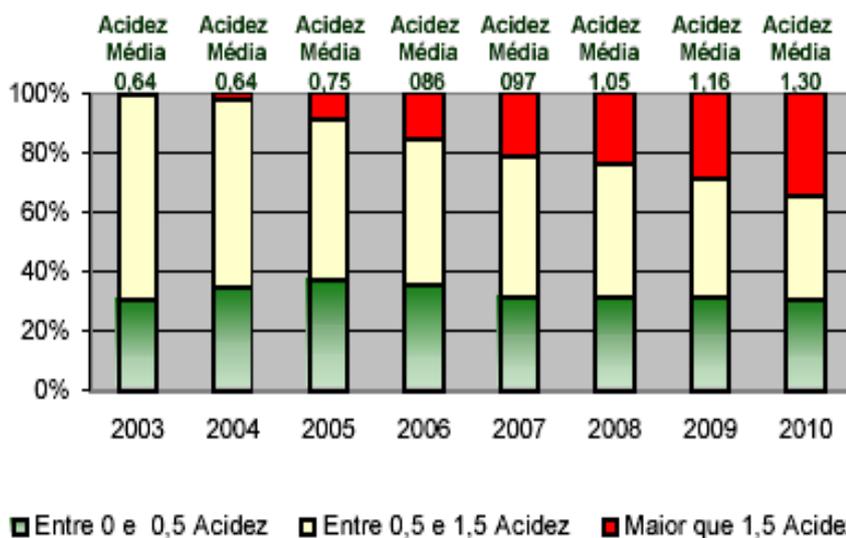


Figura 2.2 - Evolução da Acidez Média e Projeção para 2010

Fonte: VALTENTE (2004) *apud* CUNHA (2005)

Apesar de o Brasil estar diminuindo a cada ano a sua dependência na importação de petróleo bruto, as características dos petróleos nacionais, do atual parque de refino e da demanda de derivados de petróleo no Brasil fazem com que a situação permaneça tanto para a importação de petróleos leves como de derivados de alto valor agregado. O petróleo importado deve ser essencialmente leve, para que possa ser processado de forma a satisfazer a carência da matriz energética brasileira e a grande demanda por

óleo diesel e, além disso, possa ser misturado (*blend*) ao óleo nacional de forma a atender o perfil das refinarias brasileiras, que não processam integralmente o óleo pesado.

2.7- O Refino

O processo de refino é o conjunto das operações e procedimentos industriais empregados para tratar e transformar, com menor custo, o petróleo bruto em produtos acabados (VALLE, 2007). Depois de extraído e tratado no campo de produção, o petróleo segue para a refinaria para ser transformado em uma série de produtos, como gás, GLP, nafta, gasolina, querosene, óleo diesel, resíduo atmosférico, entre outros, obtidos após uma seqüência de diferentes processos nas chamadas unidades de processamento ou de refino.

Na Figura 2.3 e Tabela 2.3, pode-se observar as frações básicas dos processos de refino, os produtos de petróleos que podem ser obtidos como também, o perfil da produção das refinarias nacionais.

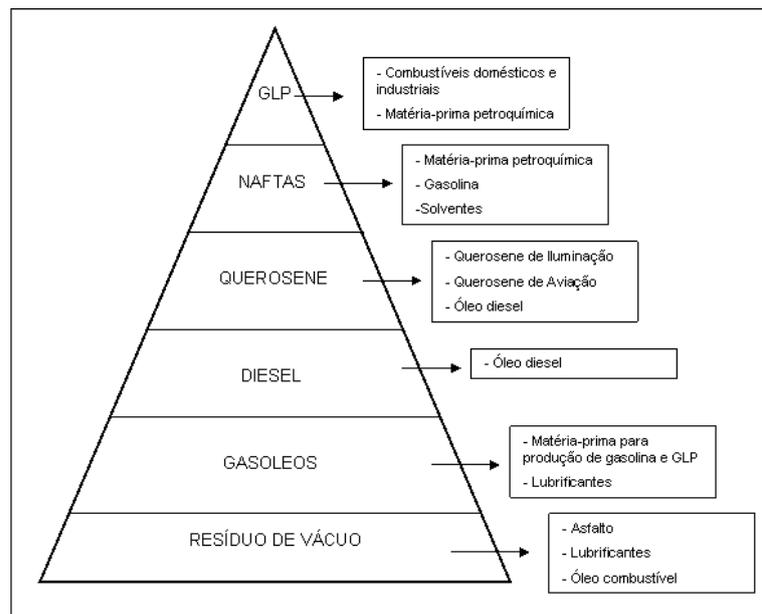


Figura 2.3 - Frações Básicas do Processo de Refino e seus Respectivos Produtos de Petróleo

FONTE: CUNHA (2005)

Tabela 2.3 - Perfil da Produção Brasileira de Refinarias - Produtos

Produto	% do Barril
GLP	6,0
Gasolina	18,4
Diesel	39,7
Querosene (QAV)	3,7
Óleo Combustível	17,0
Asfalto + Coque	4,6
Lubrificantes	0,7
Naftas	7,4
Diversos	2,5

FONTE: Elaboração própria com base em VALLE (2007)

2. 8 – As Principais Unidades de Processamento

Os processos de refino existentes costumam ser divididos em quatro grandes grupos:

- Processos de Separação;
- Processos de Conversão;
- Processos de Tratamento, e
- Processos Auxiliares

2.8.1. Processos de Separação

2.8.1.1 - Destilação Atmosférica (UDA)

A destilação atmosférica é um processo de destilação fracionada que tem por objetivo efetuar a primeira separação de hidrocarbonetos em uma refinaria, devido à diferença de ponto de ebulição, sem que haja transformação química. O processo consiste em aquecer o petróleo a uma determinada temperatura (entre 300 e 340°C) para que este chegue a torre de destilação e consiga separar-se em diversas frações de acordo com o ponto de ebulição dos hidrocarbonetos que a compõem.

Ao final do processo, um resíduo não vaporizado (resíduo atmosférico) é retirado no fundo da torre. A parte gasosa ascende na torre e, por condensação controlada, vai se transformando em líquido, que é retirado em pontos definidos (primeiro diesel, em seguida querosene bruto, nafta pesada e gases como GLP, etano e nafta leve) (CUNHA, 2005).

Os produtos da destilação atmosférica, salvo os resíduos de fundo, podem ser tratados como produtos acabados, sendo direcionados para hidrotreatamento, que será

visto mais adiante, ou, o que é mais normal, seguem para misturadores (*blending process*) e, então para unidades à jusante no refino. Os produtos líquidos da destilação atmosférica também são conhecidos como *straight – run liquids* (por exemplo, *straight – run gasoline*).

As condições de operação da torre dependem das propriedades do óleo e dos produtos (quantidade e qualidade desejadas). Cada refinaria está otimizada para uma determinada seleção de crus (mix) e produtos. Existem diferentes configurações de destilação com cortes variando, assim como diferentes processos de integração energética (SZKLO, 2005).

2.8.1.2 - Destilação a Vácuo (UDV)

Tem basicamente o mesmo princípio da destilação atmosférica quando se trata da separação de destilados por diferenças de ponto de ebulição. Porém, quando se trabalha com vácuo, um hidrocarboneto irá destilar a uma temperatura menor que aquela em uma unidade de destilação atmosférica, ou seja, a fração que não destilou na unidade de destilação atmosférica, poderá ser destilada com mais facilidade em uma unidade a vácuo. Nas refinarias nacionais, é usado como carga de entrada o resíduo atmosférico proveniente da destilação atmosférica (CUNHA, 2005).

Na pressão atmosférica, as frações pesadas da destilação atmosférica entram em ebulição a temperaturas acima de 400°C, mas não podem ser aquecidas a esta temperatura, porque a maioria dos seus componentes, nestas condições, se decompõe. Temperaturas elevadas também afetam a resistência dos equipamentos e levam a coqueificação de hidrocarbonetos, formando depósitos de coque nos equipamentos.

O vácuo, assim, é simplesmente uma forma de reduzir os pontos de ebulição das frações pesadas e permitir a separação a temperaturas menores, sem decomposição de hidrocarbonetos e formação de coque (SZKLO, 2005).

Como produtos finais da torre, existem praticamente dois tipos de derivados. O primeiro é caracterizado por uma parte pesada, não vaporizada, denominada de resíduo de vácuo, que é retirado pelo fundo da torre. Esta pode ser usada diretamente como óleo combustível ultraviscoso ou, após diluição com correntes de diesel intermediário, usada como óleo combustível convencional para queima em fornos. Dependendo do tipo de petróleo, pode ser usado também como o próprio asfalto para pavimentação. Já o segundo produto, a parte gasosa da unidade de destilação a vácuo, fica por conta dos

gasóleos de vácuo. Estes ascendem na torre, e por condensação controlada produzem basicamente gasóleo pesado (carga para unidades de craqueamento ou de hidrocrackeamento catalíticos) e gasóleo leve (que pode ter o mesmo destino anterior ou servir para compor o *blending* de diesel). Esses gasóleos, em determinadas unidades de destilação a vácuo e provenientes de determinados tipos de petróleos, constituem cargas para unidades de produção de lubrificantes (CUNHA, 2005).

2.8.1.3 - Desasfaltação a propano (UDASF)

O resíduo da destilação a vácuo pode conter um gasóleo de alta viscosidade. Nesse caso, pode-se tratá-lo por um processo de separação que consiste no uso de propano líquido a alta pressão como agente de extração. Esse tipo de gasóleo não pode ser obtido através de destilação, justificando, assim, o uso do processo de desasfaltação a propano, em função de seu bom poder solvente e seletividade. O principal produto é o óleo desasfaltado, que pode ser incorporado ao gasóleo de vácuo na produção de combustíveis, sendo para isso enviado à unidade de craqueamento catalítico. Se o objetivo for produção de lubrificantes, o produto desasfaltado constitui um óleo básico *Brightstok* ou óleo de cilindro, que serão submetidos a processos posteriores para melhoria de sua qualidade. Nesse caso, é importante observar a faixa de viscosidade do gasóleo produzido (DANTAS NETO, 2007).

2.8.1.4 - Desaromatização a furfural (UDF)

A desaromatização a furfural é uma operação tipicamente realizada no processo de produção de lubrificantes, em que se emprega o furfural como solvente de extração de compostos aromáticos polinucleados de alto peso molecular.

Como os lubrificantes são utilizados sob condições variáveis de temperatura, procuram-se desenvolver formulações que apresentem comportamento uniforme frente às variações de viscosidade, a qual sofre maiores flutuações devido à presença de compostos aromáticos.

O objetivo, portanto, é o aumento do índice de viscosidade dos óleos lubrificantes, pois quanto maior esse valor, menor será a variação da viscosidade do produto com a temperatura. O produto principal é o óleo desaromatizado, que é

armazenado para processamento posterior. Como subproduto, tem-se um extrato aromático, na forma de um óleo pesado e viscoso (DANTAS NETO, 2007).

2.8.1.5 - Desparafinação a MIBC

A desparafinação a MIBC também é uma operação realizada no processo de produção de lubrificantes. Assim como a presença de compostos aromáticos causa alterações na viscosidade do óleo, a presença de parafinas lineares aumenta seu ponto de fluidez. Essa propriedade é importante quando se utiliza óleos lubrificantes a baixas temperaturas, situação em que se deve evitar a precipitação das parafinas para que a lubrificação não seja comprometida.

As parafinas devem, então, ser extraídas do óleo, o que pode ser feito através de solventes. O solvente ideal para esta operação deve ser tal que todo o óleo seja diluído, ao mesmo tempo em que ocorra precipitação das parafinas.

No passado, empregava-se uma mistura de metil-etil-cetona e tolueno, e, antes disso, o propano líquido. A remoção atualmente é feita empregando-se metil-isobutilcetona (MIBC) como solvente, que apresenta vantagens significativas sobre os demais. A baixas temperaturas, o solvente solubiliza a fração oleosa e causa a separação das n-parafinas como uma fase sólida, podendo-se proceder a sua filtração subsequente. Os produtos obtidos são o óleo desparafinado, que é armazenado e submetido a hidroprocessamento posterior, e a parafina oleosa, que pode ser adicionada ao gasóleo como carga de craqueamento catalítico ou sofrer desoleificação para produção de parafinas comerciais (DANTAS NETO, 2007).

2.8.1.6 - Desoleificação a MIBC

A desoleificação a MIBC é um processo idêntico à desparafinação, apenas realizada em condições mais severas, visando à remoção do óleo contido na parafina, de forma a enquadrá-la como produto comercial.

Para fins comerciais, obtém-se o produto conhecido como parafina dura, que pode ainda ser processado na unidade de hidrotreatamento para posterior especificação. O produto principal, no entanto, é conhecido como parafina mole, obtida após o tratamento com MIBC da fração oleosa vinda do processo de desparafinação e posterior filtração. A parafina mole pode ser utilizada na produção de geléias, óleos, vaselinas e

outros produtos farmacêuticos, bem como ser reprocessada através de craqueamento (DANTAS NETO, 2007).

2.8.1.7 – Extração de Aromáticos

Na unidade de extração ou recuperação de aromáticos (URA), procuram-se extrair compostos aromáticos da carga por meio de solventes.

Os aromáticos leves, como benzeno, toluenos e xilenos (*BTX's*), presentes na gasolina atmosférica ou na corrente proveniente da unidade de reforma catalítica, possuem um alto valor de mercado na indústria petroquímica, e são comercializados a preços duas ou três vezes superiores ao da nafta (DANTAS NETO, 2007).

Em função das condições do processo escolhido, a extração é realizada com tetra-etileno-glicol (TEG), ou N-metil-pirrolidona (NMP) associada ao mono-etileno-glicol (MEG), ou o Sulfolane® (dióxido de tetrahidrotiofeno).

Após destilação dos aromáticos para remoção do solvente, o produto é estocado e destinado a comercialização. Os não-aromáticos são utilizados como componentes da gasolina (DANTAS NETO, 2007).

2.8.1.8 - Adsorção de n - parafinas

A unidade de adsorção de n-parafinas tem como objetivo a remoção de cadeias parafínicas lineares existentes no corte de querosene obtido na destilação. Embora as n-parafinas confirmem excelentes qualidades ao querosene de iluminação, são extremamente prejudiciais ao querosene de aviação, pois elevam seu ponto de congelamento.

As parafinas removidas são valiosas, por constituírem matéria-prima para a indústria petroquímica, na produção de detergentes sintéticos biodegradáveis.

O processo, de alto investimento, consiste na adsorção das n - parafinas através da passagem da mistura em fase gasosa num leito de peneiras moleculares. O leito adsorve as parafinas e permite a passagem de outros componentes. O material adsorvido é em seguida removido com o auxílio de outro solvente, fracionado e estocado (DANTAS NETO, 2007).

2.8.2. Processos de Conversão

2.8.2.1 - Coqueamento Retardado (UCR)

O coqueamento é um processo térmico não catalítico de craqueamento. São unidades simples e de valor não muito elevado. Têm como objetivo processar o resíduo de vácuo das unidades de destilação a vácuo e, portanto, evitar que a refinaria produza muito óleo combustível. São consideradas como primeira opção para um refinador que quer agregar valor ao seu refino e ao mesmo tempo se livrar de excedentes de óleo combustível ou, simplesmente, aumentar sua renda independente do mercado para o óleo combustível. Isto porque é uma unidade de baixo investimento, produz grande quantidade de pré-diesel e consegue processar praticamente todo resíduo de vácuo produzido. É um processo que produz coque a partir de cargas bastante diversas, como o óleo bruto reduzido, o resíduo de vácuo, o óleo decantado, o alcatrão do craqueamento térmico, e suas misturas. No entanto, a limitação do seu uso se prende ao fato de produzir enormes quantidades de coque, necessitando assim, um mercado absorvedor (CUNHA, 2005).

A carga é introduzida em uma torre fracionadora, separando-se em gás-óleo, gasolina de coqueamento, gases combustíveis e coque de petróleo, que é essencialmente carbono sólido com teores variáveis de impurezas. O fundo é uma mistura de frações pesadas de carga, com reciclo do coqueamento (SZKLO, 2005).

Com a aplicação de condições severas de operação (fornos com temperaturas que chegam a 500°C), moléculas de cadeia aberta são craqueadas e moléculas aromáticas polinucleadas, resinas e asfaltenos são coqueados, onde aproximadamente 72% viram gases e 28% coque que se deposita no vaso. Os gases formados são retirados e por condensações e fracionamentos são separados em correntes na faixa do diesel, da nafta, do GLP e de gases leves (CUNHA, 2005).

Os líquidos finalmente condensados e separados na unidade são enviados para outras unidades de tratamento para então comporem *blendings* finais de diesel (objetivo principal), gasolina ou GLP. *In natura*, esses produtos são muito instáveis, escurecem ou formam borras. Por isso têm que ser tratados. A nafta que vai para gasolina é de baixa octanagem. Porém, a corrente que vai para o diesel é de bom índice de cetano, característica importante desse derivado (CUNHA, 2005).

Normalmente, produtos como a nafta seguem para unidades de hidrotratamento para posterior processamento. Gasóleos leves necessitam ser tratados, antes da mistura no *blend* de gasóleo. Gasóleos pesados normalmente ainda seguem para unidades de hidrocraqueamento para conversão em hidrocarbonetos mais leves (SZKLO, 2005).

2.8.2.2 – Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC):

O craqueamento catalítico fluído (FCC) de hidrocarbonetos é um processo universalmente utilizado no refino de petróleo. É um processo de transformação de frações de petróleo pesadas em outras frações mais leves, através da quebra (*cracking*) das moléculas dos constituintes com a utilização de catalisadores. Esta unidade foi desenvolvida na época da segunda guerra mundial e objetivava aumentar a produção de gasolina sem aumentar a capacidade de refino de petróleo.

O processo tem como carga principal os gasóleos provenientes da destilação a vácuo, podendo incluir também, quantidades relativas de resíduos atmosféricos, dependendo do tipo de petróleo utilizado. Assim, os gasóleos e os resíduos atmosféricos são injetados em uma seção da UFCC misturando-se a uma corrente quente de catalisadores e passando por uma tubulação. O conjunto é lançado em um grande vaso. O contato íntimo favorece a quebra seletiva dos hidrocarbonetos da carga que sofrem vaporização. Assim, os gases saem pelo topo do vaso e depois são condensados e separados. O catalisador segue para o regenerador, onde é descoqueificado, e depois retorna ao processo.

A UFCC tem como principais produtos, grande quantidade de gasolina com excelente qualidade, um diesel intermediário de baixo índice de cetano (o que limita sua aplicação), GLP rico em hidrocarbonetos de dupla ligação (que são bem valorizados como matéria-prima petroquímica), gases na faixa do eteno e metano (sendo o eteno matéria-prima direta para a petroquímica) além de um pouco de óleo combustível. Produzem ainda coque, que se deposita no catalisador e é integralmente queimado na etapa de regeneração do catalisador, formando um gás de combustão de alto valor energético usado na geração de vapor d'água de alta pressão.

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

O processo de FCC é o principal produtor de gasolina, tanto de forma direta como indireta, através de outras correntes produzidas com matérias-primas geradas pelo próprio FCC, tais como oxigenados, alquilados ou isomerizados. A versatilidade das unidades de FCC permite que se possa operá-las de diferentes maneiras, de modo que, mediante um tipo de catalisador adequado e alguns ajustes nas condições operacionais, é possível maximizar a produção de gasolina, de diesel ou olefinas leves (matéria para a indústria petroquímica) (CUNHA, 2005).

2.8.2.3 - Reforma Catalítica

A reforma catalítica tem como objetivo transformar a nafta rica em hidrocarbonetos parafínicos em hidrocarbonetos aromáticos (nafta de reforma). Este processo de aromatização de compostos parafínicos e naftênicos visa primordialmente à produção de gasolina de alta octanagem e produtos aromáticos leves (*BTX's*) de elevada pureza para posterior utilização na indústria petroquímica.

Dessa forma, é um processo de conversão química, no qual as moléculas de hidrocarbonetos são rearranjadas sem alterar o número de átomos de carbono, através da ajuda de um catalisador. Ocorre em condições operacionais específicas e utiliza catalisadores adequados que transformam, principalmente, a nafta existente no petróleo em uma corrente rica de produtos aromáticos (benzeno, xileno e tolueno), que compõem gasolina de alta qualidade, em correntes de básicos petroquímicos.

Durante o processo, uma mistura de hidrocarbonetos e hidrogênio é posta em contato com o catalisador a uma temperatura entre 470°C e 530°C e uma pressão entre 10 e 40 kgf/cm² (DANTAS NETO, 2007).

Existindo grandes unidades de reforma catalítica, o refinador não vende nafta para petroquímicas podendo dispor de toda sua nafta para produção de gasolina de alta octanagem. As correntes dessas plantas produzem também GLP e gases que são separados, integrando o pool da refinaria, além de coque e hidrogênio (DANTAS NETO, 2007).

2.8.2.4 - Viscorredução

É uma unidade não muito comum em refinarias nacionais. O processo consiste de um tipo de craqueamento realizado a temperaturas mais baixas que os demais

processos de quebra de moléculas. Empregam calor e pressão como agentes de quebra de moléculas pesadas em leves.

Tem como objetivos, diminuir a viscosidade de óleos combustíveis, melhorar o rendimento de gasóleos, além de permitir aumentar o rendimento de derivados leves a custas de frações pesadas, principalmente resíduos de vácuo (CUNHA, 2005).

2.8.2.5 - Hidrocraqueamento Catalítico (UHCC)

São unidades bastante caras e de elevada tecnologia. O Brasil ainda não dispõe destas unidades em seu parque de refino nacional, no entanto, a PETROBRAS está investindo pesado no desenvolvimento desta tecnologia.

O *HCC* é um processo de craqueamento catalítico realizado sob pressões parciais de hidrogênio elevadas, que consiste na quebra de moléculas existentes na carga de gasóleo obtido nas unidades de destilação a vácuo por ação complementar de catalisadores e altas temperaturas e pressões. Produz grande quantidade de diesel (com alto índice de cetano), querosene (de excepcional qualidade) e ainda boa parte de nafta.

Em função da presença de grandes volumes de hidrogênio, acontecem reações de hidrogenação do material produzido simultaneamente às reações de decomposição.

É um processo de grande versatilidade, pois pode operar com cargas contendo cortes que variam da nafta ao gasóleo pesado, ou mesmo resíduos leves, maximizando assim as frações desejadas na refinaria (DANTAS NETO, 2007).

A presença de hidrogênio tem a finalidade de reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando sua decomposição e hidrogenar olefinas e diolefinas que se formam no processo de craqueamento, aumentando a estabilidade dos produtos finais.

A aplicação das severas condições de temperatura e pressão ainda possibilita a hidrogenação dos compostos de enxofre e nitrogênio, eliminando-os dos produtos finais (SZKLO, 2005).

2.8.2.6 - Unidades de Craqueamento Catalítico de Resíduos (URFCC)

Através de um objetivo estabelecido para a área de craqueamento catalítico foi desenvolvida uma tecnologia que visava o processamento de 100 % de resíduo

atmosférico de petróleos pesados, principalmente provenientes da bacia de Campos (CUNHA, 2005).

A prática do craqueamento catalítico fluido de resíduo envolve as mesmas etapas do craqueamento de gasóleos. Porém, em virtude da natureza do resíduo, que conta com maior teor de hidrocarbonetos de elevado ponto de ebulição, maior dificuldade de vaporização e, portanto, maior tendência à formação de coque (o que é potencializado pelo elevado teor de contaminantes da carga), é requerida especial atenção para minimizar a formação deste coque e do óleo combustível via otimização da rota catalítica. Daí vem a grande diferença para o processo de craqueamento catalítico fluido (CUNHA, 2005).

2.8.3. Processos de Tratamento

O hidrotratamento é um tipo de hidrocessamento, em que cortes de petróleo, hidrogênio e um catalisador adequado são reunidos em condições ótimas de operação. É mais aplicado em frações médias de querosene, gasóleos atmosféricos (óleo diesel) e óleos leves com a função de remover compostos sulfurados e outros contaminantes e de dar estabilidade a carga produzida (CUNHA, 2005).

A rigor, as unidades de hidrotratamento seriam peças conseqüentes das fases anteriores, cumprindo o tratamento das correntes de unidades de coque ou de destilação de alguns petróleos. Estas transferem, para alguns derivados, compostos que causam instabilidade, degradação e que não deixam ser atendidas especificações ambientais, principalmente referentes ao teor de enxofre. Assim, as unidades de HDT têm importante papel de otimização, por permitirem a produção de derivados mais caros e elaborados, além de atender a rigor tais especificações de gasolinas, de diesel e de querosene de aviação, exigindo teores de enxofre extremamente baixos e incompatíveis com a qualidade da quase totalidade dos petróleos existentes (CUNHA, 2005).

Os processos de hidrotratamento podem ser classificados, principalmente como:

2.8.3.1- Hidrodessulfurização (HDS)

Tem como objetivo a eliminação de compostos sulfurados, principal contaminante de determinados cortes de petróleo, através da quebra da ligação C-S e

na posterior reação do enxofre liberado com o hidrogênio presente no reator (CUNHA, 2005).

2.8.3.2 - Hidrodesnitificação (HDN)

Tem como objetivo a eliminação de compostos nitrogenados de determinados cortes de petróleo através da quebra da ligação C-N e evitar entre outros, o envenenamento de catalisadores usados na reforma e no craqueamento (CUNHA, 2005).

2.8.3.3 - Hidrodesoxigenação (HDO)

Tem como objetivo a eliminação de oxigênio de hidrocarbonetos através da quebra da ligação C-O, para estabilizar os cortes, diminuir reações de oxidação e dificultando a formação de goma e coque (CUNHA, 2005).

2.8.3.4 - Hidrodesmetalização (HDM)

Evita a degradação dos compostos organometálicos aos sulfetos destes metais, uma vez que estes podem causar desativação de catalisadores, entre outros problemas (CUNHA, 2005).

Outros tipos de tratamentos para derivados são mencionados a seguir:

2.8.3.5 - Tratamento DEA

Tratamento que utiliza uma solução de dietanol-amina, com a finalidade de absorver H₂S e CO₂ de uma mistura gasosa. Posteriormente, esta solução é aquecida, liberando os contaminantes. Muito utilizado para tratamento de GLP (CUNHA, 2005).

2.8.3.6 - Tratamento Cáustico

Tratamento que utiliza, basicamente, o mesmo princípio do tratamento DEA, porém tem como solução absorvedora a soda cáustica que é bombeada dentro de um vaso. Ajuda na eliminação de mercaptans (CUNHA, 2005).

2.8.3.7 - Tratamento Merox

Utiliza uma solução de NaOH do tratamento cáustico para eliminação de mercaptans em GLP, porém, estas são convertidas em dissulfetos, por oxidação, ao final do processo (CUNHA, 2005).

2.8.3.8 - Tratamento Bender

Processo que visa transformar compostos de enxofre agressivos em menos nocivos, onde mercaptans são convertidos em dissulfetos por adição de PbS. Utiliza o NaOH como solução absorvedora (CUNHA, 2005).

2.8.4. Processos Auxiliares

São aqueles que se destinam ao fornecimento de insumos à operação dos outros processos já citados ou ao tratamento de rejeitos destes mesmos processos. Incluem-se neste grupo a geração de hidrogênio (fornecimento deste gás às unidades de hidroprocessamento), a recuperação de enxofre (produção desse elemento à partir da queima do gás ácido rico em ácido sulfídrico) e as utilidades (vapor, água, energia elétrica, ar comprimido, distribuição de gás e óleo combustível, tratamento de efluentes e tocha), que embora não sejam de fato unidades de processo, são imprescindíveis a eles (ABADIE, 2003 *apud* SANTOS, 2006).

Capítulo 3

O Balanço de Oferta e Demanda por Petroquímicos

Conforme discutido anteriormente, as taxas de crescimento da economia têm reflexos diretos no consumo da população, afetando produtos como as resinas termoplásticas, ocorrendo assim, aumento na produção, principalmente, de propeno e eteno.

A taxa de consumo de plásticos no Brasil não é muito significativa se comparada com países como Estados Unidos e França, consumindo, em 2005, cerca de 100 Kg / habitante e 60 Kg / habitante. O Brasil consome em média 24 kg de plástico/ habitante. Ainda que não atinjamos esses padrões, é necessário que sejam tomadas algumas iniciativas com objetivo de atender a crescente demanda (PLOTKIN, 2005).

Assim, a demanda por produtos petroquímicos apresenta forte correlação com o crescimento ou a estagnação da economia, representada pelo PIB. Historicamente, para cada ponto percentual de crescimento econômico, a demanda de termoplásticos cresce 2,6 vezes mais (PLOTKIN, 2005).

O polipropileno consumia 64% da produção mundial de propeno (não incluindo o uso combustível) em 2005 e é, sem dúvida, o direcionador da demanda de propeno. O crescimento foi estimulado pelo advento de catalisadores de alta produtividade de polipropileno e pelo relativo baixo custo do propeno. É esperado que a Ásia seja a região dominante com relação à demanda de polipropileno no futuro (PLOTKIN, 2005).

A Figura 3.1 mostra a demanda regional de polipropileno.

Como o maior parque petroquímico da América Latina, o mercado brasileiro prevê o crescimento da demanda de propeno a uma taxa de aproximadamente 6,3 % a. a., considerando um mercado otimista de crescimento do PIB e de 4,6 % para um cenário conservador. Grande parte do propeno produzido tanto nas centrais como nas refinarias é destinado à produção de polipropileno(MOREIRA, 2006).

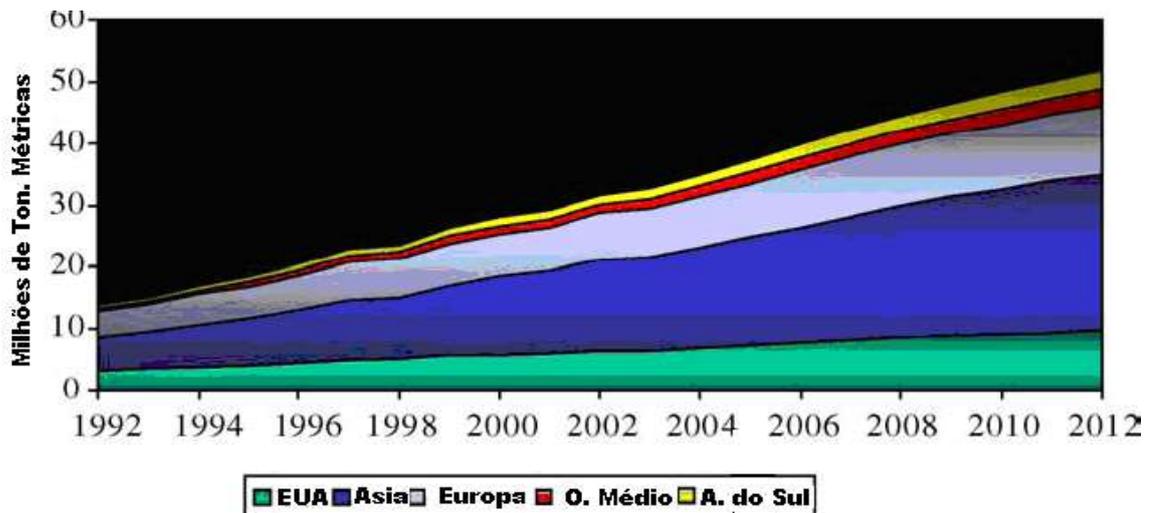


Figura 3.1 - Demanda regional por Polipropileno

Fonte: PLOTKIN (2005)

O eteno é o principal insumo para os polietilenos e outros produtos de segunda geração como as resinas plásticas. Considera-se que a demanda de eteno cresça a uma taxa de aproximadamente 10,2 % a. a. para um cenário otimista de crescimento do PIB e de 7,4 % para um cenário conservador. No entanto, essa produção precisa ser aumentada para atender o crescente consumo (MOREIRA, 2006).

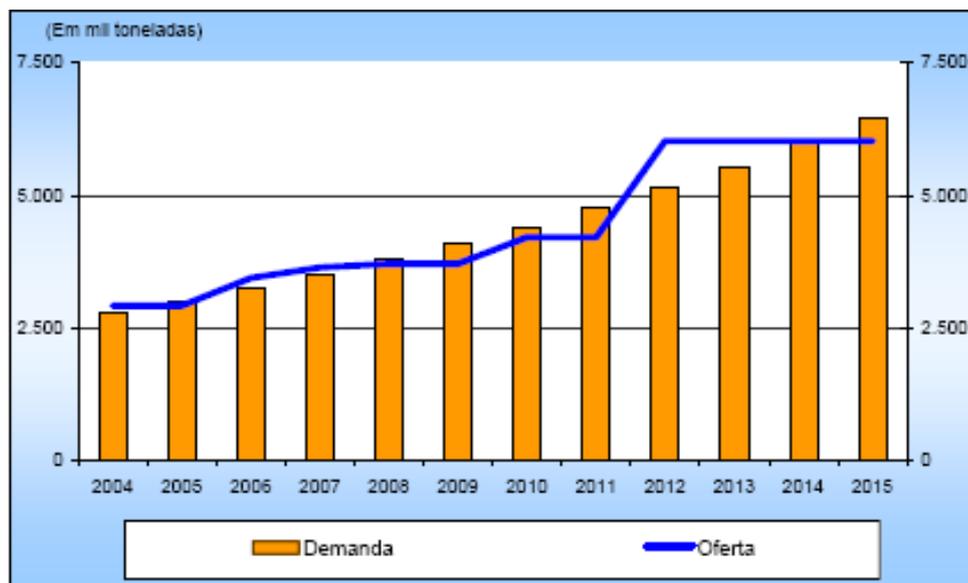


Figura 3.2 – Demanda e Oferta de Eteno no período de 2004-2015

Fonte: ABIQUIM (2006)

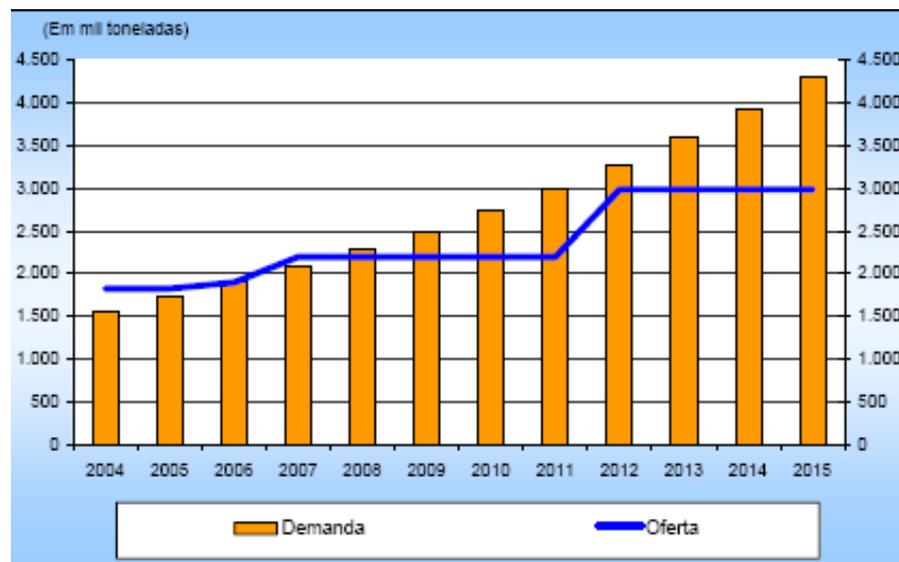


Figura 3.3 – Demanda e Oferta de Propeno no período de 2004-2015

Fonte: ABIQUIM (2006)

É importante observar que a taxa de crescimento do propeno ultrapassou a taxa do eteno mundialmente no período de 1992 – 2004, apesar da demanda total de eteno permanecer maior que a do propeno. Na Figura 3.4, pode-se verificar que a taxa de crescimento de propeno foi superior a de eteno. Apenas no Oriente Médio esta tendência não foi confirmada, mas isto pode ser explicado devido a grande disponibilidade de etano a baixíssimo custo (PLOTKIN, 2005).

Além disso, pode-se observar a previsão de incremento na demanda de eteno e propeno de 2004 a 2012 por região, demonstrando como o fenômeno continuará ocorrendo de maneira global. A partir dele, pode-se ver que na América do Norte, Europa Ocidental e na Ásia, é esperado que a relação propeno / eteno continue crescendo (PLOTKIN, 2005).

Nas Figuras 3.5 e 3.6 pode-se constatar a maior procura por petroquímicos básicos, devido à alta demanda por poliolefinas.

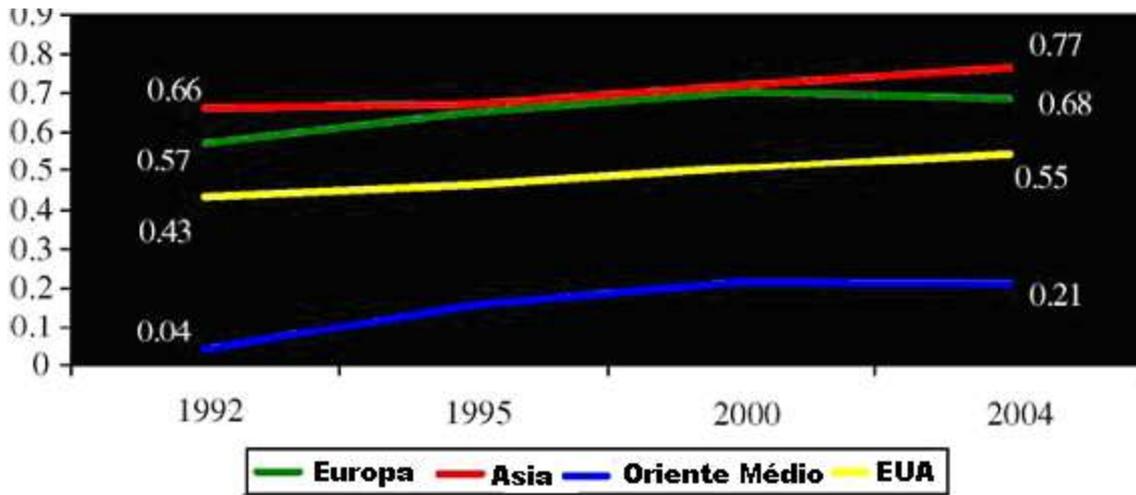


Figura 3. 4 – Fração Incremental na Demanda de propeno/eteno por região

Fonte: PLOTKIN (2005)

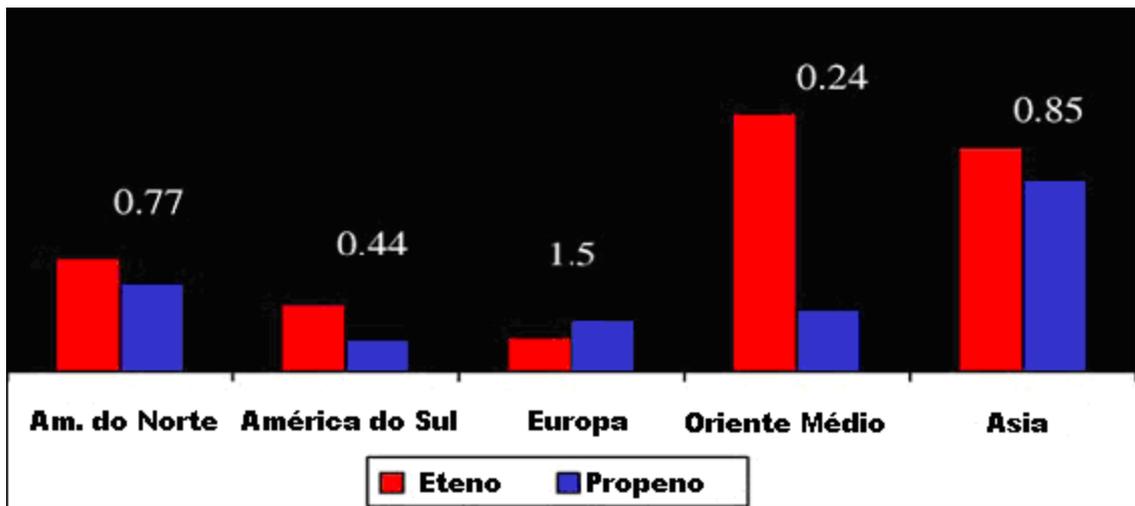


Figura 3. 5 – Fração Incremental de Demanda de propeno/eteno por região

Fonte: PLOTKIN (2005)



Figura 3. 6 – Histórico e Projeção da Demanda por Alguns Petroquímicos

Fonte: FAIRON (2005) *apud* SANTOS (2007)

Esses resultados mostram que haverá necessidade da instalação de novas unidades produtivas ou da expansão das existentes, além das capacidades adicionais já programadas a fim de atender a demanda por eteno e propeno.

Além disso, fazendo-se a suposição de que toda a expansão adicional fosse feita com base na pirólise de nafta, a quantidade total dessa matéria-prima, para atender a demanda prevista para 2010, seria da ordem de 15,8 milhões de toneladas na hipótese conservadora ou 19,4 milhões de toneladas na hipótese otimista.

Levando em conta que a oferta de nafta é da ordem de 10 milhões de toneladas anuais (sendo cerca de 3 milhões de importação), as quantidades adicionais de nafta equivalente seriam então, para 2010, de 5,8 ou 9,4 milhões de toneladas, conforme se considere a hipótese conservadora ou a otimista (ABIQUIM, 2003).

A Figura 3.7 mostra a demanda da principal matéria prima da indústria petroquímica.

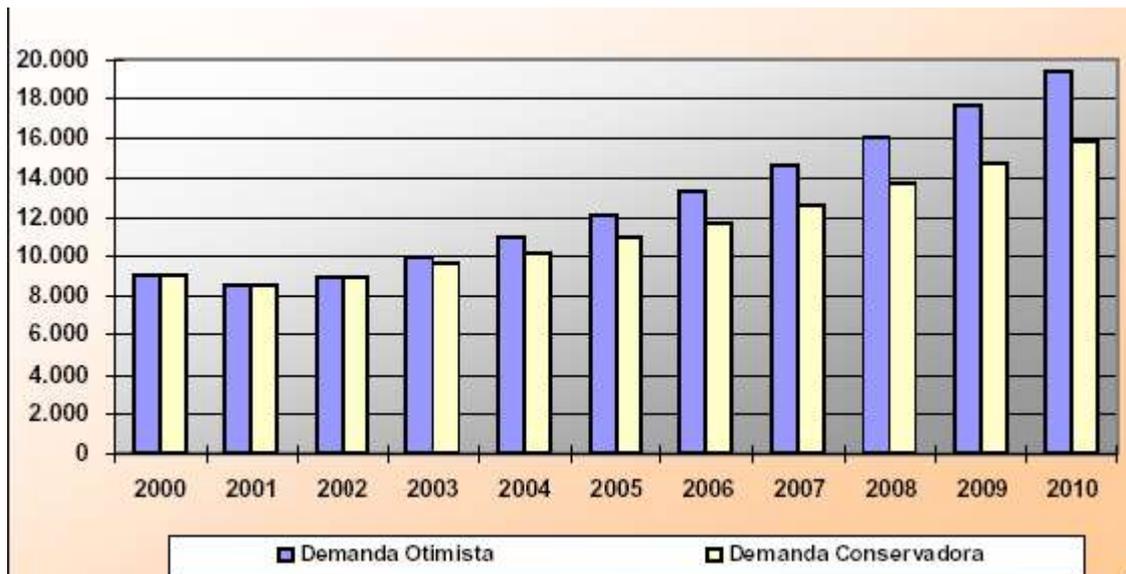


Figura 3. 7 - Demanda de nafta no período de 2000-2010.

Fonte: ABIQUIM (2003)

A partir destas informações constata-se que é imprescindível que ações sejam tomadas para atender à forte demanda por poliolefinas.

Capítulo 4

Perspectivas de Expansão e Oferta de Matérias-Primas pelas Centrais Petroquímicas

Atualmente, o setor petroquímico brasileiro distribui-se em quatro pólos: São Paulo, Bahia, Rio Grande do Sul e Rio de Janeiro. São eles: Petroquímica União – PQU, Braskem, Companhia Petroquímica do Sul – COPESUL e Rio Polímeros – RIOPOL. Os três primeiros pólos utilizam nafta petroquímica, parte produzida pela PETROBRAS (cerca de 70 %) e parte importada diretamente pelas próprias centrais, (cerca de 30 %), conforme mencionado anteriormente. A RIOPOL diferencia-se das demais centrais por utilizar como matéria-prima o etano e propano contidos no gás natural extraído pela PETROBRAS da Bacia de Campos.

A seguir, será feita uma breve caracterização de cada uma das centrais petroquímicas e suas previsões de expansões, a partir de dados gerados por estudos anteriormente feitos pela EPE (2007) e por GOMES (2007).

4. 1- Panorama Atual das Centrais Petroquímicas

4.1.1- Petroquímica União - PQU

Presente na Grande São Paulo, sua proximidade das principais refinarias do País permite que seu abastecimento de nafta seja feito por meio de dutos diretamente da REPLAN, RBPC, RECAP, e REVAP, e quando necessário, de terminais. No entanto, a PQU, que não dispõe de terminal próprio para importação de nafta, tem recebido matéria prima com especificações de baixa qualidade da PETROBRAS devido às características do petróleo nacional. Assim, o grande obstáculo para a ampliação da capacidade produtiva da PQU é a dificuldade de obtenção de matéria-prima (EPE, 2007).

A PQU é uma central independente das empresas de segunda geração presentes no Pólo Petroquímico de São Paulo, que consomem seus produtos. A falta de integração empresarial com essas empresas e a relativa dificuldade de ampliação de escala são os principais entraves à competitividade da PQU (EPE, 2007).

4.1.2 - BRASKEM

O complexo industrial da BRASKEM representa atualmente cerca de 50% da capacidade de produção nacional de petroquímicos básicos e resinas termoplásticas (EPE, 2007).

Com relação à matéria-prima, a Braskem adquire cerca de 70% da nafta que consome da PETROBRAS, e o restante é proveniente de importações, sobretudo da África e da América do Sul. Devido às limitações de oferta de nafta, a central tem tentado consumir outras matérias-primas, como o condensado, cuja disponibilidade no Brasil é pequena, podendo ser uma alternativa de matéria-prima importada para o país (EPE, 2007).

O *mix* de produtos da BRASKEM é o mais completo entre as demais centrais.

4.1.3 - Companhia Petroquímica do Sul - COPESUL

A central petroquímica processa principalmente nafta, além de condensado e GLP, para gerar produtos que alimentam as indústrias de segunda geração da cadeia petroquímica.

Uma vantagem comparativa da COPESUL em relação às demais centrais é sua flexibilidade no processamento de diferentes cargas, o que lhe permite utilizar maiores quantidades de condensado, em vez de nafta. Além disso, a proximidade do mercado argentino facilita a importação de matérias-primas da Argentina e a exportação para o MERCOSUL (EPE, 2007).

4.1.4 - Rio Polímeros - RIOPOL

A RIOPOL integra a primeira e segunda gerações petroquímicas, resultando uma maior competitividade operacional. A RIOPOL fabrica resinas a partir das frações etano e propano do gás natural proveniente da Bacia de Campos e separado em unidades de Campos e da REDUC. Essas frações são utilizadas como matéria-prima em substituição à nafta, sendo competitivas para a geração de eteno devido à sua maior eficiência de conversão. No entanto, na utilização do gás natural como matéria-prima, não há a geração de aromáticos e outros subprodutos (EPE, 2007).

4.2 - Expansões das Centrais Petroquímicas

Dois fatores têm influenciado para que os agentes petroquímicos ajam de maneira cautelosa com relação às expansões no setor:

- Incerteza com relação à disponibilidade de matéria-prima para as centrais petroquímicas;
- Decisão da construção do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ);

Como já foi mencionado anteriormente, a produção de nafta brasileira sempre foi deficitária. No Brasil, na medida em que concorre com o diesel, também deficitário e considerado como produto fundamental para o desenvolvimento do Brasil, em função de sua importância para o transporte de carga, a perspectiva é de que a importação de nafta tenda a aumentar ou a se manter, em um cenário otimista, nos níveis atuais, desestimulando assim os planos de expansão que dependam de nafta como matéria-prima.

A construção do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ) como também a previsão de construção de outros empreendimentos pela PETROBRAS tiveram grande peso na postergação de outros possíveis projetos de expansão, na medida em que provocará um aumento considerável na oferta de petroquímicos básicos.

Apesar dos fatores destacados, existe a previsão de expansão de algumas centrais petroquímicas, como será discutido a seguir.

4.2.1 - Expansão da PQU

Era prevista uma expansão em 2007 na PQU na produção de eteno de 200 000 t/ano, das quais 70 000 t/ano são provenientes de gás ou de outra carga líquida e 130 000 t/ano oriundas de gases residuais da REVAP e RECAP.

Considera-se ainda a possibilidade de utilização de gases das demais refinarias de São Paulo. Em 2010, pretende-se chegar à oferta de 1 100 000 t/ano de eteno (EPE, 2007).

4.2.2 - Expansão da Braskem

Era previsto um aumento de 70 000 t/ano por meio de desengargalamentos e melhorias para 2007. Para os demais petroquímicos básicos não há previsão de aumento de capacidade (EPE, 2007).

4.2.3 - Expansão da Copesul

A central tinha um aumento de 100 000 t/ano em sua oferta de butadieno previsto para 2007. (EPE, 2007).

4.2.4 - Expansão da Riopol

Assim como a BRASKEM, a central terá um aumento de 100 000 t/ano em sua oferta de eteno, previsto para 2010 (EPE, 2007).

4. 2.5 - Outros Projetos

A BRASKEM anunciou em 17 de abril de 2006, a assinatura de um acordo em parceria com a Pequiven para a implantação na Venezuela, de um Complexo Petroquímico para a produção de mais de 1,2 milhões de toneladas de eteno, a partir de gás natural (EPE, 2007).

Além desta iniciativa, a Braskem e a Pequiven prosseguem com o projeto para a instalação de uma nova planta de Polipropileno na Venezuela, no Complexo de “El Tablazo”, com capacidade de 400 000 t/ano (EPE, 2007).

Existe também o plano de criação de um pólo gás químico na Bolívia a partir do gás natural, numa parceria entre a PETROBRAS e a BRASKEM, mas os estudos estão temporariamente suspensos em virtude dos acontecimentos que vêm ocorrendo neste país (EPE, 2007).

4.3 - Expansão Consolidada da Petroquímica nas Centrais.

A partir destes dados, foi possível construir a Tabela 4.1 que estabelece a projeção da capacidade da produção dos petroquímicos produzidos pelas centrais petroquímicas discutidas anteriormente: PQU, BRASKEM, COPESUL e RIOPOL.

**Tabela 4.1 - Projeção das Capacidades de Produção de Petroquímicos (t/ano)
2008/2016**

	BRASKEM		COPE SUL		PQU		RIOPOL	
	2008 (t/ano)	2016 (t/ano)	2008 (t/ano)	2016 (t/ano)	2008 (t/ano)	2016 (t/ano)	2008 (t/ano)	2016 (t/ano)
Eteno	1.350.000	1.350.000	1.135.000	1.135.000	700.000	1.100.000	520.000	620.000
Propeno	537.000	537.000	581.000	581.000	250.000	250.000	75.000	75.000
Butadieno	175.000	175.000	205.000	205.000	80.000	80.000	-	-
Benzeno	537.000	537.000	581.000	581.000	250.000	250.000	-	-

Fonte: Elaboração Própria com base em EPE (2007)

4.4 - Alternativas de Insumos

A petroquímica brasileira utiliza como principais matérias-primas as cargas líquidas, como nafta e condensado. A capacidade instalada em eteno em 2005 era de 2 915 000 toneladas/ano, sendo 100% provenientes de cargas líquidas, majoritariamente nafta. A capacidade produtiva de nafta leva a importação de matérias-primas para o atendimento da capacidade instalada. Em 2005, estimou-se a importação de 3 219 000 toneladas de matéria-prima, representando, aproximadamente 33,5% da capacidade instalada de eteno.

Assim, serão analisadas a seguir algumas alternativas de suprimento em termos de nafta, gás natural, gases de refinaria e de condensados (ABIQUIM, 2006).

4.4.1. Nafta

A demanda de nafta é da ordem de 10 milhões de toneladas anuais, sendo cerca de 7 milhões supridos pela Petrobras, e o restante atendido através de importações.

As refinarias nacionais, por sua capacidade instalada de cerca de 1 800 000 barris por dia, teoricamente deveriam ser suficientes para atender toda a demanda interna de nafta. Entretanto, isso não ocorre por várias razões, entre as quais o uso crescente de crus pesados, de baixo rendimento em nafta (Tabela 4.2), e o direcionamento de uma parcela importante da produção de nafta para o “pool” de gasolina. De fato, a nafta é um constituinte normal das gasolinas produzidas nas refinarias, sendo sua quantidade limitada devido à baixa octanagem que ela apresenta e

a alta pressão de vapor Reid. Acontece que, no Brasil, a presença de álcool etílico na gasolina (com sua elevada octanagem) permite a adição de maiores teores de nafta do que os usuais em outros países (ABIQUIM, 2003).

Tabela 4. 2 - Rendimentos de nafta em diversos tipos de petróleo

Rendimentos de Nafta (%)			
Petróleo	Nacional	Importado	Condensados
Nafta (% v/v)	9,5	23,7	50,0

Fonte: ABIQUIM (2006)

O perfil de petróleo processado pelas refinarias nacionais tem sido bastante alterado nas últimas décadas. Em 2008, 89,7% do petróleo processado era de origem nacional e, o restante, de petróleos leves e condensados importados.

Desse modo, o suprimento adicional de nafta está intimamente relacionado à utilização de crus mais leves (ou condensados) e à expansão de capacidade de conversão de refino no país (ABIQUIM, 2003).

4.4.2. Condensados

O grande crescimento da demanda por petroquímicos básicos ocorrido no mundo pressionou consideravelmente os estoques de matérias-primas e seus respectivos preços. Conseqüentemente, condensados de gás natural e outras matérias-primas líquidas mais pesadas, a exemplo de naftas, gasóleos e condensados, foram significativamente requisitadas

Assim, é esperado um incremento substancial no uso de gasóleos e condensados, que, até então, não estavam sendo processados largamente como carga das plantas de pirólise. O condensado, então, passa a ser uma opção real para aqueles que têm flexibilidade operacional de carga (ABIQUIM, 2003).

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

Nota-se que os condensados já são processados, no Brasil, seja como carga das refinarias ou diretamente pelas próprias Centrais, em menor escala (ABIQUIM, 2006).

Conclui-se que há um aumento na disponibilidade de condensado no mercado mundial, principalmente devido aos novos campos de exploração, mas este aumento pode vir a ser convertido em nafta e diesel, com a tendência de construção de novas *splitters*. Além disso, há previsão de produção de condensados mais pesados e com contaminantes, que não se adaptam a atual tecnologia da indústria petroquímica brasileira (ABIQUIM, 2006).

4.4.3. Gás de Refinaria

Outra matéria-prima possível de ser utilizada na produção de eteno é o gás de refinaria oriundo do processo de “craqueamento catalítico” da unidade FCC. Esta matéria-prima pode ser normalmente usada como carga complementar em plantas de eteno devido à concentração expressiva de eteno e etano nela encontrada.

Estudo elaborado pela ABIQUIM mostra que em 2000 existiam 13 diferentes “sites” nos EUA, que processavam “C2 off gases” de FCC para recuperação e produção de eteno e etano. Praticamente todas as plantas utilizavam complexos de “cracking” para recuperar e purificar eteno e encaminhar o etano para craqueamento em fornos de reciclo. Estes “sites” somados tinham capacidade para produzir 1,7 milhão de toneladas de eteno por ano.

Um aspecto a considerar no processamento de gases de refinaria, que tem impacto econômico na viabilização da comercialização e processamento dos “C2 off gases” para a produção de eteno, diz respeito à possibilidade de valorização, pela refinaria, em condições economicamente viáveis, dos componentes “não C2” (como propeno, propano, butano, pentano e hidrogênio) via recuperação e venda.

O projeto de processamento do gás de refinaria deve incluir uma Unidade de Tratamento de Gás para remoção dos contaminantes típicos dessa matéria-prima (COS, metais, gases ácidos, NOx e amônia) e separação do corte C2 (etano e eteno) que será alimentado na planta de olefinas da Central. Uma vez que o processamento de gás gera quantidades pequenas de produtos pesados, não serão necessárias modificações nas outras unidades existentes de uma Central (ABIQUIM, 2006).

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

em sistemas de dutos e nos tratamentos dos contaminantes, limitam, via de regra, a distância entre a refinaria e a planta processadora do “C2 off gas” (ABIQUIM, 2006).

Em decorrência, esta matéria-prima embora, por sua concentração expressiva de eteno e etano contidos, seja uma alternativa para a produção de eteno, tem seu potencial de uso limitado, restringindo-se, normalmente, à sua utilização como carga complementar ou em projetos de desgargalamentos de plantas processadoras situadas próximas às refinarias.

Esta situação aplica-se igualmente para o caso brasileiro. Assim, à exceção da situação peculiar do Estado de São Paulo, no qual se localizam relativamente próximas à central petroquímica, para as maiores refinarias da PETROBRAS, potencializando a oferta de “C2 off gases”, não se vislumbra um potencial interessante de produção de eteno a partir dos gases das demais refinarias, que são menores e que se encontram dispersas geograficamente.

Adicionalmente a esta dificuldade, deve-se ressaltar que os gases dessas refinarias são, usualmente, utilizados internamente nas refinarias como insumo energético “limpo”.

Face às crescentes restrições ambientais e à utilização de óleos combustíveis para queima em algumas refinarias, a reposição dos gases de refinarias destinados ao uso como matéria-prima petroquímica deveria dar-se pela sua substituição por gás natural, o que, dado o cenário atualmente vislumbrado para o gás natural, não se configura uma possibilidade 100% segura de ser viabilizada (ABIQUIM, 2006).

4.4.4. Gás Natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos, na sua maior parte gasosos, cujo principal componente é o metano. Os outros componentes são o etano (fonte de produção de olefinas), propano, butano e uma fração líquida leve, denominada gasolina natural. O gás natural é encontrado de forma isolada ou, mais freqüentemente, associado ao petróleo. Nesse caso, uma parte do gás é reinjetado nos poços para aumentar a percentagem de recuperação de óleo cru.

O gás restante, após a reinjeção, pode ser destinado à comercialização quando há mercado e infra-estrutura de transporte ou, simplesmente, queimado. O gás destinado à comercialização é alimentado nas UPGN's (unidades de processamento de gás natural), onde é separado em duas frações: a) uma gasosa, denominada gás seco, constituída

principalmente de metano; e, b) uma fração líquida denominada LGN (líquido de gás natural), que pode ser posteriormente fracionada em etano, GLP (mistura de propano e butano) e condensado de gás natural, também chamado de gasolina natural (ABIQUIM, 2003).

O gás natural e suas frações podem ser utilizados como combustível ou como matéria-prima petroquímica. Nesse último caso, o gás seco é usado principalmente na produção de amônia e metanol e as outras frações (etano, GLP e gasolina natural) são usadas na produção de olefinas, particularmente eteno.

Em qualquer caso, o uso de gás natural como matéria-prima petroquímica pressupõe a existência de reservas provadas, de instalações de processamento (UPGN's) e de infra-estrutura de transporte (ABIQUIM, 2003).

Através do PLANGÁS, integrante do Plano de Aceleração do Crescimento do Governo, prevê-se um grande acréscimo na oferta de gás natural no país, gerando aumento da oferta de condensados e viabiliza novos projetos.

Capítulo 5

Projetos de Inserção de Novas Unidades de Processamento nas Refinarias Nacionais

Além das quatro centrais petroquímicas, a PETROBRAS também oferece produtos básicos produzidos diretamente de suas refinarias. Sua produção atual é de 455 000 t/ano de propeno e 30 000 t/ ano de benzeno.

Considerando projetos de expansão, a PETROBRAS está investindo em unidades de separação de propeno, para produzir propeno grau polímero a partir de GLP, tendo quatro refinarias que passarão a produzir este insumo: REPLAN, REVAP, REPAR e REGAP. Assim, a oferta de propeno passará a 1 120 000 t/ano a partir de 2009 (EPE, 2007).

Pressionado pelo crescimento da demanda de óleo diesel e por exigências cada vez mais intensas na Europa e EUA, mercados naturais para seus excedentes, o setor brasileiro de refino é obrigado a investir em unidades de processo de fundo de barril e noutras que melhorem a qualidade de derivados (EPE, 2007).

Foi observado que, na grande maioria das refinarias existentes, os investimentos terão foco em unidades de coqueamento retardado e em hidrotreamento de correntes de instáveis, visando aumentar a produção de óleo diesel e adequar sua qualidade ao estabelecido pelo CONAMA. As gasolinas de exportação também precisam atender às especificações de teor de enxofre, de forma que serão necessárias unidades de hidrotreamento de gasolina com pré-fracionamento, a fim de hidrogenar apenas a fração mais pesada cujos compostos de enxofre presente só serão removidos por condições mais severas, gerando parafinas.

Em resumo, a partir de estudo da EPE (2007), os principais balizadores considerados para a expansão do refino até 2012 foram:

- Necessidade de processamento do óleo pesado nacional;
- Crescimento pouco acentuado na demanda por derivados pesados (óleo combustível);
- Aumento na demanda por derivados médios e leves (diesel e QAV, gasolina e GLP);

- Melhoria na qualidade dos produtos (redução dos teores de enxofre, por razões ambientais).

A médio e longo prazos, a partir de estudo da EPE (2007), observam-se como tendências entre 2013 e 2016:

- Uso exclusivo de petróleo nacional nas refinarias brasileiras;
- Excedente cada vez maior de petróleo nacional em relação à capacidade de refino ora instalada;
- Aumento do consumo nacional de derivados com maior ênfase para óleo diesel;
- Esgotamento, com os projetos implantados até 2012, das possibilidades de aumento de capacidades das instalações existentes;
- Crescente capacidade de refino cativo no exterior para o petróleo nacional;
- Possibilidade de construção de outra(s) refinaria(s) para processamento do excedente de petróleo nacional, visando a exportação de derivados.

Foram solicitados e obtidos com a PETROBRAS dados referentes às suas expansões e implantações de capacidade de conversão e tratamento até 2012, a partir dos quais, a EPE pode traçar quais os objetivos da empresa para os próximos anos.

Na Tabela 5.1, seguem as unidades de processamento que constituem o parque de refino, que foram consideradas no presente estudo. Na Tabela 5.2, estão identificados os principais projetos previstos pela PETROBRAS para as refinarias existentes.

O parque de refino brasileiro em 2006 possuía capacidade instalada de processamento de petróleo da ordem de 2 milhões de barris por dia, em termos de capacidade de destilação atmosférica.

Observa-se que a capacidade de conversão está concentrada nas unidades de craqueamento catalítico (UFCC), as quais respondem por cerca de 30% de capacidade nominal em relação ao petróleo. Deste total, também em relação à carga de petróleo, apenas 6% é de URFCC, as unidades de craqueamento de resíduos atmosféricos.

As unidades de conversão profunda têm representatividade apenas nas unidades de coqueamento retardado de petróleo (UCR), mesmo assim contando com menos de 5% de capacidade em relação ao petróleo.

Com este parque, de complexidade no esquema de refino em processo de desenvolvimento, ainda verifica-se grande produção de óleos combustíveis, mostrando

necessidade de intervenção profunda no *hardware* por meio da inserção de unidades de conversão de fundo de barril e de ajuste de qualidade para as correntes de instáveis. (EPE, 2007).

Tabela 5.1 - Unidades de Processamento do Parque de Refino Brasileiro

Unidades	Processos
CT-DA	Capacidade Total – Destilação Atmosférica
DV	Destilação a Vácuo
FCC	Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado
RFCC	Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado de Resíduos
RC	Reforma Catalítica
HCC D	Hidrocraqueamento para Diesel
HCC L	Hidrocraqueamento para Leves
HDT D	Hidrotratamento de Diesel
CR	Coqueamento Retardado
MTBE	Obtenção de Metil-Terc-Butil Éter
DSF	Desasfaltação a Propano
HDT L	Hidrotratamento de Lubrificantes Naftênicos
HDT Q	Hidrotratamento de Querosene
HDT N	Hidrotratamento de Nafta
HDT I	Hidrotratamento de Correntes Instáveis
LUB	Lubrificantes Básicos
HDS G	Hidrodessulfurização de Gasolina
HDS D	Hidrodessulfurização de Diesel
ALQ	Alcoilação
HCC Lub	Hidrocraqueamento para Produção de Lubrificantes

Fonte: EPE (2007).

Tabela 5.2 – Principais Projetos Previstos pela PETROBRAS

Refinaria	Unidade	Capacidade (m³/d)	Partida
REDUC	<i>Revamp</i> FCC	1.200	2008
	Coqueamento	5.000	2007
	HDT (nafta)	2.000	2009
	HDS (gasolina)	5.000	2009
	HDT (instáveis)	5.000	2011
	HCC	5.000	2013
REGAP	<i>Revamp</i> FCC	1.000	2011
	Coqueamento	3.200	2012
	HDT (instáveis)	4.500	2011
	Reforma Catalítica	1.000	2011
	HDT (nafta)	3.000	2009
	HDS (gasolina)	4.000	2009
REFAP	HDS (gasolina)	5.000	2009
	HDT (instáveis)	6.000	2010
RLAM	<i>Revamp</i> Destilação	2.000	2012
	HDS (gasolina)	8.000	2009
	Coqueamento	4.000	2012
	HDT (nafta)	2.500	2012
	HDT (instáveis)	8.500	2010
	HDT (instáveis)	7.000	2015
	Reforma Catalítica	2.000	2014
REPAR	<i>Revamp</i> da U-2000	5.000	2008
	HDT (instáveis)	6.000	2009
	Coqueamento	5.000	2009
	HDT (nafta)	3.000	2009
	HDS (gasolina)	5.000	2009
	Reforma Catalítica	1.000	2009
REVAP	Coqueamento	5.000	2009
	HDT (instáveis)	6.000	2009
	HDT (instáveis)	6.000	2014
	HDT (nafta)	3.000	2009
	HDS (gasolina)	7.000	2009
	Reforma Catalítica	1.500	2009
REPLAN	<i>Revamp</i> da U-200	5.000	2008
	Coqueamento	5.000	2011
	HDT (instáveis)	10.000	2011
	HDS (gasolina)	8.000	2009
	Reforma Catalítica	2.500	2009
RBPC	HDS (gasolina)	5.000	2008
	<i>Revamp</i> Reforma Catalítica	550	2008
	Coqueamento	2.700	2011
	HDT (nafta)	2.200	2008
RECAP	HDS (gasolina)	2.000	2010
	HDS (diesel)	4.000	2010
LUBNOR	Ampliação Destilação	1.000	2009

Fonte: EPE (2007).

A Tabela 5.3 mostra as unidades instaladas no parque nacional de refino no ano de 2006.

Conforme a tabela 5.3, unidades de hidrodessulfurização de gasolina e diesel estão sendo planejadas, projetadas ou construídas no horizonte entre 2007 / 2011. Estas unidades permitem adequar a qualidade de correntes da refinaria para atendimento de características mais restritivas quanto a teor de enxofre.

Para conversão de escuros, utilizam-se unidades de coqueamento retardado seguidas de uma unidade de hidrotreatamento de instáveis, permitindo incorporar correntes obtidas por craqueamento térmico e catalítico ao *pool* de diesel.

A Tabela 5.4 apresenta o quadro com as unidades instaladas no parque nacional de refino referente ao ano de 2007.

Para melhorar e diversificar a qualidade do *pool* de gasolina era prevista a construção de quatro novas unidades de reforma catalítica nas refinarias REVAP, REGAP, REPLAN e REPAR, bem como era previsto uma *revamp* da unidade existente na RPBC. O acréscimo de capacidade neste processo é de 6 550 m³/d, de acordo com a tabela 5.4

A análise da tabela 5.4 mostra que a capacidade das unidades de coque aumenta quase duas vezes e meia (2,5) em relação a 2006, passando para 38 300 m³/d. Além da UCR instalada na REDUC com capacidade para 5 000 m³/d, era previsto adições de 17 700 m³/d, por meio de ampliações e construções nas RPBC, REVAP, REPLAN e REPAR.

Ainda na tabela 5.4, acompanhando as UCRs, dada a necessidade de corrigir e adequar a qualidade de correntes instáveis oriundas de processos de craqueamento térmico, são instalados mais 46 000 m³/d de HDT de instáveis, dotando todas as refinarias de grande porte de capacidade para produzir diesel de alta qualidade (baixo teor de enxofre, alto número de cetano, excelente parafinicidade, alta estabilidade, boa faixa de destilação e densidade).

Sendo mandatório produzir combustíveis de alta qualidade, era previsto a incorporação de HDS's de Gasolina em todas as refinarias de grande porte, com capacidade total de 49 000 m³/d.

Suplementou-se a capacidade de produzir diesel de boa qualidade para atendimento ao mercado nacional (*ex-regiões metropolitanas*) com mais 4 000 m³/d em capacidade de HDS de diesel (EPE, 2007).

Tabela 5.3 – Capacidade Nominal Instalada em 2006 (m³/ dia)

Refinaria	CT-DA	DV	FCC	RFCC	RC	HCCD	HCCL	HDTD	CR	MTBE	DSF	HDTL	HDTQ	HDTN	HDTI	LUB	HDSG	HDS D	ALQ
REDUC	43.700	17.836	7.800	0	1.900	0	0	0	0	168	0	0	4.000	0	0	2.180	0	5.500	0
RPBC	27.000	12.370	9.000	0	1.750	0	0	0	4.900	0	0	0	0	0	6.000	0	0	0	1.000
RECAP	8.500	0	0	3.000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
REVAP	40.000	19.201	11.800	0	0	0	0	0	0	0	6.800	0	4.000	3.200	0	0	0	6.500	0
REFAP	30.000	5.274	3.000	7.000	0	0	0	0	2.000	0	0	0	0	0	4.000	0	0	0	0
REGAP	24.000	12.274	6.400	0	0	0	0	0	3.500	0	0	0	1.800	1.800	0	0	0	3.500	0
REPLAN	58.000	24.645	15.000	0	0	0	0	0	5.200	264	0	0	0	0	5.000	0	0	0	0
RLAM	52.800	20.042	16.000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	830	0	0	0
REMAN	7.300	1.055	500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
LUBINOR	1.000	959	0	0	0	0	0	0	0	0	0	170	0	0	0	170	0	0	0
REPAR	30.000	14.129	8.500	0	0	0	0	0	0	340	5.300	0	0	0	0	0	0	5.000	0
Ipiranga	2.700	795	540	0	0	0	0	0	0	400	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Manguinhos	2.200	0	0	0	475	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TOTAIS	327.200	128.580	78.540	10.000	4.125	0	0	0	15.600	1.172	12.100	170	9.800	5.000	15.000	3.180	0	20.500	1.000

FONTE: EPE (2007)

Tabela 5.4 – Capacidade Nominal Instalada em 2007 (m³/ dia)

Refinaria	CT-DA	DV	FCC	RFCC	RC	HCC D	HCC L	HDT D	CR	MTBE	DSF	HDT L	HDT Q	HDT N	HDT I	LUB	HDS G	HDS D	ALQ
REDUC	43.700	17.836	7.800	0	1.900	0	0	0	5.000	168	0	0	4.000	0	0	2.180	0	5.500	0
RPBC	27.000	12.370	9.000	0	1.750	0	0	0	4.900	0	0	0	0	0	6.000	0	0	0	1.000
RECAP	8.500	0	0	3.000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
REVAP	40.000	19.201	11.800	0	0	0	0	0	0	6.800	0	4.000	3.200	0	0	0	0	6.500	0
REFAP	30.000	5.274	3.000	7.000	0	0	0	0	2.000	0	0	0	0	0	4.000	0	0	0	0
REGAP	24.000	12.274	6.400	0	0	0	0	0	3.500	0	0	0	1.800	1.800	0	0	0	3.500	0
REPLAN	58.000	24.645	15.000	0	0	0	0	0	5.200	264	0	0	0	0	5.000	0	0	0	0
RLAM	52.800	20.042	16.000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	830	0	0	0
REMAN	7.300	1.055	500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
LUBNOR	1.000	959	0	0	0	0	0	0	0	0	0	170	0	0	0	170	0	0	0
REPAR	30.000	14.129	8.500	0	0	0	0	0	0	340	5.300	0	0	0	0	0	0	5.000	0
Ipiranga	2.700	795	540	0	0	0	0	0	0	400	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mangueiros	2.200	0	0	0	475	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TOTAIS	327.200	128.580	78.540	10.000	4.125	0	0	0	20.600	1.172	12.100	170	9.800	5.000	15.000	3.180	0	20.500	1.000

FONTE: EPE (2007)

A Tabela 5.5 mostra como ficará o parque nacional de refino em 2011, após as ampliações e modificações previstas nas refinarias existentes. As cores utilizadas na tabela indicam o ano de início de operação de cada nova unidade.

Em 2012, prevê-se a consolidação da a modernização da RLAM, com ganho de capacidade na unidade de destilação atmosférica U-32 de 2 000 m³/d, uma unidade de coqueamento retardado com capacidade de 4 000 m³/d e um HDT de nafta de coque de 2 500 m³/d.

Em 2013, há previsão de construção de um HCC de Lubrificantes para a REDUC (HCC Lub). Esta unidade, que terá capacidade para processar 5 000 m³/d de carga, flexibilizará o esquema de produção nacional de lubrificantes, passando a PETROBRAS a não depender mais de cargas leves importadas para tal. Além disso, esta unidade seria a primeira instalação deste processo no parque de refino nacional.

Aproveitando a característica naftênica das naftas de destilação direta oriundas de petróleo da Bacia de Campos, em 2014 entraria em operação a última unidade de reforma catalítica, a ser instalada com capacidade para 2 000 m³/d na RLAM (EPE, 2007).

Também neste ano, para complementar a produção de diesel de alta qualidade e eliminar a destinação de correntes nobres para óleo combustível, espera-se que entre em operação um HDT de Instáveis na REVAP, com capacidade de 6 000 m³/d.

Finalmente, em 2015, pelas mesmas razões, prevê-se início de operação de um HDT de Instáveis na RLAM com capacidade de 7 000 m³/d (EPE, 2007).

A Tabela 5.6 mostra a possível configuração das refinarias existentes em 2015, após as adaptações descritas.

A Tabela 5.7 mostra a evolução esperada até 2016 do parque nacional de refino, em termos de capacidade total instalada, em função das expansões previstas pelos refinadores.

Assim, observa-se que as modificações previstas para o parque de refino atual não deverão alterar o cenário brasileiro de oferta de olefinas.

Tabela 5.5 – Capacidade Nominal Instalada em 2011 (m³/ dia)

Refinaria	CT-DA	DV	FCC	RFCC	RC	HCCD	HCCL	HDTD	CR	MTBE	DSF	HDTL	HDTQ	HDTN	HDTI	LUB	HDS G	HDS D	ALQ
REDUC	43.700	17.836	9.000	0	1.900	0	0	0	5.000	168	0	0	4.000	2.000	5.000	2.180	5.000	5.500	0
RPBC	27.000	12.370	9.000	0	2.300	0	0	0	7.600	0	0	0	0	2.200	6.000	0	5.000	0	1.000
RECAP	8.500	0	0	3.000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.000	4.000	0
REVAP	40.000	19.201	11.800	0	1.500	0	0	0	5.000	0	6.800	0	4.000	6.200	6.000	0	7.000	6.500	0
REFAP	30.000	5.274	3.000	7.000	0	0	0	0	2.000	0	0	0	0	0	10.000	0	5.000	0	0
REGAP	24.000	12.274	7.400	0	1.000	0	0	0	3.500	0	0	0	1.800	4.800	4.500	0	4.000	3.500	0
REPLAN	63.000	27.195	15.000	0	2.500	0	0	0	10.200	264	0	0	0	0	15.000	0	8.000	0	0
RLAM	52.800	20.042	16.000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8.500	830	8.000	0	0
REMAN	7.300	1.055	500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
LUBNOR	2.000	959	0	0	0	0	0	0	0	0	0	340	0	0	0	170	0	0	0
REPAR	35.000	16.679	8.500	0	1.000	0	0	0	5.000	340	5.300	0	0	3.000	6.000	0	5.000	5.000	0
Ipiranga	2.700	795	540	0	0	0	0	0	0	400	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Manguinhos	2.200	0	0	0	475	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TOTAIS	338.200	133.680	80.740	10.000	10.675	0	0	0	38.300	1.172	12.100	340	9.800	18.200	61.000	3.180	49.000	24.500	1.000

Fonte: Petrobras.
Legenda (anos):



FONTE: EPE (2007)

Tabela 5.6 – Capacidade Nominal Instalada para 2015 (m³/ dia)

Refinaria	CT-DA	DV	FCC	RFCC	RC	HCCD	HCC L	HDT D	CR	MTBE	DSF	HDT L	HDT Q	HDT N	HDT I	LUB	HDS G	HDS D	ALQ
REDUC	43.700	17.836	9.000	0	1.900	0	5.000	0	5.000	168	0	0	4.000	2.000	5.000	2.180	5.000	5.500	0
RPBC	27.000	12.370	9.000	0	2.300	0	0	0	7.600	0	0	0	0	2.200	6.000	0	5.000	0	1.000
RECAP	8.500	0	0	3.000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.000	4.000	0
REVAP	40.000	19.201	11.800	0	1.500	0	0	0	5.000	0	6.800	0	4.000	6.200	12.000	0	7.000	6.500	0
REFAP	30.000	23.774	8.000	7.000	0	0	0	0	2.000	0	0	0	0	0	10.000	0	5.000	0	0
REGAP	24.000	12.274	7.400	0	1.000	0	0	0	6.700	0	0	0	1.800	4.800	4.500	0	4.000	3.500	0
REPLAN	63.000	27.195	15.000	0	2.500	0	0	0	10.200	264	0	0	0	0	15.000	0	8.000	0	0
RLAM	54.800	20.042	16.000	0	2.000	0	0	0	4.000	0	0	0	0	2.500	15.500	830	8.000	0	0
REMAN	7.300	1.055	500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
LUBNOIR	2.000	959	0	0	0	0	0	0	0	0	0	340	0	0	0	170	0	0	0
REPAR	35.000	16.679	8.500	0	1.000	0	0	0	5.000	340	5.300	0	0	3.000	6.000	0	5.000	5.000	0
Ipiranga	2.700	795	540	0	0	0	0	0	0	400	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Manguinhos	2.200	0	0	0	475	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TOTAIS	340.200	152.180	85.740	10.000	12.675	0	5.000	0	45.500	1.172	12.100	340	9.800	20.700	74.000	3.190	49.000	24.500	1.000

Legenda (anos):



FONTE: EPE (2007)

Tabela 5.7 – Expansões e Adições de Capacidade (m³/ dia)

EXPANSÃO DO PARQUE DE REFINO: CAPACIDADES TOTAIS ANUAIS E ADIÇÃO DE CAPACIDADES POR PROCESSO												
	ADICÃO	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
DESTILAÇÃO ATM	13.000	327.200	327.200	337.200	338.200	338.200	338.200	340.200	340.200	340.200	340.200	340.200
DESTILAÇÃO VÁCUO	5.100	128.580	128.580	133.680	133.680	133.680	133.680	133.680	133.680	133.680	133.680	133.680
REFORMA CATALÍTICA	8.550	4.125	4.125	4.675	9.675	9.675	10.675	10.675	10.675	12.675	12.675	12.675
ALCOILAÇÃO	0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
MTBE	0	1.172	1.172	1.172	1.172	1.172	1.172	1.172	1.172	1.172	1.172	1.172
HCC - Lubes	5.000	0	0	0	0	0	0	0	5.000	5.000	5.000	5.000
HCC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FCC-RAT	0	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000
FOC	2.200	78.540	78.540	79.740	79.740	79.740	80.740	80.740	80.740	80.740	80.740	80.740
COQUEAMENTO	29.900	15.600	20.600	20.600	30.600	30.600	38.300	45.500	45.500	45.500	45.500	45.500
DESASFALTAÇÃO C3	0	12.100	12.100	12.100	12.100	12.100	12.100	12.100	12.100	12.100	12.100	12.100
HDS GASOLINA	49.000	0	0	5.000	47.000	49.000	49.000	49.000	49.000	49.000	49.000	49.000
HDS DIESEL	4.000	20.500	20.500	20.500	20.500	24.500	24.500	24.500	24.500	24.500	24.500	24.500
HDT INSTÁVEIS	59.000	15.000	15.000	15.000	27.000	41.500	61.000	61.000	61.000	67.000	74.000	74.000
H-BIODIESEL	6.700	700	700	1.160	2.700	4.150	6.100	6.100	6.100	6.700	7.400	7.400

FONTE: EPE (2007)

Capítulo 6

A Construção do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ)

6.1 – O COMPERJ

Face ao que foi exposto nos itens anteriores, as modificações em unidades de processamento das refinarias e as expansões nas centrais petroquímicas devem não atender o aumento da demanda por petroquímicos básicos. O Complexo Petroquímico mostra-se uma alternativa adequada para atender o mercado nacional, e, além disso, em virtude dos aspectos que serão tratados a seguir, proporcionam vantagens à indústria brasileira.

A refinaria petroquímica deste complexo, também chamada de Unidade Petroquímica Integrada (UPI) ou Unidade Petroquímica Básica (UPB), produzirá insumos petroquímicos e derivados de petróleo a partir de óleos pesados oriundos da Bacia de Campos. O projeto, orçado em US\$ 8,5 milhões, será construído na central de um novo pólo petroquímico, em Itaboraí, no Rio de Janeiro. O COMPERJ irá produzir, a partir de 150 mil bpd, cerca de 1,3 milhões ton/ ano de eteno, 900 mil ton/ ano de propeno, além de diesel e coque, conforme a Figura 6.2 (PETROBRAS, 2007).

Observam-se aspectos estratégicos do empreendimento, que trarão diversos benefícios, tais como o uso de Marlim como matéria-prima, a integração do complexo petroquímico, o aumento da competitividade da indústria, a vantagem competitiva em logística de matéria-prima e produtos, a agregação de valor à cadeia produtiva e a melhoria da balança comercial na cadeia de petróleo, derivados e petroquímicos (PETROBRAS, 2007).

A Figura 6.1 fornece o esquema básico de refino do COMPERJ, cujas unidades de processamento serão discutidas posteriormente.

A refinaria petroquímica, diferentemente de uma refinaria tradicional (voltada primordialmente para a produção de combustíveis), tem como foco a produção direta de petroquímicos básicos, somando as atividades da 1ª geração petroquímica ao refino. Assim, ao invés de comercializar nafta para as centrais petroquímicas, esta refinaria deve ser capaz de vender petroquímicos básicos para a segunda geração da cadeia

produtiva petroquímica. Entretanto, a refinaria petroquímica também produz outros tipos de derivados, visto que o refino de petróleo fornece uma grande gama de produtos (SANTOS, 2006). É devido a esta flexibilidade que a refinaria petroquímica apresenta-se como promissora alternativa de equacionamento do mercado brasileiro de petroquímicos.

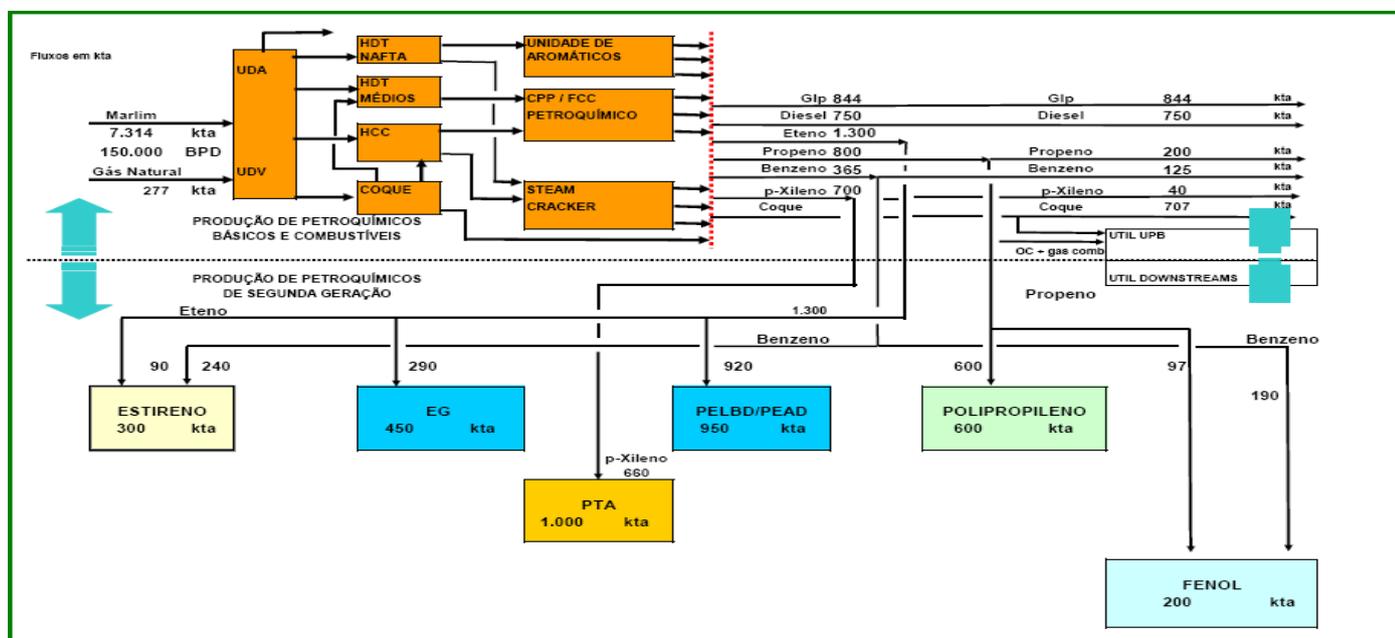


Figura 6.1 – Esquema Básico de Operação do COMPERJ

Fonte: PAIS (2005) *apud* SANTOS (2006)

Tabela 6.1 - Produção de Petroquímicos Básicos e Combustíveis

UPB – 1ª Geração	
Produtos	Kta
Diesel	535
Nafta Pesada	284
Coque	700
Etano	1.300
Propeno	900
Benzeno	360
Butadieno	157
P-xileno	700

Fonte: PETROBRAS (2007)

Além de ser provavelmente a primeira refinaria brasileira a integrar o HCC ao seu esquema de refino, o COMPERJ deverá contar com Unidades de Hidrotratamento para cada tipo de fração (nafta e médios), devido à presença de contaminantes, principalmente compostos de enxofre. O complexo terá unidades de destilação atmosférica e a vácuo, sendo a última de extrema importância no processamento de petróleos pesados, como o Marlim. As olefinas serão produzidas pelo processo tradicional de pirólise, que processará cargas mais leves e maximizará a produção de eteno. O FCC Petroquímico irá processar cargas mais pesadas e maximizará a produção de propeno. Assim, a obtenção de olefinas ocorrerá de forma equilibrada (PINHO *et alli*, 2005). Estes processos serão discutidos mais detalhadamente no capítulo 7.

6.2 – O FCC Petroquímico

O FCC Petroquímico, nas versões disponibilizadas por seus licenciadores, nada mais é que sucedâneos do processo convencional do FCC, porém com temperaturas de reação e circulação de catalisador mais altas. Essas condições, que configuram elevada severidade, permitem o craqueamento de frações médias e pesadas, produzindo compostos leves na faixa do GLP e/ou gás combustível, que associado ao uso de baixa pressão e de catalisadores adequados, maximiza o rendimento de olefinas leves (PINHO *et alli*, 2005).

É um processo flexível de conversão de frações pesadas em produtos de maior valor agregado.

Em geral, o projeto do *hardware* do FCC Petroquímico depende de cada detentor da tecnologia. Algumas dessas tecnologias podem ser destacadas: *Deep Catalytic Cracking – DCC* desenvolvida pelo *Research Institute of Petroleum Processing e Sinopec International*, *Catalytic Pyrolysis Process – CPP* também desenvolvida pelo *Research Institute of Petroleum Processing e Sinopec International* e, *Duplo Riser e Downflow* desenvolvidos pela PETROBRAS.

PINHO *et alli* (2005) informam que a PETROBRAS opera duas unidades com *Duplo Riser* Externo (ilustrado na Figura 6.2) em condições similares às empregadas em um FCC Petroquímico com foco em maximização de propeno. São as unidades de FCC da Refinaria Presidente Bernardes – RPBC, desde 1992, e da Refinaria de Paulínea – REPLAN, desde 1995, (Figura 6.3). Estas unidades sofreram diversas modificações por parte da PETROBRAS. 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.

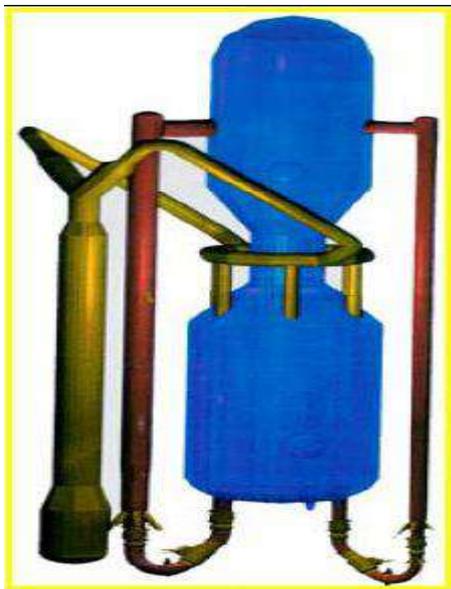


Figura 6.2 – FCC de Duplo Riser Externo da PETROBRAS, instalado na RPBC e na REPLAN

Fonte: SANTOS (2006)



Figura 6.3 – Unidade de FCC com Duplo Riser Externo na REPLAN

Fonte: PINHO (2005)

Na Tabela 6.2 pode-se observar as tecnologias disponíveis atualmente no mercado, diferenciando-as por foco em propeno e eteno. As tecnologias disponíveis hoje são focadas em propeno, mesmo em unidades piloto.

Tabela 6.2 - Tecnologias de FCC Petroquímico

Foco em Propeno			
Empresa	Nome Comercial	Tipo de Reator	Implantação Industrial
SINOPEC / S&W	DCC	LEITO	SIM
UOP	PETROFCC	RISER	NÃO
INDIAN OIL	INDMAX	RISER	NÃO
KBR	SUPERFLEX	RISER	NÃO
PETROBRAS	FCC Plus	RISER	SIM
Foco em Eteno			
SINOPEC / S&W	CPP	LEITO	NÃO
PETROBRAS	FCC Plus	RISER	NÃO

Fonte: PINHO (2008)

As unidades convencionais de FCC operam com temperaturas de reação entre 490 e 550°C. O aumento da temperatura no *riser* leva a um aumento significativo no rendimento de coque, de gás combustível, GLP, e principalmente, gasolina. Já as condições operacionais do FCC Petroquímico são muito mais severas que as de um FCC convencional, variando de 570-640°C conforme o produto desejado (eteno ou propeno). A partir de 550°C, aumenta-se a produção de GLP devido ao craqueamento da gasolina formada. Em aproximadamente 600°C, inicia-se o craqueamento do GLP formado e com isso, o aumento exponencial da produção de eteno. Portanto, a maximização de propeno exige temperaturas de reação entre 560 e 590°C, enquanto a maximização de eteno exige temperaturas de reação ainda mais elevadas, acima de 600°C (PINHO *et alli*, 2005).

Enquanto no processo tradicional, o rendimento de gás combustível situa-se em torno de 2 a 5% em peso, no FCC Petroquímico pode ultrapassar 30% em peso. Em condições normais de operação, o rendimento de eteno é de aproximadamente 0,8%, enquanto em um FCC Petroquímico voltado para eteno este valor pode ser 20 vezes maior, já que a partir de 600°C o rendimento de eteno ascende exponencialmente (PINHO *et alli*, 2005).

A alta demanda térmica do *riser*, a alta endotermia das reações neste tipo de operação e o baixo delta coque das cargas normalmente requeridas no caso do FCC

Petroquímico podem levar a um equilíbrio térmico em que torna-se necessário adicionar calor à unidade. Ainda assim, a relação catalisador/óleo será sempre muito elevada, na faixa de 15 a 30, e o rendimento de coque pode atingir valores acima de 10% peso, equiparáveis aos de um RFCC (unidade de resíduo), conforme Tabela 6.3 (PINHO *et alli*, 2005).

Tabela 6.3 – Perfil de Rendimentos Típicos do FCC Petroquímico

	FCC Convencional	FCC Petroquímico Propeno	FCC Petroquímico Eteno
T de Reação	520 - 550	560 - 580	600 - 660
Rendimentos (%p)			
Gás Combustível	3	12	38
GLP	18	42	29
C5 + Nafta	56	27	14
LCO	10	7	8
Óleo Decantado	9	6	-
Coque	4	6	11
Conversão	81	88	92
Eteno	0,8	6	20
Propeno	5	21	18

Fonte: PINHO *et alli* (2005)

Quanto à temperatura de regeneração do FCC Petroquímico, situa-se na faixa das unidades de RFCC, embora sem a necessidade do emprego de resfriadores de catalisador, pelas razões acima expostas, que indicam tratar-se de um processo altamente demandante de coque e de calor, ao contrário do RFCC que exige remoção de calor e produz grande quantidade de coque.

Olefinas leves são compostos relativamente ricos em hidrogênio. Assim, torna-se necessário o emprego de cargas também ricas em hidrogênio para atingir os altíssimos níveis de rendimento de eteno e propeno compatíveis com os de um FCC Petroquímico (PINHO *et alli*, 2005).

Desta forma, a seleção da carga apropriada torna-se fundamental, sendo necessária a utilização de correntes ricas em hidrogênio e/ou cargas parafínicas. Para um mesmo conteúdo de hidrogênio, correntes mais pesadas, geram mais olefinas leves no FCC petroquímico. No entanto, a maioria dos crus produzidos no Brasil possui

características naftênico-aromáticas, com menor conteúdo de hidrogênio, inadequadas para uso em um FCC Petroquímico. A PETROBRAS iniciou, assim, estudos para avaliar alternativas, incluindo a utilização de cargas oriundas da destilação, tais como nafta, diesel, QAV, ou correntes hidrotratadas (PINHO *et alli*, 2005).

A maximização de olefinas leves requer a utilização de aditivos à base de zeólitas ZSM-5. Desenvolvido originalmente pela Mobil, visando o aumento da octanagem da gasolina, este tipo de aditivo é hoje usado em unidades de FCC em todo o mundo para aumento da produção de olefinas leves. O ZSM-5 atua através do craqueamento de componentes na faixa de destilação da gasolina com cadeias lineares e mono-metil ramificadas, principalmente olefinas, produzindo olefinas mais leves, tais como eteno, propeno e butenos. O aumento de octanagem da gasolina é acompanhado, portanto, por uma perda do rendimento total de gasolina, que é compensada pela maior produção de propeno e butenos no GLP, e eteno no gás combustível. Além disto, o ZSM-5 favorece a isomerização dos produtos do craqueamento de baixa ramificação para alta ramificação.

Como vantagem adicional, o acréscimo de eteno não é acompanhado pelo aumento de produtos indesejáveis na faixa do gás combustível, tais como metano, etano e hidrogênio. Na verdade, a produção destes compostos diminui. Por exemplo, o conteúdo de ZSM-5 no inventário de catalisador no craqueamento de nafta craqueada em *riser* piloto a 620°C apresenta uma influência significativa do teor de cristal de ZSM-5 sobre o perfil de rendimentos (PINHO *et alli*, 2005).

A operação de um FCC Petroquímico exige a utilização de quantidades de ZSM-5 muito 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%, enquanto em um FCC Petroquímico estes valores podem ser até dez vezes maiores (PINHO *et alli*, 2005).

A elevação dos rendimentos de eteno e propeno vêm acompanhada de uma diminuição dos rendimentos de etano e metano. Uma possível explicação para o decréscimo dos rendimentos destes produtos, típicos de craqueamento térmico, é a diminuição da incidência do craqueamento térmico de olefinas, já que estas passam a ser preferencialmente consumidas nas reações de craqueamento catalítico promovidas pelo ZSM-5. Por exemplo, ao invés de serem craqueadas termicamente gerando dienos, precursores de goma na gasolina, e metano, estas olefinas são consumidas gerando olefinas mais leves na faixa do GLP (PINHO *et alli*, 2005).

A rota catalítica é de extrema importância. O ZSM-5 é uma zeólita da família pentasil com relação silício/alumínio (SAR) elevada (>20) e pequena abertura dos poros (5,5 Å), possuindo menor tamanho de poro que a zeólita “USY” utilizada no catalisador de FCC. Este tipo especial de zeólita tem a propriedade de aumentar a octanagem da gasolina devido a sua baixa densidade de sítios ácidos e a sua seletividade de craqueamento de componentes da gasolina com cadeias lineares e mono-metil ramificadas, principalmente olefinas, levando-os a produtos mais leves. Isto resulta no enriquecimento da gasolina em parafinas ramificadas, olefinas leves e aromáticos, que são componentes de alta octanagem (PINHO *et alli*, 2005).

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

Capítulo 7

Simulação das Unidades de Processamento do COMPERJ

Este capítulo tem como objetivo a apresentação da simulação executada a partir de dados previamente divulgados sobre o COMPERJ, como também discutir as unidades de processamento do empreendimento para os próximos projetos da PETROBRAS.

7.1 – Simulação das Unidades do COMPERJ

Visto que foi destacado o COMPERJ como exemplo de empreendimento que poderá alterar significativamente o cenário atual, foram simuladas as unidades de processamento do COMPERJ com base em dados da literatura.

De CUNHA (2005), foram obtidas as percentagens volumétricas, que foram convertidas para frações mássicas, a fim de atender o balanço material. A Tabela 7.1 fornece os cortes na saída da destilação atmosférica do Marlim, petróleo utilizado na simulação.

Tabela 7.1 – Principais Características do Petróleo de Marlim

Grau API: 19.2		
Teor de Enxofre: 0.78%		
Pontos de Corte		
Fração de Destilados Leves	Fração de Destilados Médios	Fração de Resíduos Pesados
≤ 290 °C	290°C a 380 °C	>380 °C
24,84 %	11,85 %	63,31 %

Fonte: CUNHA (2005).

Para as unidades de UDV, HCC e Coqueamento Retardado foram utilizados percentagens volumétricas fixas para a quantidade de derivados produzidos. Estas percentagens foram baseadas em dados fornecidos por CUNHA (2005) e AN OVERVIEW OF A PETROLEUM REFINERY (2005).

Destilação a Vácuo:

- 62% Gasóleos
- 38% Resíduo de Vácuo;

Coqueamento retardado:

- 9% Gases leves;
- 4% GLP;
- 5% Nafta;
- 53% Diesel;
- 1% Óleo combustível;
- 28% Coque.

Hidrotratamento:

- 2,5 % Gases leves;
- 2,5 % GLP;
- 8 % Nafta;
- 25 % Querosene;
- 22 % Diesel;
- 40 % Gasóleos.

A partir de dados de densidade da retirados da EPE (2007,a) (Tabela 7.2), as frações volumétricas foram convertidas em frações mássicas.

Tabela 7.2 – Densidades de Correntes de Saída de Unidades de Processamento

Produtos de Saída	Densidade	Produtos de Saída	Densidade
GLP UDA	0,55	Nafta UCR	0,70
Nafta UDA	0,74	Diesel UCR	0,84
Querosene UDA	0,80	Óleo Combustível UCR	1,00
Diesel UDA	0,84	Coque UCR	0,80
RAT UDA	0,97	GLP HCC	0,55
Marlim	0,91	Nafta HCC	0,72
Gasóleo UDV	0,95	Querosene HCC	0,80
RV UDV	1,05	Diesel HCC	0,84
GLP UCR	0,55	Gasóleos HCC	0,95

Fonte: Elaboração Própria com base em EPE (2007)

Na Tabela 7.3 estão apresentados os resultados obtidos em termos de frações mássicas:

Tabela 7.3 – Frações Mássicas de Saída das Unidades de Processamento

Destilação Atmosférica		Destilação a Vácuo		UCR		HCC	
Correntes	Frações (%)	Correntes	Frações (%)	Correntes	Frações (%)	Correntes	Frações (%)
Leves	18,39	Gasóleos	59,62	Gases Leves	15,57	Gases Leves	3,58
Médios	11,15	Resíduo de Vácuo	40,38	GLP	2,52	GLP	2
Pesados	70,46			Nafta	4,01	Nafta	8,34
				Diesel	51,07	Querosene	28,99
				OC	1,14	Diesel	26,79
				Coque	25,69	Gasóleo	30,3

Fonte: Elaboração Própria com base em EPE (2007)

A partir da Figura 6.1, foi gerado o esquema básico com as correntes de derivados de petróleo a partir de Marlim (Figura 7.1).

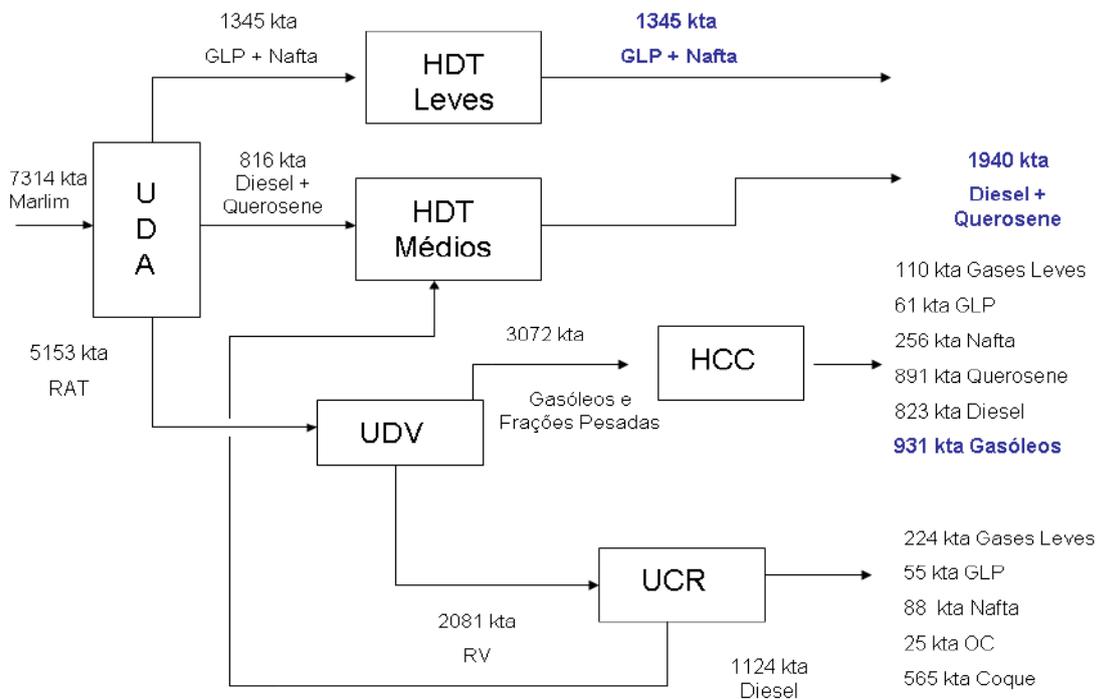


Figura 7.1 – Simulação das Unidades de Processamento do COMPERJ.

Fonte: Elaboração Própria com base em PETROBRAS (2007)

Destacam-se algumas observações importantes:

- A utilização de gás natural como matéria-prima, em conjunto com o petróleo Marlim, ainda está sendo discutida, visto a situação do gás natural atualmente no país. Assim, não foi incluída sua utilização na simulação como carga de entrada na destilação atmosférica (PINHO, 2008).
- A unidade de Hidrocraqueamento será diferente das demais existentes, dessa forma, apenas como efeito de ilustração para a simulação, foram utilizados dados de frações volumétricas baseados em CUNHA (2005) e AN OVERVIEW OF A PETROLEUM REFINERY (2005).
- De acordo com a PETROBRAS, uma parte da corrente de nafta irá passar pela unidade de aromáticos (reforma) e outra parte será direcionada como carga para o *Steam Cracker* (PINHO, 2008).
- As correntes de gasóleos do HCC será carga para o FCC Petroquímico (PINHO, 2008).
- O COMPERJ irá contar com unidades gêmeas de FCC Petroquímico (PINHO, 2008).

7.2 – Discussões sobre os Resultados Obtidos

Conforme mencionado, a configuração do pólo deve atender a um esquema de refino que utiliza como carga um petróleo pesado.

A destilação a vácuo é de importância fundamental neste esquema de refino, pois é partir desta unidade que o resíduo atmosférico será separado em cargas, que irão para as unidades de HCC e Coqueamento Retardado.

De acordo com SZKLO (2005), a adição da unidade de coqueamento retardado reduz substancialmente a produção de pesados, otimizando a produção de diesel e de coque de petróleo. O HCC, por sua vez maximiza a produção de gasolina e destilados médios, como o diesel.

O Coqueamento Retardado é 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. O coqueamento retardado, entretanto, produz destilados geralmente mais ricos em contaminantes que as frações equivalentes produzidas em

outras unidades da refinaria. Assim, as frações de combustíveis obtidas a partir deste processo deverão ser previamente tratadas antes de se misturar ao *pool* de combustíveis. (SANTOS 2006).

Dessa maneira, coloca-se uma unidade de HDT de médios a jusante da unidade de coqueamento retardado, a fim de tratar o diesel antes do mesmo ser incorporado ao *pool* do diesel. É importante observar que apenas como efeito de modelagem, as correntes de médios da destilação atmosférica e a de diesel na saída do coqueamento retardado saem juntas, na verdade, elas são misturadas após o hidrotreatamento das mesmas.

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 (SANTOS 2006).

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 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).

Além do coqueamento retardado, também integra o sistema de refino o hidrocoqueamento catalítico (HCC). Em resumo, este processo converte os resíduos pesados pela adição de hidrogênio em meio catalítico, diminuindo a razão carbono/hidrogênio dos produtos (SANTOS, 2006).

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 (ABADIE, 2003).

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) (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;
- Flexibilidade do perfil de produção: dependendo das condições operacionais e da carga, é possível direcionar o perfil de produção de acordo com o mercado

O HCC pode produzir GLP, nafta, gasolina, 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).

Assim, a utilização do HCC antes do FCC propriamente dito facilitará a hidrogenação e o fracionamento de cargas aromáticas do Marlim, diminuindo a formação de coque no FCC.

É importante observar neste ponto a questão da carga para o FCC Petroquímico. Conforme discutido no capítulo 6, é necessária a utilização de cargas ricas em hidrogênio. Para o mesmo conteúdo de hidrogênio cargas com ponto de ebulição mais elevado são mais adequadas para a produção de olefinas leves. Isto ocorre porque é necessário formar primeiro uma olefina de seis a dez átomos de carbono, pois são as olefinas que reagem mais rápido na ZSM-5. As parafinas são dez a vinte vezes menos reativas que as olefinas, devido ao mecanismo de formação de carbocátions (PINHO *et alli*, 2005).

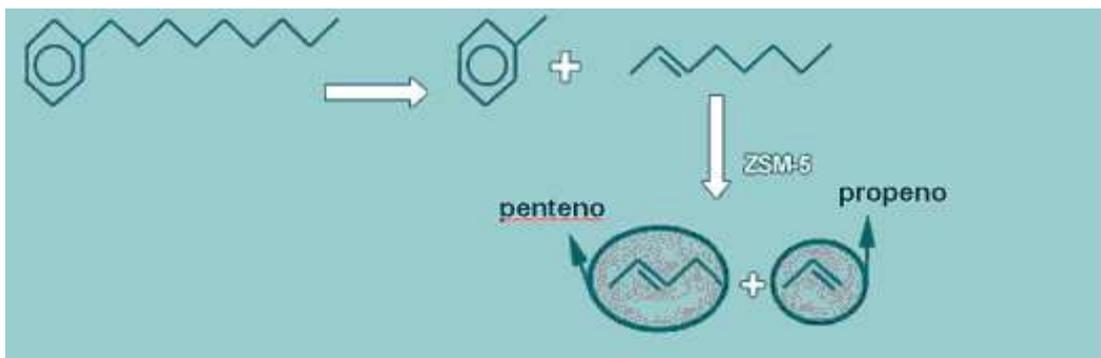


Figura 7.2 – Reatividade de Cargas Pesadas no FCC Petroquímico

Fonte: PINHO (2005)

A Figura 7.2 serve como exemplo: um composto aromático com uma longa cadeia lateral sofre desalquilação, formando uma olefina de oito átomos de carbono, que por sua vez com a ZSM-5 formaria um propeno e um penteno.

Assim, tem-se, para um mesmo conteúdo de hidrogênio, os gasóleos são mais reativo que o diesel, que é mais reativo que a nafta.

Dessa forma, podemos observar como foi tomada a decisão da PETROBRAS para a utilização de gasóleos da saída do HCC como carga para o FCC Petroquímico. Além destes gasóleos, a unidade de FCC também terá como carga os destilados médios gerados pela destilação direta e que posteriormente passaram pelo HDT.

Além dessas unidades de conversão, o esquema conta com unidades de hidrotratamento, uma para leves e outra para médios, conforme discutido anteriormente.

O COMPERJ também contará com a unidade de reforma para a obtenção de aromáticos a partir da corrente de nafta.

Conforme discutido anteriormente, o maior grau de inovação será na unidade de FCC Petroquímico. Este processo apresenta maior flexibilidade de operação que a convencional pirólise. Atualmente, as principais barreiras a serem ultrapassadas são a flexibilidade da carga a ser processada e a conversão obtida.

Uma observação importante é que o processo tradicional (pirólise) produz basicamente eteno, gerando propeno como subproduto da reação de craqueamento térmico. Um ponto já comentado é que o *Steam Cracker* é um processo térmico, ou seja, não envolve a ação de catalisadores.

Os hidrocarbonetos são aquecidos em um forno até 750 ou 900° C com tempos de residência de milissegundos. É adicionado vapor à carga para diminuição da pressão parcial de hidrocarbonetos e diminuição do coqueamento. O processo é endotérmico e a demanda de energia é altíssima. É um processo muito restritivo em relação à qualidade da carga, que deve conter no máximo 1% vol. de olefinas, pois as olefinas aumentam a taxa de coqueamento no forno. O mesmo ocorre com os aromáticos. O BMCI (*Bureau of Mines Correlation Index*) dá um bom indicativo da aromaticidade da carga. Geralmente limita-se em 20 o BMCI da carga. A carga deve conter também o maior conteúdo possível de n-parafinas para maximizar a produção de eteno. As iso-parafinas favorecem a produção de propeno (PINHO, 2008).

A Figura 7.3 mostra o FCC Petroquímico a ser utilizado na PETROBRAS.

O conversor tem dois reatores *risers* para que seja possível trabalhar com um tempo de residência adequado, mesmo com o grande volume de gases gerados no craqueamento catalítico.

Os reatores são interconectados a um grande regenerador, responsável pela queima do coque e principalmente pela geração de calor requerida pelos dois reatores. Seria possível trabalhar com apenas um reator para uma capacidade de produção menor.

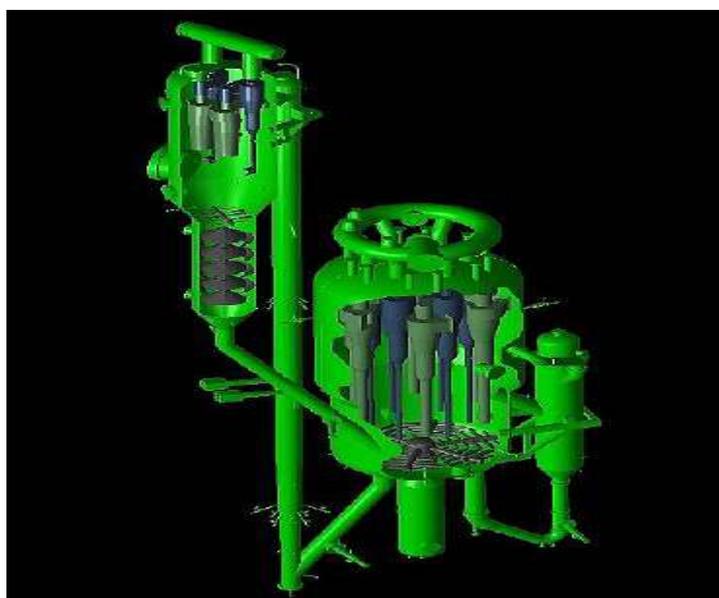


Figura 7.3 – FCC Petroquímico

Fonte: PINHO (2008)

É observado na tabela 7.4 o perfil de produção de um FCC convencional e do *Steam Cracker* para três cargas diferentes: etano, nafta e destilados médios. Pela tabela se pode ver que a produção, tanto de eteno, quanto de propeno, do FCC é muito limitada, se o FCC trabalha de forma convencional.

Tabela 7.4- Perfil de Produção de FCC Convencional e Steam Cracker

% p/p	Steam Cracker			FCC Convencional
	Etano	Nafta	Diesel	GOP
Gás Combustível	12,90	17,26	11,54	2,20
Eteno	79,94	35,38	25,09	0,80
Propeno	1,83	12,14	12,63	5,00
GLP	3,48	8,73	10,79	13,00
Nafta	1,85	17,03	9,85	55,00
Fundos	0,00	9,46	30,10	24,00

Fonte: PINHO (2008)

A PETROBRAS realizou simulações a fim de se obter as frações mássicas de saída de cada equipamento, obtendo os seguintes resultados.

Tabela 7.5 – Perfil de Produção de FCC Petroquímico

% p/p	FCC GOP	P FCC Médios	Steam Cracker Médios
Gás Combustível	2,2	10,4	11,5
GLP	13,0	14,3	10,8
C5 + Nafta	55,0	23,3	9,9
Fundos Mais Coque	24,0	17,5	30,1
Total	100,0	100,0	100,0
Eteno	0,8	13,2	25,1
Propeno	5,0	21,3	12,6

Fonte: PINHO (2008)

Um fator de extrema importância neste estudo é o fato de atualmente existirem principalmente unidades de FCC Petroquímico para maximização da produção de propeno. Estudos devem ser realizados para a obtenção de eteno a partir de cargas mais pesadas, diminuindo a dependência da unidade de pirólise (PINHO, 2008).

Finalmente pode-se obter uma provável configuração para o COMPERJ (Figura 7.4). As unidades de processamento discutidas são essenciais, devido principalmente à qualidade dos óleos nacionais. Assim, se reduz a dependência externa e flexibiliza-se a operação do FCC Petroquímico, para obtenção de combustíveis para atender a demanda interna, como diesel como também para a produção de petroquímicos, a fim de se atender a demanda de poliolefinas.

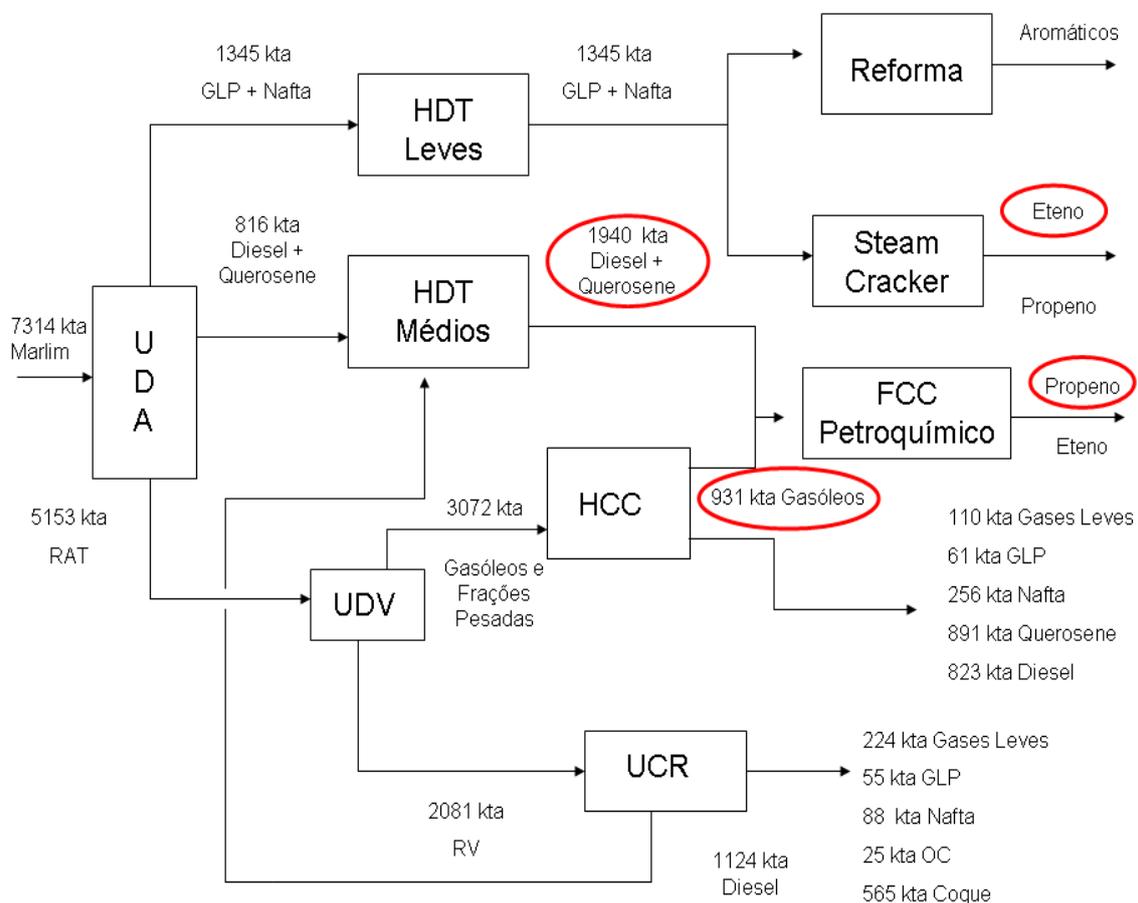


Figura 7.4 – Configuração do COMPERJ para Petroquímicos

Fonte: Elaboração Própria com base em PETROBRAS (2007)

Capítulo 8

Conclusões

- O equacionamento da questão da matéria-prima é fundamental para viabilizar as expansões de capacidade para a manutenção da competitividade da indústria, e para atender ao crescimento da demanda interna, evitando uma ampliação do *déficit* da balança comercial (MOREIRA, 2006)
- As centrais petroquímicas, devido aos fortes investimentos da PETROBRAS e à incerteza de disponibilidade de matéria-prima, não terão projetos de expansão significativos, de forma que as mesmas não serão capazes de atender o mercado de olefinas. A indisponibilidade de nafta é um fator decisivo, pois é a principal matéria-prima para os fornos de pirólise. Além disso, as alternativas de insumos têm um baixo rendimento em olefinas e são pesadas para processamento nos fornos de pirólise, para o caso de gásóleos, e também estão com dificuldade de abastecimento devido a problemas políticos, já neste caso, o gás natural.
- Foi observado que, em boa parte das refinarias existentes, os investimentos terão foco em unidades de coqueamento retardado e em hidrotratamento de correntes de instáveis, visando aumentar a produção de óleo diesel e adequar sua qualidade devido a exigências ambientais. As unidades de hidrotratamento de gasolina com pré-fracionamento, a fim de hidratar apenas a fração mais pesada, serão requeridas com intuito de adequar as gasolinas de exportação à qualidade exigida. Dessa forma, o setor brasileiro de refino investirá em unidades de processos de ‘fundo de barril’ e em unidades que atendam às restrições a qualidade dos derivados, a fim de atender o crescente mercado de óleo diesel e às exigências referentes a gasolina, de modo que as modificações nas centrais não estão visando o aumento de oferta de olefinas.
- O COMPERJ se mostra a melhor alternativa para atender o mercado de olefinas nos próximos anos. Além de contar com unidades de processamento para petróleos mais pesados, haverá também a utilização do FCC Petroquímico como coração da planta. O empreendimento trará inúmeros benefícios para o país, como aumento da competitividade da indústria e melhoria da balança comercial na cadeia.
- Conforme visto neste trabalho, o FCC Petroquímico, nas versões disponibilizadas por seus licenciadores, nada mais é que sucedâneo do processo

convencional do FCC, porém com temperaturas de reação e circulação de catalisador mais altas.

- A partir da simulação, foi possível identificar a flexibilidade do esquema de refino, que produzirá grande quantidade de combustíveis para abastecimento brasileiro, além da possibilidade de exportação, devido à sua alta qualidade, além de ofertar petroquímicos, de modo a melhorar o equilíbrio entre oferta e demanda no país.

- Além disso, foi possível identificar estratégias da empresa para carga do FCC e do Steam Cracker, além de como as tecnologias de fundo de barril contribuíram para o projeto.

É muito importante que empreendimentos como o COMPERJ sejam desenvolvidos, a fim de maximizar a obtenção de olefinas a partir de petróleos cada vez mais pesados e por processos mais modernos e capazes de executar esta conversão. Unidades como o Coqueamento Retardado e o Hidrocraqueamento são essenciais para alcançar estes objetivos.

Capítulo 9

Sugestões

É interessante estudar como a PETROBRAS pretende atender o mercado a longo prazo, visto que é sabido que a demanda por olefinas continuará a crescer. Os novos projetos como a Refinaria do Nordeste e a Premium são projetos que poderão contribuir para alcançar o equilíbrio.

Além disso, existem poucas tecnologias de FCC Petroquímico voltadas para a produção de eteno, de forma que é importante que estudos sejam realizados a fim de se reduzir a dependência do processo de pirólise.

Sugere-se também a utilização de um simulador a fim de obter a melhor combinação de cargas para o FCC Petroquímico e para o *Steam Cracker*.

Capítulo 10

Referências Bibliográficas

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

Associação Brasileira da Indústria Química; (2003). **Demanda de Matérias-Primas Petroquímicas e Provável Origem até 2010**. ABIQUIM.

Associação Brasileira da Indústria Química; (2006). **Demanda de Matérias-Primas Petroquímicas e Provável Origem até 2015**. ABIQUIM.

AN OVERVIEW OF A PETROLEUM REFINERY, Disponível em: http://www.geocities.com/akash_p_b/home/refinery.htm . Acesso em: janeiro de 2008.

COPEL. **Perspectivas para a petroquímica básica no MERCOSUL**. In Rio Oil and Gas, Rio de Janeiro, Brasil, 2004.

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.

EPE. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2007-2016**. Disponível em <http://www.epe.gov.br/default.aspx>, acessado em setembro de 2007.

GOMES, G., DVORSAK, P., HEIL, T. **Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectiva**. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 21, p. 75-104, mar. 2005. Disponível em <http://www.bndes.gov.br>, acessado em dezembro, 2007.

MAGALHÃES, M. N., **Proposição de Análise Comparativa no Parque de Refino Brasileiro**, 2002. Dissertação (Mestrado), Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro

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

MOREIRA, F.S.; (2006) “**Alternativas Tecnológicas para a maximização da produção de olefinas a partir de petróleos pesados**”. Projeto Final de Curso, ANP, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro.

MOREIRA, F. S., SEIDL, P. R., GUIMARAES, M. J. O. C. **Fontes de matérias-primas e tecnologias de conversões de frações pesadas para obtenção de petroquímicos**. Petro & Química v. 288, p. 136-131, 2006.

MOREIRA, F. S., SEIDL, P. R., GUIMARAES, M. J. O. C. (2007) **O Papel da Inovação Tecnológica na Integração Refino Petroquímica no Brasil**. In 4º PDPETRO. 21- 24 de Outubro. Rio de Janeiro.

NETO, A. A. D.; GURGEL, A. **Refino de Petróleo e Petroquímica**. Disponível em: <http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso_refino_ufrn-final_1.pdf>. Acesso em julho de 2007.

PETROBRAS (2007), **A Formalização do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro**. In IBP. 26 de Setembro. Rio de Janeiro.

PIMENTA, R.D.M., Pinho, A. R.; (2004). “**Maximização de olefinas leves em unidades de craqueamento catalítico fluido**”. In Rio Oil and Gas Conference. 4 a 7 de Outubro. Rio de Janeiro.

PINHO, A. R., RAMOS, J. G. F, SILVA, M., Huziwara, W. K. (2002) **Downflow – O FCC do futuro**. Disponível em http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/boletim_tecnico/v45_n1_jan-mar-2002/pdf/downflow.pdf , acessado em julho 2007.

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

PINHO, A. R., RAMOS, J. G. F. (2008) **Novas Tecnologias e Matérias-Primas para a Produção de Insumos Petroquímicos**. In: Escola de Química/UFRJ. Rio de Janeiro, março/2008.

PLOTKIN, J. S. **The changing dynamics of olefins supply/demand**. Catalysis Today, v. 106, p. 10-14, 2005. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>, acessado em junho, 2007.

SANTOS, P.C.; (2006) **“Desafios para Implementação de uma Refinaria Petroquímica no Brasil”**. Projeto Final de Curso, ANP, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro.

SANTOS, P.C., SEIDL, P. R., BORSCHIVER, S. **Reflexões para um competitivo projeto de Refinaria Petroquímica no Brasil**. Petro & Química v. 288, p. 120-123, 2006.

SANTOS, P.C., SEIDL, P. R., BORSCHIVER, S. (2007) **“Recentes Impactos da Indústria Petroquímica nos Processos de Refino”**. Petro & Química, 76-81.

SZKLO, A. S., **Fundamentos do Refino do Petróleo**. Editora Interciência, Rio de Janeiro RJ, 2005.

THOMAS, J. E., **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Interciência, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

VALLE M. L. M., **Caracterização de Produtos Destinados ao Setor de Petróleos e de Lubrificantes**. Publit Soluções Editoriais, Rio de Janeiro RJ, 2007.

Anexo 1

Cálculo das Frações Mássicas

A fração mássica de cada componente pode ser calculada a partir de sua fração volumétrica, conhecendo-se a densidade da corrente e do componente:

$$\text{Fração Mássica} = \frac{\text{Fração Volumétrica} * \rho_{\text{Componente}}}{\rho_{\text{Corrente}}} \quad (1)$$

Assim, calculamos as frações mássicas das correntes de cada unidade de processamento.

Destilação Atmosférica

- $Leves = \frac{24,84 * 0,645}{0,91} = 17,61\%$

Onde:

$$\rho_{leves} = \frac{\rho_{nafta} + \rho_{GLP}}{2} = 0,645.$$

$$\rho_{corrente} = 0,91.$$

Fração Volumétrica = 24,84%

- $Médios = \frac{11,85 * 0,82}{0,91} = 10,68\%$

Onde:

$$\rho_{médios} = \frac{\rho_{querosene} + \rho_{diesel}}{2} = 0,82$$

$$\rho_{corrente} = 0,91.$$

Fração Volumétrica = 11,85%

- $Pesados = \frac{63,31 * 0,97}{0,91} = 67,48\%$

$$\rho_{\text{pesados}} = \rho_{\text{RAT}} = 0,97$$

$$\rho_{\text{corrente}} = 0,91.$$

Fração Volumétrica = 11,85%

Total = 95,77 %

Normalizando:

- Leves = 18,39 %
- Médios = 11,15 %
- Pesados = 70,46 %

Destilação à Vácuo

- $\text{Gasóleos} = \frac{62 * 0,85}{0,97} = 60,72\%$

$$\rho_{\text{gasóleos}} = 0,85$$

$$\rho_{\text{corrente}} = 0,97.$$

Fração Volumétrica = 62%

- $\text{RV} = \frac{38 * 1,05}{0,97} = 41,13\%$

$$\rho_{\text{gasóleos}} = 1,05$$

$$\rho_{\text{corrente}} = 0,97.$$

Fração Volumétrica = 38%

Total = 101,85%

Normalizando:

- Gasóleos = 59,62 %
- Médios = 40,38 %

Coqueamento Retardado

- $GasesLeves = \frac{9 * 0,82 * 1,2}{1,05} = 8,43\%$

Onde:

$$\rho_{corrente} = 1,05.$$

$$\rho_{gasesleves} = 0,82 * \rho_{ar}.$$

$$\rho_{ar} = 1,2.$$

- $GLP = \frac{4 * 0,55}{1,05} = 2,09\%$
- $Nafta = \frac{5 * 0,70}{1,05} = 3,33\%$
- $Diesel = \frac{53 * 0,84}{1,05} = 42,40\%$
- $ÓleoCombustível = \frac{1 * 1,00}{1,05} = 0,95\%$
- $Coque = \frac{28 * 0,80}{1,05} = 21,33\%$

Total = 78,53 %

Normalizando:

- Gases leves = 10,73 %
- GLP = 2,66 %
- Nafta = 4,24 %
- Diesel = 54,00 %
- Óleo combustível = 1,21 %
- Coque = 27,16 %

Hidrocraqueamento

- $GasesLeves = \frac{2,5 * 0,82 * 1,2}{0,95} = 2,60\%$
- $GLP = \frac{2,5 * 0,55}{0,95} = 1,45\%$
- $Nafta = \frac{8 * 0,72}{0,95} = 6,06\%$
- $Querosene = \frac{25 * 0,80}{0,95} = 21,05\%$
- $Diesel = \frac{25 * 0,84}{0,95} = 19,45\%$
- $Gasóleos = \frac{22 * 0,95}{0,95} = 22,00\%$

Total = 72,61 %

Normalizando:

- Gases leves = 3,58 %
- GLP = 2 %
- Nafta = 8,34 %
- Querosene = 28,99 %
- Diesel = 26,79 %
- Gasóleos = 30,20 %