



PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de
Petróleo e Gás Natural

DESAFIOS PARA A IMPLANTAÇÃO DE UMA REFINARIA PETROQUÍMICA NO BRASIL

Patrícia Carneiro dos Santos

Monografia em Engenharia Química

Orientadores

Prof. Peter Rudolf Seidl, *Ph.D.*

Prof.^a Suzana Borschiver, *D.Sc.*

Setembro de 2006

DESAFIOS PARA A IMPLANTAÇÃO DE UMA REFINARIA PETROQUÍMICA NO BRASIL

Patrícia Carneiro dos Santos

Monografia submetida ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional do Petróleo - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural - Gestão e Regulação.

Aprovado por:

Prof.^a Adelaide Maria de Souza Antunes, D.Sc.

Luiz Fernando Leite (Petrobras), M.Sc.

Prof. Alexandre Salem Szklo, D.Sc.

Luís Guilherme de Sá (Oxiten), D.Sc.

Orientadores:

Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Prof.^a Suzana Borschiver, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Setembro de 2006

Santos, Patrícia Carneiro dos.

Desafios para a implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil / Patrícia Carneiro dos Santos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2006.

xiii, 121 p.; il., graf., tab.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2006.

Orientadores: Peter Rudolf Seidl e Suzana Borschiver.

1. Refinaria Petroquímica. 2. Petroquímica. 3. Refino. 4. Monografia (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Peter Rudolf Seidl e Suzana Borschiver. I – Desafios para a implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil.

**Dedico esta monografia aos meus familiares,
professores e amigos que tanto me
incentivaram durante o curso de graduação.**

**Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz
somente até onde os outros foram.**

(Alexandre Graham Bell)

AGRADECIMENTOS

Aos familiares e amigos, por me ajudarem nesta longa caminhada. Com certeza, todos contribuíram para a superação dos desafios encontrados e a realização de metas que pareciam muito distantes.

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

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, pela oportunidade de realizar esta monografia e pelo apoio financeiro ao trabalho através do Programa de Recursos Humanos (PRH 13).

Aos professores que participaram da minha formação universitária e que conseguiram desenvolver meu interesse pela engenharia química. Em especial, aos orientadores desta monografia, Peter Seidl e Suzana Borschiver, pelas dúvidas solucionadas e incentivos. Aos professores José Vitor Bomtempo Martins e Edmar Luiz Fagundes de Almeida, agradeço a oportunidade de refletir sobre a inovação na indústria de petróleo e gás natural e ampliar meus conhecimentos sobre a dinâmica da mesma.

Aos profissionais do setor de petróleo e gás natural, que contribuíram para o engrandecimento desta monografia através de entrevistas, palestras e envio de informações: Luiz Fernando Leite, José Geraldo Furtado Ramos, Oscar Chamberlain Pravia e Andréa de Rezende Pinho, da Petrobras, Luís Guilherme de Sá, da Oxiteno (Grupo Ultra), e, Alexandre Salem Szklo, do Programa de Planejamento Energético da COPPE/UFRJ.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase da área de Petróleo e Gás Natural - Gestão e Regulação.

DESAFIOS PARA A IMPLANTAÇÃO DE UMA REFINARIA PETROQUÍMICA NO BRASIL

Patrícia Carneiro dos Santos

Setembro, 2006

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

Prof. ^a Suzana Borschiver, *D.Sc.*

Atualmente, o setor petroquímico brasileiro enfrenta um novo ciclo de desafios. Com o crescimento das economias nacional e internacional, a demanda por produtos petroquímicos aumentou a ponto de promover investimentos na capacidade produtiva brasileira, aproveitando as cargas disponíveis no país. Tais investimentos objetivam o “desgargalamento” do setor, que sofre com a insuficiência de matérias-primas (nafta e gás natural), o *déficit* comercial crescente e poucas alternativas de expansão. Neste contexto, também devem ser avaliadas as características do petróleo brasileiro, pesado e pobre em nafta petroquímica.

Assim, alternativas para a integração refino-petroquímica seriam a importação de insumos petroquímicos, o aumento da capacidade de unidades de refino ou construção de novas unidades de processo nas refinarias atuais, assim como a implantação de novas refinarias. Neste estudo, será dada especial atenção para a opção de construção de uma nova refinaria, voltada para a produção de petroquímicos básicos (refinaria petroquímica), que garante uma maior integração na cadeia produtiva petrolífera ao agrupar as funções da 1^a geração petroquímica.

A refinaria petroquímica brasileira, que se encontra em fase de planejamento, será integrada à 2^a e 3^a gerações petroquímicas, formando um complexo petroquímico totalmente integrado. O complexo será situado no município de Itaboraí, estado do Rio de Janeiro, possuindo como sócios a Petrobras, o Grupo Ultra e o BNDES. Tal empreendimento possui aspectos estratégicos, pois agrega valor à cadeia produtiva, permite maior otimização de processos, traz economias de integração, gera empregos, promove melhoria na balança comercial na cadeia de petróleo, pelo uso de petróleo nacional (Marlin), e aumenta a competitividade da indústria.

Abstract of Monograph presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas - Management and Regulation.

CHALLENGES FOR PLANNING A PETROCHEMICAL REFINERY IN BRAZIL

Patrícia Carneiro dos Santos

September, 2006

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

Prof. ^a Suzana Borschiver, *D.Sc*

Nowadays, Brazilian petrochemical sector faces a new cycle of challenges. Growing demand for petrochemical products, both nationally and internationally, has promoted investments in expanding national capacity, based on available feedstocks in the country. These investments aim to debottleneck national petrochemical sector, that experiences lack of feedstocks (naphta and natural gas), increasing commerce deficit and few options to expand its capacity. In this context, Brazilian crude oil characteristics (low quality and poor yield in petrochemical naphta) presents a challenge to the refining-petrochemical integration.

Alternatives to this integration are importation of higher volumes of petrochemical feedstocks, revamps in existing refineries or construction of new refineries. This study specially explores building a new refinery, focused on the production of petrochemicals (petrochemical refinery), that ensures a higher integration in the petroleum industry.

Brazilian petrochemical refinery, in the stage of planning at this moment, will be integrated to 2nd and 3rd petrochemical generations, achieving a whole integrated petrochemical complex. This complex will be located on Itaboraí, in the state of Rio de Janeiro, and the partnership is shared between Petrobras, Ultra Group and BNDES. There are many strategic aspects involved in this project, since it adds value to the Brazilian petroleum productive chain, allows better optimization of the processes, promotes economies of integration and furthers improvements on Brazilian petroleum trade balance due to the use of national crude oil (Marlim).

ÍNDICE

1 – Introdução	1
1.1 – Objetivo	5
1.2 – Motivação	6
1.3 - Revisão da Literatura	7
1.4 - Metodologia	8
1.5 - Organização do Estudo	9
2 - O Petróleo Brasileiro	10
2.1 - Objetivo do Capítulo	10
2.2 – Breve Histórico do Petróleo	10
2.2.1 – As Origens da Indústria Mundial do Petróleo	10
2.2.2 – A Evolução da Indústria Brasileira de Petróleo	12
2.3 – As Origens do Petróleo	14
2.3.1 – Constituição do Petróleo	15
2.3.1.1 – Hidrocarbonetos	16
2.3.1.2 – Outros Constituintes Orgânicos	17
2.3.1.2.1 – Compostos Sulfurados	17
2.3.1.2.2 – Compostos Nitrogenados	17
2.3.1.2.3 – Compostos Oxigenados	18
2.3.1.2.4 – Resinas e Asfaltenos	18
2.3.1.2.5 – Compostos Metálicos	20
2.4 – Classificação do Petróleo	21
2.5 – O Petróleo Nacional	24
2.6 – O Petróleo Importado	26
3 - A Atividade de Refino no Brasil	29
3.1 - Objetivo do Capítulo	29
3.2 – Principais Processos de Refino	29
3.2.1 – Processos de Separação	29
3.2.2 – Processos de Conversão	30
3.2.3 – Processos de Tratamento	30
3.2.4 – Processos Auxiliares	31
3.2.5 – Panorama Geral e Principais Desafios Apontados para a Atividade	31

3.3 – Principais Tipos de Refinarias	33
3.4 – O Parque de Refino Brasileiro	35
4 – O Cenário Petroquímico Brasileiro	41
4.1 – Objetivo do Capítulo	41
4.2 – Matérias-Primas Petroquímicas	41
4.3 – Perspectivas de Crescimento	47
4.4 – Pólos Petroquímicos Brasileiros	51
4.5 – Características Estruturais e Fatores de Competitividade	55
4.6 – Rotas Tradicionais de Suprimento de Petroquímicos Básicos	59
5 - A Importância da Integração Refino-Petroquímica	61
5.1 - Objetivo do Capítulo	61
5.2 – Benefícios Obtidos com a Integração	61
5.3 - A Refinaria Petroquímica	65
5.4 – Adequação do Esquema de Refino	66
6 - Tecnologias Desenvolvidas para a Integração Refino-Petroquímica	69
6.1 - Objetivo do Capítulo	69
6.2 – Tecnologias para o Pré-Tratamento do Cru	69
6.3 – Tecnologias para a Maior Conversão de Gasóleos em Petroquímicos	70
6.4 – Tecnologias para a Maior Conversão de Resíduos em Médios e Leves	86
6.5 – Principais Desafios a Serem Enfrentados pelo Refino Petroquímico	95
7 – Exemplos de Refinarias Petroquímicas Integradas a Complexos Petroquímicos	96
7.1 - Objetivo do Capítulo	96
7.2 – Exemplos no Mundo	96
7.2.1 - Índia	96
7.2.2 – África do Sul	101
7.2.3 – Arábia Saudita	104
7.3 – O Projeto Brasileiro	106
8 - Considerações Finais e Conclusões	116
Sugestões	118
Referências Bibliográficas	119
Anexo	126

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Segmentos Básicos da Indústria do Petróleo e do Gás Natural	1
Figura 1.2: Estrutura Simplificada da Cadeia Produtiva Petroquímica	4
Figura 1.3: Algumas Aplicações do Eteno	4
Figura 1.4: Algumas Aplicações do Propeno	5
Figura 2.1: Entupimento de Tubulação Causado por Deposição de Orgânicos Pesados	19
Figura 2.2: Esquemas de Modelos de Solvatação de Asfaltenos	20
Figura 2.3: Evolução e Previsão de Origem da Produção de Petróleo Nacional (2003-2010)	24
Figura 2.4: Gráfico da Evolução da Produção Nacional de Petróleo, por Localização (Terra e Mar), no Período de 1993-2003	25
Figura 2.5: Evolução e Previsão da Acidez Média do Óleo Nacional	26
Figura 2.6: Previsão da Evolução da Origem e da Curva de °API do Petróleo Processado nas Refinarias Brasileiras (1991-2010)	27
Figura 3.1: Quadro Resumo dos Principais Processos de Refino de Petróleo	32
Figura 3.2: Perfil de Produção de Derivados nas Refinarias Nacionais	38
Figura 3.3: Perfil Demanda x Produção de Derivados no Brasil – 2003	38
Figura 3.4: Investimentos da Petrobras na Área de Abastecimento e em Refino (2007-2011)	39
Figura 3.5: Investimentos da Petrobras na Área de Abastecimento e em Refino (2006-2010)	40
Figura 4.1: O Uso dos Plásticos em Diversos Setores	42
Figura 4.2: Breve Histórico de Preços do Barril do Petróleo Brent	44
Figura 4.3: Histórico e Projeção da Demanda Mundial por Alguns Petroquímicos	47
Figura 4.4: Consumo per capita (kg/habitante) de PE e PP	48
Figura 4.5: Taxa Média Composta Anual de Crescimento de Poliolefinas (Brasil)	51
Figura 5.1: Valores Típicos por Bloco de Negócios	62
Figura 5.2: Cadeia da Indústria Petroquímica	63
Figura 5.3: Principais Tendências da Evolução da Especificação de Combustíveis	65

Figura 6.1: Processo Integrado de Exploração e Melhoria de Óleos Pesados	70
Figura 6.2: Perfil de Rendimento em Olefinas Leves de Diferentes Processos	71
Figura 6.3: Qualidade da Nafta Obtida por FCC Convencional e Petroquímico Típicos	72
Figura 6.4: Seção de Reação do Processo de PetroFCC	76
Figura 6.5: Configuração do Equipamento do Superflex	78
Figura 6.6: Comparação entre Reatores de FCC do Tipo <i>Riser e Downer</i>	80
Figura 6.7: FCC de Duplo <i>Riser</i> Externo da Petrobras, instalado na RPBC e na REPLAN	81
Figura 6.8: Unidade de FCC com Duplo <i>Riser</i> Externo na REPLAN	81
Figura 6.9: Configuração <i>Downflow</i> da Petrobras	82
Figura 6.10: Conversor Avançado da Petrobras para o Craqueamento de Resíduos (PAC ^{RC})	84
Figura 6.11: Zeólitas do Tipo Y e ZSM-5	85
Figura 6.12: Craqueamento Catalítico de Olefinas Versus Craqueamento Térmico	85
Figura 6.13: Reatividade da Cargas Pesadas no FCC Petroquímico	86
Figura 6.14: RFCC com Regenerador de Dois Estágios, criado por Axens	89
Figura 6.15: Impacto das Condições Operacionais Sobre o Perfil de Rendimentos de um FCC	91
Figura 7.1: Visão Panorâmica da Refinaria Reliance	97
Figura 7.2: Diagrama de Operação da Refinaria do Complexo Reliance Petroleum	99
Figura 7.3: Diagrama da Operação Petroquímica do Complexo Reliance Petroleum	100
Figura 7.4: Localização dos Complexos da Sasol na África do Sul	102
Figura 7.5: Implantação do Superflex em Secunda	103
Figura 7.6: Cerimônia do Complexo Árabe PETRORabigh	104
Figura 7.7: Configuração Planejada do PETRORabigh	106
Figura 7.8: Metodologia de Planejamento do Novo Complexo Petroquímico	107
Figura 7.9: Divisão de Duração das Fases do Projeto do Novo Complexo Petroquímico	107
Figura 7.10: Localização do Novo Complexo Petroquímico	109
Figura 7.11: Esquema Básico de Operação do Comperj, Elaborado Durante a	113

Primeira Fase de Planejamento

Figura 7.12: Integração Refino-Petroquímica no Comperj, Elaborada Durante a Segunda fase de Planejamento 114

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Quadro Comparativo de Típicos Óleos Nacional e Importado	6
Tabela 2.1: Análise Elementar do Óleo Cru Típico	16
Tabela 2.2: Derivados de Petróleo e Faixas Típicas de Corte	22
Tabela 2.3: Principais Importações de Petróleos no Brasil, por Países e Blocos de Procedência (1994-2003)	28
Tabela 3.1: Investimentos e custos para diferentes configurações de refinarias	34
Tabela 3.2: Capacidade de Refino das Refinarias Nacionais (1997-2004)	36
Tabela 3.3: Evolução da Capacidade de Refino e do Fator de Utilização das Refinarias Nacionais (1997-2003)	37
Tabela 4.1: Expectativa Mundial de Matérias-Primas para a Petroquímica	44
Tabela 4.2: Composição do Gás de Refinaria Disponível para a Ampliação da Petroquímica União (PQU)	46
Tabela 4.3: Projeção de Demanda das Principais Resinas Termoplásticas (t/a)	49
Tabela 4.4: Projeção de <i>Déficit/Superávit</i> da Capacidade de Resinas Termoplásticas (t/a)	49
Tabela 5.1: Preços Internacionais de Petroquímicos (baseados em dados de março/2005)	62
Tabela 6.1: Parâmetros Típicos de Operação para DCC, FCC e Craqueamento a Vapor	73
Tabela 6.2: Parâmetros Típicos de Operação de um CPP	74
Tabela 6.3: Comparação entre o Perfil de Aromáticos na Nafta obtida por DCC, CPP e Craqueamento a Vapor	75
Tabela 6.4: Rendimentos Gerais de FCC Convencional e PetroFCC a partir de VGO típico	77
Tabela 7.1: Produção Estimada do Comperj, Elaborada Durante a Primeira Fase de Planejamento	115

1 - Introdução

A indústria petrolífera é um segmento estratégico da economia, relacionando-se com diversos outros setores a montante e a jusante. No cotidiano das pessoas, os derivados de petróleo participam de maneira intensa, como em combustíveis, fibras e utensílios.

A cadeia produtiva da indústria do petróleo envolve atividades intensivas em capital, que vão desde a exploração e produção das jazidas petrolíferas até a comercialização dos derivados, conforme mostra a figura 1.1. O sistema industrial petrolífero tradicionalmente divide-se em dois segmentos: *upstream* e *downstream*. O primeiro compreende as atividades de exploração e produção, o que inclui a prospecção geofísica das jazidas e o armazenamento do óleo extraído. O segundo agrupa as atividades de refino do óleo assim como o transporte, distribuição, revenda e comercialização dos derivados.



Figura 1.1: Segmentos Básicos da Indústria do Petróleo e do Gás Natural

Fonte: Adaptado de GOMES, 2000

A matéria-prima que origina toda esta importante indústria é um recurso natural não-renovável. Portanto, rigorosamente, não se produz petróleo: encontra-se e extrai-se o petróleo de reservas pré-existentes que precisam ser constantemente procuradas e descobertas. Estas

reservas estão distribuídas, em quantidade e qualidade, de forma desigual no planeta, o que origina grandes diferenças na estrutura de custos de produção entre as firmas e mercados. É esta especificidade, única entre as atividades econômicas modernas, que condiciona as possibilidades de geração de altas rendas diferenciais e vantagens competitivas na indústria petrolífera em todos os seus segmentos, desde a exploração e produção até a distribuição e comercialização (TAVARES, 2005).

O petróleo¹ é uma mistura complexa de diversas substâncias, onde predominam compostos conhecidos como hidrocarbonetos. O petróleo, em seu estado bruto, apresenta pouca ou nenhuma utilidade. Para que dele se obtenham benefícios, é necessário realizar diversas etapas de processamento, que consistirão na separação, conversão e tratamento de suas frações. As especificidades de cada tipo de petróleo e as técnicas empregadas para o seu processamento fazem com que o perfil de derivados obtidos seja variável.

A “arte” de compatibilizar as características dos vários petróleos que devam ser processados numa dada refinaria com a necessidade de suprir-se de derivados em quantidade e qualidade uma certa região de influência dessa refinaria, faz com que surjam arranjos de várias unidades de processamento, para que esta compatibilização seja feita da forma mais racional e econômica possível. O encadeamento das várias unidades de processo dentro de uma refinaria é o que se denomina de “Esquema de Refino” (ABADIE, 2003).

Uma refinaria de petróleo ao ser planejada e construída pode se destinar a dois objetivos básicos:

- Produção de combustíveis e matérias-primas petroquímicas; e,
- Produção de lubrificantes básicos e parafinas.

Segundo Abadie (2003), o primeiro objetivo constitui a maioria dos casos, uma vez que a demanda por combustíveis e matérias-primas petroquímicas é muito maior que a de outros produtos.

No cenário atual, o setor petroquímico vem ganhando destaque devido ao aquecimento das economias nacional e internacional, que estimulou a procura por produtos petroquímicos, como as resinas. A procura por combustíveis fósseis continua intensa, porém existe um forte

¹ Neste texto, os termos óleo cru, óleo ou somente cru serão usados como sinônimos do petróleo. Entretanto, na língua inglesa, por exemplo, há uma certa diferenciação entre *petroleum* (petróleo, em inglês) e *crude oil* (óleo cru, em inglês): o primeiro termo é mais abrangente, englobando o *crude oil*, condensado e derivados do gás natural, entre outros; já o segundo termo refere-se ao óleo que é encaminhado para processamento nas refinarias, como o Marlim e o Árabe Leve (EIA, 2006).

apelo ambiental para o uso de combustíveis mais limpos, como o álcool e o biodiesel, o que torna o seu suprimento bastante complexo no futuro. Portanto, há riscos para o refinador oriundos tanto da quantidade quanto da qualidade futura dos combustíveis fósseis.

Devido à sua complexidade, é comum tratar a cadeia petroquímica em termos de três gerações consecutivas, como mostram Gomes *et al* (2005), Nakano *et alli* (2003) e Montenegro *et al* (1999). A primeira geração agrupa as unidades produtoras de petroquímicos básicos: olefinas (eteno, propeno e butadieno) e aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos). Estas unidades também são conhecidas como centrais petroquímicas. Pela facilidade de logística de suprimentos, geralmente localizam-se perto de suas fontes de matérias-primas: as refinarias de petróleo e campos de produção de gás natural. As unidades de segunda geração, a partir dos produtos da geração anterior, produzem principalmente intermediários e resinas termoplásticas. As empresas de terceira geração, mais conhecidas por empresas de transformação plástica, são as responsáveis por transformar os produtos da segunda geração e intermediários em materiais e artefatos, que podem seguir para outros setores (embalagens, construção civil, elétrico, eletrônico, automotivo, etc) ou para o usuário final. A figura 1.2 ilustra um esquema simplificado da cadeia produtiva petroquímica.² Os petroquímicos básicos são responsáveis pela síntese de diversos produtos químicos orgânicos. Nas figuras 1.3 e 1.4, mostra-se resumidamente a diversidade de aplicações do eteno e do propeno, respectivamente.

² É importante notar que a cadeia produtiva petroquímica é muito vasta, contando com um grande número de intermediários e produtos finais. Assim, a figura ilustra apenas uma pequena parte desta cadeia. Para fins de complementação à figura, torna-se necessário mencionar que o butadieno possui uma expressiva participação na cadeia petroquímica. Por exemplo, através da copolimerização entre butadieno e estireno é obtida a borracha estireno-butadieno (SBR), uma importante borracha sintética que é bastante usada em pneus, dentre outros. O butadieno também contribui para a produção do plástico de engenharia ABS, copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno.

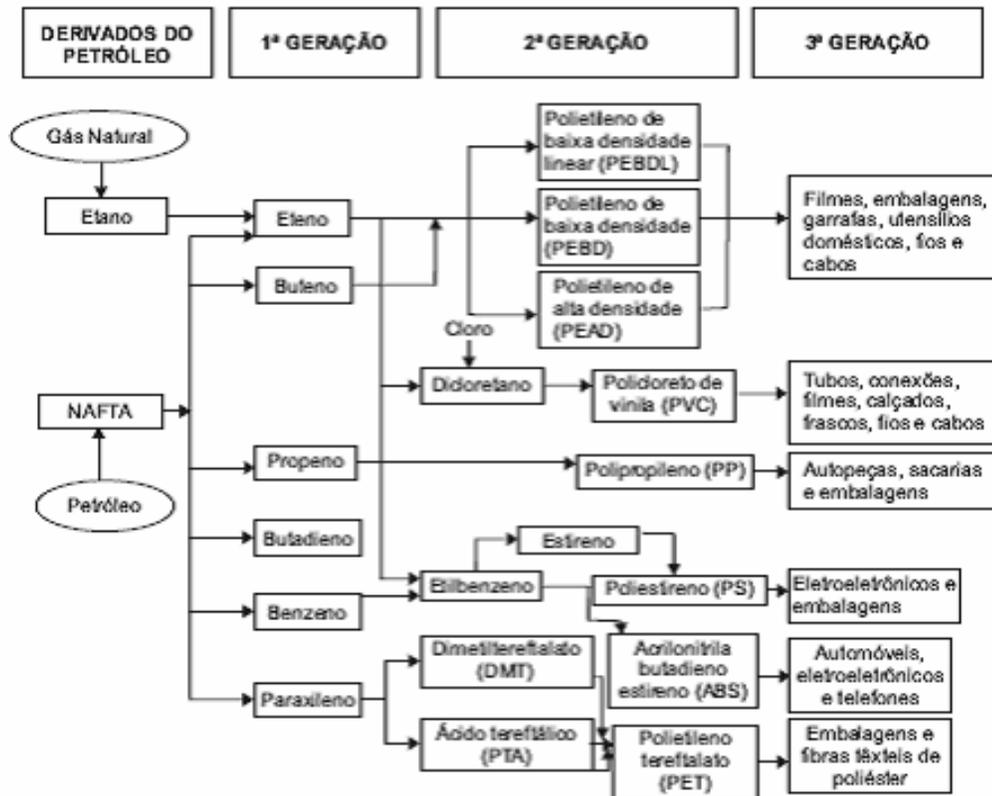


Figura 1.2: Estrutura Simplificada da Cadeia Produtiva Petroquímica

Fonte: GOMES *et al*, 2005

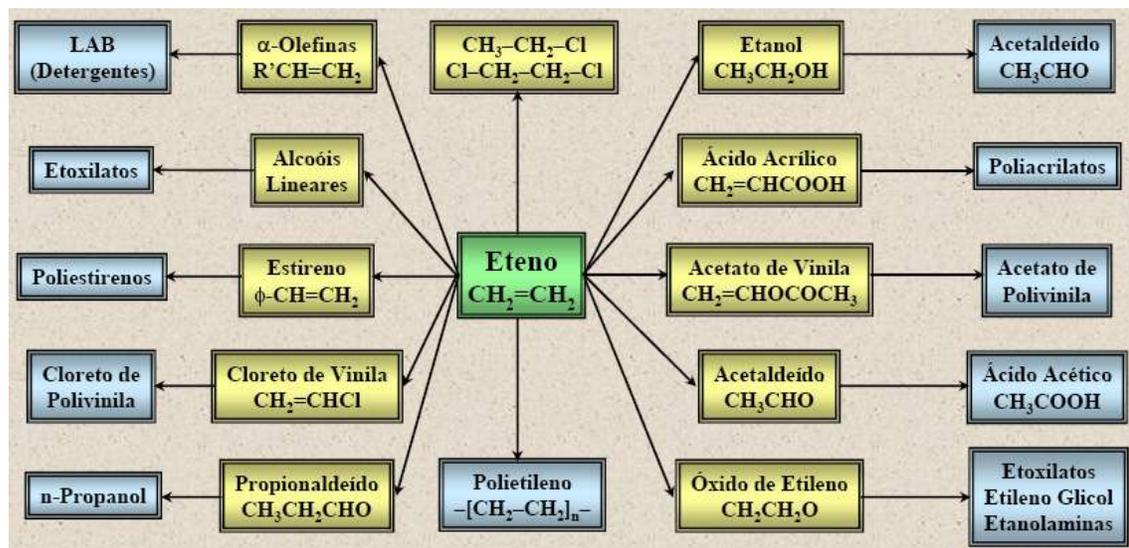


Figura 1.3: Algumas Aplicações do Eteno

Fonte: DANTAS NETO *et alli*, 2005

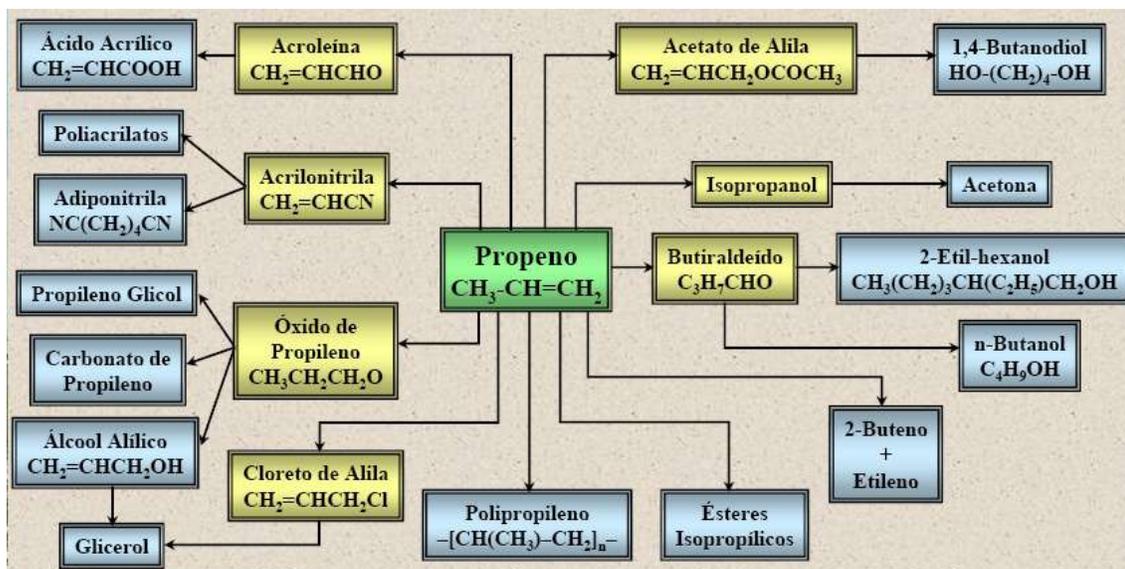


Figura 1.4: Algumas Aplicações do Propeno

Fonte: DANTAS NETO *et alli*, 2005

Desta maneira, nota-se uma inerente ligação entre o refino e a petroquímica, visto o encadeamento destas atividades. Portanto, a dinâmica do mercado de petroquímicos básicos afeta não só a petroquímica, mas também o refino. Deste modo, algumas empresas do setor, como a Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras), seguem a lógica da integração vertical, atuando tanto no *upstream* quanto no *downstream*, para obter benefícios como a oportunidade de alavancar as margens de refino, aumentar a otimização global da refinaria e produzir derivados de maior valor agregado.

Assim, a concepção de refinarias petroquímicas, que englobam a 1ª geração da cadeia produtiva petroquímica e que podem ou não estar integradas a um complexo petroquímico de 2ª e 3ª gerações, tornou-se uma alternativa para a produção de insumos petroquímicos, de modo a equacionar a crescente demanda.

1.1 - Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo mostrar como a gestão tecnológica pode contribuir para a definição do projeto de uma refinaria petroquímica no Brasil, peça fundamental no Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj). O empreendimento

volta-se para a produção de petroquímicos a partir de petróleos oriundos da Bacia de Campos, demandando um avançado esquema de produção. O Comperj, cujos sócios são a Petrobras, o Grupo Ultra e o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), encontra-se em fase de planejamento e deve entrar em operação em 2012.

Deste modo, serão abordadas a importância da integração da atividade de refino com a petroquímica e as principais tecnologias utilizadas para a promoção desta integração. Será dada especial atenção à refinaria petroquímica, através de sua caracterização e de exemplos deste tipo de empreendimento no mundo. A problemática do processamento do óleo brasileiro (Marlim) também será considerada no estudo.

1.2 - Motivação

O setor petroquímico não consegue promover a oferta de matérias-primas adequada à crescente demanda. O atual cenário petroquímico brasileiro é de participação crescente de matéria-prima importada, pois o parque de refino nacional (com idade média superior a trinta anos) foi construído para processar óleos mais leves (FERREIRA, 2004), enquanto a produção nacional é majoritariamente de óleo pesados, cujas algumas características em comparação a óleos mais leves estão apresentadas na tabela 1.1.

Óleo	Nacional	Importado
Características	Marlim	Árabe Leve
°API	19,70	33,30
S (%p/p)	0,75	1,63
N (%p/p)	0,45	0,09
Acidez (mg KOH/g)	1,01	0,08
Asfaltenos (%p/p)	2,60	1,10
Ni (ppm)	19,00	3,50
Va (ppm)	24,00	14,00
KUOP	11,60	- ³

Tabela 1.1: Quadro Comparativo de Típicos Óleos Nacional e Importado

Fonte: adaptado de MAGALHÃES, 2002 e SZKLO, 2005

³ Esta informação não estava disponível nas fontes consultadas.

Portanto, um estudo de possíveis alternativas para a maior integração refino-petroquímica mostra-se adequado à proporção que permite vislumbrar medidas para o “desgargalamento” do setor.

1.3 - Revisão da Literatura

Alguns estudos acerca de uma melhor caracterização tanto da atividade de refino quanto da petroquímica, mostradas a seguir, serviram de referencial teórico para a confecção deste projeto final de curso.

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

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

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

Moreira (2006) prosseguiu estes estudos sobre o suprimento de derivados no Brasil, visando a melhoria da oferta dos insumos petroquímicos básicos. Assim, a autora analisou a problemática da maximização de olefinas a partir de óleos pesados. Ela estudou alternativas a

partir de processos de conversão de frações pesadas do petróleo já existentes nas refinarias, em especial, o processo de craqueamento catalítico fluido.

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

Abadie (2003) forneceu informações básicas sobre o processamento de petróleo, incluindo as reações químicas e os esquemas dos processos de refino.

O livro de Szklo (2005) foi bastante explicativo quanto aos fundamentos do refino de petróleo, englobando também uma breve caracterização e possível evolução tecnológica das refinarias brasileiras.

1.4 - Metodologia

Inicialmente, realizou-se o levantamento do estado da arte do setor. Os materiais utilizados para tal fim foram teses, projetos de fim de curso, publicações técnicas, periódicos, informativos, sítios eletrônicos, meios de comunicação tradicionais (revistas e jornais) e patentes. As palestras, especialmente as do Ciclo de Seminários sobre Processos Químicos e Bioquímicos no Setor de Petróleo e Gás, realizadas pelo Programa de Recursos Humanos (PRH) - 13 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) na Escola de Química (EQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e as da Comissão de Petroquímica do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás (IBP), realizadas na sede do próprio IBP, juntamente com as visitas técnicas, mostraram-se valiosas fontes de informação. As entrevistas com profissionais da área também foram muito relevantes para este estudo.

Os dados coletados, de acordo com seus níveis de importância, foram selecionados para a elucidação do estudo e serviram como apoio técnico para o mesmo.

1.5 - Organização do Estudo

A dissertação foi dividida em oito capítulos, enunciados a partir deste, que tratam de aspectos relacionados ao refino e à petroquímica no país, numa tentativa de demonstrar a importância da gestão tecnológica para o aprimoramento de ambas as atividades.

O capítulo 2 - O Petróleo Brasileiro - apresenta as principais características do óleo nacional, como composição e classificação.

O capítulo 3 - A Atividade de Refino no Brasil - mostra os principais processos utilizados para o refino no país, assim como dados relativos ao volume e à origem do óleo processado no país.

O capítulo 4 - O Cenário Petroquímico Brasileiro - fornece dados sobre o estado presente do setor, problemas a serem enfrentados e perspectivas de crescimento.

O capítulo 5 - A Importância da Integração Refino-Petroquímica - exibe a necessidade de se estudar a interface destas duas atividades para um melhor abastecimento do mercado de derivados e aproveitamento dos benefícios advindos da integração.

O capítulo 6 - Tecnologias Desenvolvidas para a Integração Refino-Petroquímica - tem por objetivo descrever as principais tecnologias de refino ofertadas mundialmente a fim de se obter uma refinaria petroquímica.

O capítulo 7 - Exemplos de Refinarias Petroquímicas Integradas a Complexos Petroquímicos - pretende fornecer um panorama sobre estes empreendimentos, instalados ou em projeto no mundo.

Por fim, o capítulo 8 - Considerações Finais e Conclusões – proporciona, de maneira sucinta, os principais resultados obtidos a partir das análises realizadas ao longo da dissertação.

2 - O Petróleo Brasileiro

2.1 - Objetivo do Capítulo

O capítulo faz um breve histórico da indústria petrolífera internacional e nacional, e, introduz informações básicas sobre a matéria-prima que motiva o presente trabalho, em especial, a de origem nacional. Há também questões ligadas às previsões sobre a qualidade do petróleo nacional assim como as características dos principais óleos importados.

2.2 – Breve Histórico do Petróleo

2.2.1 – As Origens da Indústria Mundial do Petróleo

O homem lida com o petróleo desde a Antigüidade, segundo Yergin (1994). Neste contexto, o petróleo percorre uma ascendente trajetória de importância para o homem, passando de um item supérfluo a essencial.

Na Mesopotâmia, 3.000 anos a.C., já havia contato do homem com o petróleo (também chamado betume), que era usado como argamassa nas construções, na pavimentação de estradas, e, de um modo limitado e geralmente insatisfatório, na iluminação. Havia ainda um outro uso para o petróleo: o produto do vazamento, convertido em chamas, teve um papel amplo e muitas vezes decisivo na guerra. Já o naturalista romano Plínio, por volta de 100 d.C., descreveu o valor farmacêutico do betume de maneira semelhante à registrada nos Estados Unidos na década de 1850: capacidade de estancar hemorragias, curar dor de dente, controlar a febre e mais outras funções (YERGIN, 1994).

Entretanto, o conhecimento da aplicação do petróleo perdeu-se para o Ocidente por vários séculos, talvez pelo fato de as principais fontes conhecidas de betume estarem além das fronteiras do Império Romano. Mesmo assim, em muitas regiões da Europa, os vazamentos de petróleo foram observados e comentados da Idade Média em diante. A tecnologia de refino foi transmitida à Europa por intermédio dos árabes. Na maioria dos casos, porém, o petróleo era utilizado apenas com fins terapêuticos. Mais tarde, pela metade do século XIX, os camponeses cavavam poços manualmente para obter petróleo em estado natural, que refinado

fornecia querosene. Até o século XIX, o que faltava à indústria da Europa ocidental, mais que qualquer outra coisa, era a tecnologia de perfuração (YERGIN, 1994).

No século XIX, a explosão populacional e a transformação econômica que a Revolução Industrial disseminava por toda a parte intensificaram a demanda por uma iluminação artificial superior ao simples pavio impregnado de alguma gordura animal ou óleo vegetal. O óleo de cachalote (iluminante de alta qualidade) tornava-se cada vez mais caro e os outros iluminantes mais baratos, como o canfeno e o gás urbano (destilado do carvão), eram de qualidade inferior. Havia também uma segunda necessidade: a lubrificação. Os progressos na produção mecânica levaram à máquinas onde a fricção era demasiada para os lubrificantes comuns, como a gordura (YERGIN, 1994).

A inovação empresarial já havia começado a responder essas necessidades no fim da década de 1840 e no começo da seguinte, extraindo óleos iluminantes e lubrificantes do carvão e de outros hidrocarbonetos. Em 1854, foi requerida a patente para o querosene, um óleo iluminante de boa qualidade, que era extraído do óleo do asfalto ou de substâncias similares e posteriormente refinado. Este produto foi bem aceito nos Estados Unidos (EUA) e na Europa, onde a comercialização foi facilitada pela fabricação de um lampião adaptável à sua queima (YERGIN, 1994).

A indústria moderna do petróleo teve como um de seus eventos relevantes a observação por George Bissel de uma primitiva indústria de coleta de óleo, feita através de escumadeiras e trapos, quando estava de passagem pelo oeste da Pensilvânia em 1853. Intuindo o potencial energético e econômico do produto, Bissel cria a primeira empresa de petróleo do mundo, a Pennsylvania Rock Oil Company, e contrata Benjamin Sillimans, professor respeitado no mundo científico do século XIX, para que testasse as propriedades do óleo como iluminante e lubrificante. O professor confirma as excelentes propriedades do óleo de pedra (YERGIN, 1994).

A questão de importância crítica para a empresa era a comprovação da existência de um suprimento suficiente e obtível de óleo de pedra⁴, que viabilizasse uma proposta substancial de pagamento. Eles sabiam que o petróleo borbulhava nos mananciais ou vazava nas minas de sal da área ao redor do Córrego Oil, no noroeste da Pensilvânia (EUA). Uns poucos barris dessa substância escura e de cheiro forte eram obtidos por meios primitivos:

⁴ Maneira pela qual o petróleo também era conhecido. Tratava-se de um modo de distinguí-lo dos óleos vegetais e de gorduras animais.

escumando-a da superfície dos mananciais e dos córregos ou torcendo trapos ou cobertores embebidos em água oleosa. Então, Bissell propôs a idéia da adaptação da técnica de perfuração de poços de sal diretamente para o petróleo. Em vez de escavar, seria possível perfurar para obter óleo de pedra, o que outros grupos já vinham tentando (YERGIN, 1994).

Bissel e Sillimans constituem, então, uma nova empresa, Seneca Oil Company, com a finalidade de explorar bacias sedimentares na região de Titusville, no noroeste da Pensilvânia. O encarregado das atividades era Edwin Drake, conhecido como Coronel Drake, que em 27 de agosto de 1859 fura o primeiro poço de petróleo, a 21 metros de profundidade, nas planícies do estreito vale do Córrego Oil. Esta data é considerada o marco inicial da indústria moderna do petróleo (YERGIN, 1994).

Mais tarde, no início do século XX, um novo panorama é apresentado à indústria do petróleo: novas províncias petrolíferas, novas companhias, a rápida ascensão do automóvel e a difusão da eletricidade. Atentas às novas mudanças, as companhias adaptam suas refinarias à produção de gasolina e procuram aumentar sua capacidade competitiva (ARAGÃO, 2005).

Assim, a indústria petrolífera passa a representar um papel cada vez mais importante no cenário mundial. O petróleo torna-se uma questão não só econômica, mas também geopolítica. A história do petróleo passa a se confundir com a história dos países e das empresas envolvidas nesta indústria. Mais detalhes sobre o tema podem ser encontrados nos trabalhos de Aragão (2005) e Yergin (1994).

2.2.2 – A Evolução da Indústria Brasileira de Petróleo

A história do petróleo no Brasil começa em 1858, quando o Marquês de Olinda assina o Decreto nº 2.266 concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, em terrenos situados às margens do Rio Marau, na então província da Bahia. Contudo, o primeiro poço brasileiro com o objetivo de encontrar petróleo foi perfurado somente em 1897, em São Paulo. Este poço atingiu a profundidade final de 488m e, segundo relatos da época, produziu 0,5 m³ de petróleo (THOMAS, 2001).

Entretanto, a indústria do petróleo brasileira, diferentemente da mundial, surge apenas em meados do século XX. Até então, a lenha é o energético predominante do período, cujo destino final eram as ferrovias baseadas nas locomotivas a vapor, a incipiente siderurgia a carvão vegetal e as indústrias (ARAGÃO, 2005).

Os anos 1920-1950 marcaram a transição e o deslocamento progressivo da economia brasileira, desde sua base agro-exportadora rumo à industrialização de grande escala. O crescimento industrial acelerado, notadamente das indústrias de bens intermediários desde os anos 30, pressionava a precária infra-estrutura nacional de transporte e de energia. Neste período, a percepção da vulnerabilidade do país face ao suprimento de derivados de petróleo animou intenso debate sobre as possibilidades de desenvolver a indústria petrolífera nacional, tornando a campanha “O petróleo é nosso” um marco da história social brasileira moderna. Havia a percepção da relação entre as atividades de *upstream* e *downstream* e, especialmente, que a nacionalização do refino seria a chave para o financiamento das atividades de pesquisa/exploração/produção - que concentram os maiores riscos e os custos da indústria petrolífera, observadas pelas lideranças do movimento pró-monopólio estatal de petróleo (ALVEAL, 2003a).

No cenário político brasileiro dos primeiros anos da década de 50, a campanha popular pela defesa do monopólio estatal do petróleo enfeixava uma árdua contenda de duas décadas entre propostas nacionalistas e privatistas a respeito da futura organização da indústria brasileira do petróleo. Os eventos dramáticos nacionais e internacionais que contextualizaram o período anterior (a crise mundial de 1929, a Revolução de 30, o Estado Novo, a Segunda Guerra Mundial) catalisaram a decisão que terminou por estabelecer o monopólio estatal do petróleo (ALVEAL, 2003a).

Em 3 de outubro de 1953, depois de anos de luta e de intensa mobilização popular, o presidente Getúlio Vargas sanciona a Lei nº 2.004, criando a Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras, empresa de propriedade e controle totalmente nacionais, com participação majoritária da União, encarregada de explorar, em caráter monopolista, diretamente ou por subsidiárias, todas as etapas da indústria petrolífera, menos a distribuição e comercialização (Art.5º, 6º e 39º). O monopólio previa também o controle das refinarias que fossem instaladas no país, ficando excluídas somente as refinarias que já se encontrassem em funcionamento no país até a data de promulgação da lei (Art 43º e 44º) (ARAGÃO, 2005). Contudo, vale lembrar que a Lei 2004 foi antecedida por várias importantes iniciativas de cunho institucional e organizativo das atividades petrolíferas (ALVEAL, 2003a).

Então, a Petrobras e indústria petrolífera brasileira crescem em importância e competência tanto internamente quanto externamente. Mais informações sobre o tema podem ser encontradas nos trabalhos de Aragão (2005) e Alveal (2003a).

2.3 – As Origens do Petróleo

Do latim, *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro (THOMAS, 2001).

Atualmente, a hipótese de origem orgânica do petróleo é a mais aceita. Admite-se que o petróleo tem origem a partir de matéria orgânica depositada junto com sedimentos no fundo de mares e lagos, por exemplo. Entretanto, para que haja o início da cadeia de processos que leva à formação do petróleo, é necessária toda uma interação de fatores propícios, como adequação do ambiente de deposição (com condições não-oxidantes e sedimentos de baixa permeabilidade, por exemplo), da matéria orgânica, dos sedimentos e das condições termoquímicas. Caso estes fatores estejam presentes, a matéria orgânica, incorporada aos sedimentos, passa a sofrer um processo de transformação, que envolve ações da temperatura, da pressão, da baixa oxigenação e das bactérias, que ocasionarão a formação do petróleo. Trata-se de um processo bastante longo, sendo que a formação das reservas de petróleo atuais data de milhões de anos atrás. Portanto, na escala de tempo antropogênica, o petróleo é um recurso não-renovável (THOMAS, 2001).

Assim, o tipo de hidrocarboneto gerado (óleo ou gás) é determinado pela constituição da matéria orgânica original e das condições de sua transformação. Portanto, óleos obtidos a partir de diferentes reservatórios possuem características variadas (THOMAS, 2001).

A idéia geral dos leigos em geologia do petróleo é de que as reservas existem sob a forma de grandes lagos subterrâneos de petróleo. Porém, esta idéia não corresponde à realidade. Se assim fosse, a exploração do petróleo seria uma atividade muito mais simples. Na verdade, o petróleo está armazenado em rochas sólidas, ocupando pequenos poros ou fendas (ALMEIDA, 2006). Para se ter uma acumulação de petróleo, é necessário que, após o processo de geração, ocorra a migração e que esta tenha seu caminho interrompido pela existência de algum tipo de armadilha geológica (THOMAS, 2001).

O petróleo, após ser gerado e ter migrado, é eventualmente acumulado em uma rocha que é chamada de reservatório. Esta rocha pode ter qualquer origem ou natureza, mas para se constituir em um reservatório deve ter uma porosidade suficiente para permitir o armazenamento do óleo. Além disso, é importante que esta rocha possua permeabilidade

suficiente para permitir o escoamento do óleo. Ou seja, é importante que os poros da rocha estejam interconectados (THOMAS, 2001; ALMEIDA, 2006).

A concentração de petróleo numa rocha reservatório não ocorre isoladamente. O óleo, em geral, é encontrado junto com gás e água. Devido ao efeito da gravidade, normalmente existe gás na parte superior da rocha reservatório, seguido de óleo na parte intermediária e água na parte inferior, todos armazenados sob pressão. Quando um poço é perfurado até a rocha reservatório, estes fluidos tendem a subir para a superfície devido à diferença de pressão. Portanto, a pressão do reservatório (também conhecida como energia do reservatório) terá grande importância na produção do petróleo ou gás (ALMEIDA, 2006).

Atendidas as condições de geração, migração e reservatório, para que se dê a acumulação do petróleo é necessário que alguma barreira se interponha no seu caminho. Esta barreira é produzida pela rocha selante, cuja característica principal é a baixa permeabilidade. Esta rocha também deve ser dotada de plasticidade, para que mantenha sua condição selante mesmo após submetida a esforços determinantes de deformações. Duas classes de rocha são selantes por excelência: os folhelhos e os evaporitos (sal). Outros tipos de rochas também podem funcionar como tal. A eficiência selante de uma rocha depende também da sua espessura e extensão (THOMAS, 2001).

Um dos requisitos para a formação de uma jazida de petróleo é a existência de trapas ou armadilhas geológicas, que podem ter diferentes origens, características e dimensões. O termo armadilha tem conotação ampla e engloba todas as variantes de situações em que possa haver concentração de hidrocarbonetos. As armadilhas podem ser classificadas em estruturais, estratigráficas e mistas ou combinadas. Mais detalhes sobre o assunto podem ser encontrados em Thomas (2001).

2.3.1 – Constituição do Petróleo

O petróleo, na realidade, não é uma substância pura, sendo constituído de uma mistura complexa de diversos compostos químicos. Apesar de existirem vários tipos de petróleo, há uma certa uniformidade nas composições elementares encontradas, como mostra a tabela 2.1.

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

Tabela 2.1: Análise Elementar do Óleo Cru Típico

Fonte: THOMAS, 2001

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (THOMAS, 2001). Os principais constituintes do petróleo serão estudados a seguir.

2.3.1.1 – Hidrocarbonetos

Hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por hidrogênio e carbono, a partir de 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), cicloalcenos (ou ciclolefinas) e aromáticos (ou arenos). Além disso, a cadeia hidrocarbônica alifática pode ser normal ou ramificada.

De acordo com Szklo (2005), os principais tipos de hidrocarbonetos encontrados no petróleo são os hidrocarbonetos saturados (parafinas normais, ramificadas e cíclicas) e os aromáticos. Ainda segundo o autor, é necessário atentar para a proporção dos diferentes compostos hidrocarbônicos no petróleo a ser processado, pois esta é uma importante variável na produção de um ou outro derivado.

2.3.1.2 – Outros Constituintes Orgânicos

Estes constituintes são compostos que contêm hetero-átomos, como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Eles podem aparecer em toda a faixa de ebulição do petróleo, mas tendem a se concentrar na frações mais pesadas (THOMAS, 2001).

2.3.1.2.1 – Compostos Sulfurados

O enxofre é o terceiro átomo mais abundante encontrado no petróleo com média de 0.65% em peso. Compostos sulfurados estão presentes em todos os tipos de óleo cru, na forma orgânica ou inorgânica, e em geral, quanto maior a densidade de petróleo, maior será o seu teor de enxofre. Estes compostos, além de indesejáveis, pois concorrem para aumentar a polaridade dos óleos (aumentando a estabilidade das emulsões óleo/água), são responsáveis pela 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. Em meio aquoso por produzir H_2SO_3 e H_2SO_4 (THOMAS, 2001).

2.3.1.2.2 – Compostos Nitrogenados

Os compostos nitrogenados, em geral, são responsáveis pelo envenenamento de catalisadores e, por oxidação, podem dar coloração aos derivados do petróleo (CUNHA, 2005). Além disso, os compostos nitrogenados também aumentam a capacidade de óleo reter a água em emulsão e propiciam a formação de gomas (THOMAS, 2001).

Estes compostos apresentam-se normalmente na forma orgânica, podendo ainda transformar-se, em pequena escala, em amoníaco. São termicamente estáveis e tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo (SZKLO, 2005). 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 (MARIANO, 2001).

2.3.1.2.3 – Compostos Oxigenados

Aparecem no petróleo de uma forma mais ou menos complexa, como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, cetonas, amidas e benzofuranos. De um modo geral, tendem a se concentrar nas partes mais pesadas do petróleo e são responsáveis pela acidez, coloração, odor, formação de gomas e corrosividade das frações de petróleo (THOMAS, 2001).

Estes compostos estão diretamente relacionados ao teor de acidez do óleo, que é medido através do índice TAN – *Total Acid Number*, expresso em mg KOH/g⁵. Com a deterioração da qualidade dos óleos ofertados em nível mundial, verifica-se uma crescente participação dos óleos ácidos no mercado. Estes óleos caracterizam-se pelo seu teor de ácidos naftênicos e orgânicos leves (ou seu grau de acidez), medido pelo TAN. Os ácidos naftênicos são particularmente importantes devido aos seus efeitos corrosivos nas refinarias, o que implica investimentos em metalurgia, para desenvolvimento e introdução de ligas avançadas resistentes à corrosão (SZKLO, 2005).

Por outro lado, nos óleos ácidos, a relação usualmente proporcional entre a densidade e o teor de enxofre dos diferentes tipos de petróleo não é necessariamente válida. Isto caracteriza uma peculiaridade destes óleos, que geralmente são pesados, mas com baixo teor de enxofre (SZKLO, 2005).

2.3.1.2.4 – Resinas e Asfaltenos

Resinas e asfaltenos são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (THOMAS, 2001). Estes compostos constituem as frações mais polares do petróleo e possuem estrutura molecular parecida, sendo que os asfaltenos têm maior massa molecular (GARSHOL, 2005).

⁵ Trata-se da quantidade de base que é necessária para neutralizar os compostos ácidos do óleo na sua titulação.

Ainda há muito que se avançar sobre a caracterização destes componentes, mas acredita-se que os asfaltenos encontram-se dispersos no petróleo e que as resinas têm um importante papel na estabilização dos asfaltenos. Além disso, a tendência de os asfaltenos se agregarem faz com que eles sejam distintos dos outros componentes do petróleo.

A agregação dos asfaltenos causa complexos efeitos não-lineares em fenômenos como a adsorção em superfícies sólidas, a precipitação, estabilidade de emulsões, reologia do fluido, etc. Estes fenômenos são extremamente indesejáveis na indústria petrolífera, tanto no *upstream* quanto no *downstream*. No *upstream*, os asfaltenos relacionam-se a problemas de entupimento das linhas de produção, como na figura 2.1, e obstruções nos meios porosos dos reservatórios. No *downstream*, os asfaltenos estão ligados à dificuldades na desestabilização da emulsão água em óleo na etapa de dessalgação e à formação de coque, que desativa os catalisadores de certos processos de refino, como o craqueamento catalítico fluido.



Figura 2.1: Entupimento de Tubulação Causado por Deposição de Orgânicos Pesados

Fonte: BARBOSA JR., 2003

Aparentemente, a solubilidade dos asfaltenos no óleo cru, assim como a tendência de agregação e de adsorção à interfaces óleo/água devem ser controladas por fatores como a razão resina/asfalteno, a razão de aromaticidade das resinas e do meio do cru para os asfaltenos e a concentração de grupos funcionais polares (por exemplo, carbonilas, ácidos carboxílicos, amidas e fenóis) contidos nas frações de resinas e de asfaltenos de um dado óleo. Esses três modelos de solvatação estão mostrados na figura 2.2, na qual as propriedades que determinam a extensão da solvatação dos asfaltenos e seu efeito na atividade superficial são evidenciados (McLEAN *et alli*, 1997).

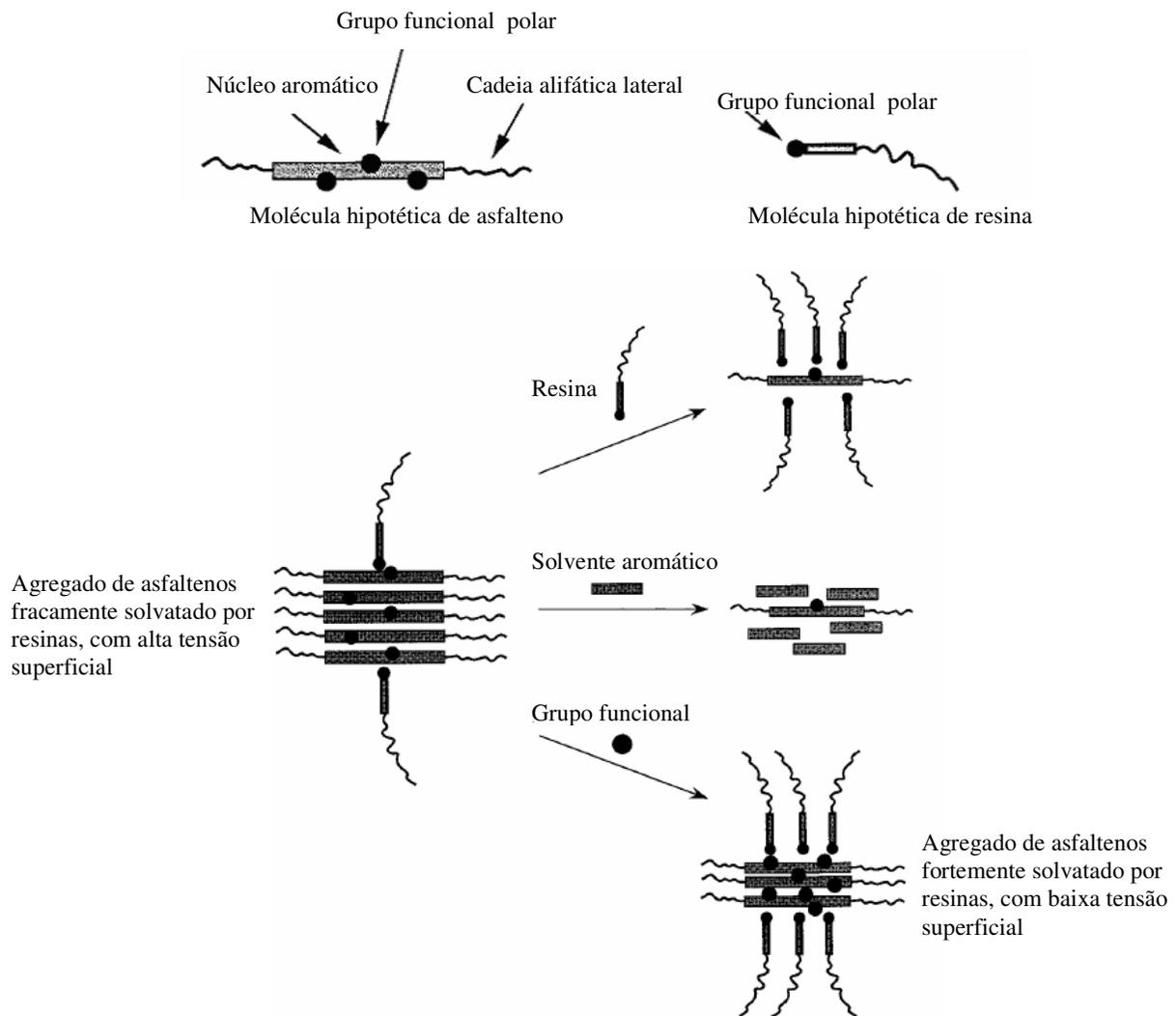


Figura 2.2: Esquemas de Modelos de Solvatação de Asfaltenos

Fonte: adaptado a partir de McLEAN *et alli*, 1997

2.3.1.2.5 – Compostos Metálicos

Estes compostos podem ser apresentados de duas formas: como sais orgânicos, dissolvidos na água emulsionada ao petróleo, ou na forma de compostos organo-metálicos. A presença de metais é mais comum em petróleos que tenham maior teor de enxofre e asfaltenos. Além disso, são responsáveis pelo envenenamento de catalisadores (CUNHA,

2005). Os metais que podem ocorrer no petróleo são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênio, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio, sendo os dois últimos de maior incidência (THOMAS, 2001).

2.4 – Classificação do Petróleo

O petróleo pode ser classificado de diversas maneiras. A classificação por curva de destilação é uma delas. Cada petróleo possui uma curva de destilação típica. Normalmente, quanto maior for o seu teor de carbono, maior será sua temperatura de ebulição. Isto significa que compostos hidrocarbonetos maiores, ou de maior massa molecular, têm maior temperatura de ebulição ou são menos voláteis. Aliás, a diferença de volatilidade entre os compostos que constituem o petróleo é a base fundamental para a separação desta “cesta” de hidrocarbonetos que é o petróleo (SZKLO, 2005).

A classificação também pode ser em função das curvas PEV – Ponto de Ebulição Verdadeiro. É uma destilação em que as temperaturas medidas correspondem ao equilíbrio líquido-vapor, no momento da condensação. A curva PEV identifica rendimentos de crus para condições equivalentes de destilação. Quanto mais leve é o petróleo, menor é o coeficiente angular de sua curva PEV (SZKLO, 2005).

As proporções das frações ou cortes que se obtêm a partir da destilação de petróleo também ajudam a caracterizar o petróleo. Estas frações representam o grupo de hidrocarbonetos cujo ponto de ebulição se encontra dentro de determinada faixa de temperatura (caracterizada por duas temperaturas ou pontos de corte), como mostra a tabela 2.2. Quando se comparam os produtos obtidos a partir de um mesmo perfil de destilação de dois petróleos diferentes, o que muda não é a temperatura de corte, mas sim quanto de cada produto se obtém nas faixas de corte pré-determinadas. Assim, a destilação de um petróleo mais leve, que é caracterizado por possuir uma proporção de hidrocarbonetos de menor peso molecular, promove a obtenção de maiores rendimentos em derivados leves e médios do que a destilação simples de um petróleo pesado (SZKLO, 2005).

Fração	T _{ebulição} (°C)	Composição Aproximada	Usos
Gás residual	<40	C ₁ -C ₂	Gás combustível
Gás Liqüefeito de Petróleo (GLP)	Até 40	C ₃ -C ₄	Gás combustível, uso doméstico e industrial
Gasolina	40-175	C ₅ -C ₁₀	Combustível, solvente
Querosene	175-235	C ₁₁ -C ₁₂	Iluminação, combustível
Gasóleo Leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo Pesado	305-400	C ₁₈ -C ₂₅	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ -C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduos	>510	C ₃₈₊	Asfalto, piche, impermeabilizantes

Tabela 2.2: Derivados de Petróleo e Faixas Típicas de Corte

Fonte: THOMAS, 2001; SZKLO, 2005

Outro modo de se caracterizar é em função do tipo de hidrocarboneto predominante, resultando as classes parafínica, parafínica-naftênica, naftênica, aromática intermediária, aromática-naftênica e aromática-asfáltica (THOMAS, 2001).

Quanto à densidade, o petróleo pode ser classificado segundo uma gradação que vai de *leve* (menos denso) a *pesado* (mais denso). Essa classificação é uma das mais comuns e foi instituída de acordo com as normas do *American Petroleum Institute*, sendo por isso conhecida como grau API⁶, que é um índice adimensional. Em 2006, é possível dizer que óleos leves possuem grau API acima de 30, médios na faixa de 21 a 30, pesados possuem grau API na faixa de 10 a 21 e ultrapesados têm grau API abaixo de 10.

Óleos leves são mais valorizados porque são capazes de fornecer grande quantidade de derivados nobres (por exemplo, olefinas leves, GLP, nafta, gasolina e destilados médios) a partir de tecnologias de refino relativamente simples e baratas. Os petróleos pesados, como o brasileiro Marlim, necessitam de um complexo esquema de refino para a produção destes

⁶ Quanto maior for a densidade do petróleo, menor será o grau API e mais pesado será o petróleo. Este índice é calculado através da expressão: $API = [141,5 / dr(60/60) - 131,5]$, onde $dr(60/60)$ é a densidade da amostra a 60°F, em relação à densidade da água a 60°F (densidade relativa), conforme Szklo (2005).

mesmos derivados. Portanto, são vendidos com deságio no mercado internacional. Estes tipos de petróleo também tendem a reunir, além do baixo grau API, uma série de outras características indesejáveis pelo fato de que as frações não-hidrocarbônicas costumam se concentrar em petróleos com maior densidade.

Quanto ao teor de enxofre, o petróleo pode ser classificado como *doce* (baixo teor) ou *azedo* (alto teor). São classificados como azedos os óleos com percentual de enxofre superior a 0,5%; estes têm seu valor comercial reduzido devido à corrosividade e toxicidade do enxofre, fatores estes contribuem para maiores custos no processo de refino (TAVARES, 2005).

O TAN é outro parâmetro de caracterização. Segundo Szklo (2005), o TAN é considerado alto quando está acima de 1,0.

O Fator de Caracterização⁷ (KUOP) é um fator proposto pela Universal Oil Products (UOP), que indica a natureza do óleo. Valores iguais ou superiores a 12,0 indicam predominância parafínica, enquanto a predominância aromática é dada por valores iguais ou inferiores a 10,0. Petróleos naftênicos têm KUOP inferior a 11,8. O KUOP é aditivo em misturas, na base da fração mássica (SZKLO, 2005).

Existem, ainda, caracterizações que se baseiam no teor de sais e sedimentos, viscosidade, cor e odor. Além das classificações já citadas, ainda é comum a divisão do petróleo em óleos convencionais e não-convencionais. No entanto, esta divisão não é rígida, sendo variável ao longo do tempo em função dos avanços tecnológicos no *upstream* e no *downstream*. Considera-se óleo convencional aquele cuja extração e processamento exigem tecnologias tradicionais, bastante conhecidas e relativamente simples. O Árabe Leve pode ser considerado um exemplo de óleo convencional. Portanto, este tipo de óleo é bastante apreciado, por oferecer boas margens à sua comercialização. Já os óleos não-convencionais exigem tecnologias mais complexas, devido à certas propriedades que possuem. Estes óleos podem possuir uma ou mais destas características: extração e produção em campos atípicos (como as areias betuminosas do Canadá ou os petróleos brasileiros em águas ultraprofundas), alto índice de acidez, alta concentração de compostos nitrogenados e sulfurados, assim como grau API bastante baixo, o que dificultam as atividades mencionadas. Os óleos não-convencionais ainda costumam apresentar dificuldades para o transporte. Por exemplo, muitas

⁷ Este índice é definido por: $KUOP = (T_B / d)^{1/3}$, onde T_B é o ponto de ebulição médio molar em graus Rankine ($^{\circ}F + 460$) e d é a densidade 60/60 $^{\circ}F$ (SZKLO, 2005).

vezes adicionam-se nafta e condensados aos crus ultrapesados (reduzindo a oferta destas matérias-primas para fins petroquímicos), para servirem como uma espécie de diluente, facilitando o transporte do óleo e seu posterior processamento.

2.5 – O Petróleo Nacional

Em abril do ano de 2006, o Brasil atingiu a auto-suficiência na produção de petróleo⁸, alcançando a marca de 1,8 milhão de barris por dia (bpd). A plataforma P-50 foi a grande responsável pelo feito, localizando-se na Bacia de Campos, no litoral do Rio de Janeiro (O GLOBO, 2006a). Aliás, esta região é a maior produtora nacional de petróleo, como mostra a figura 2.3.

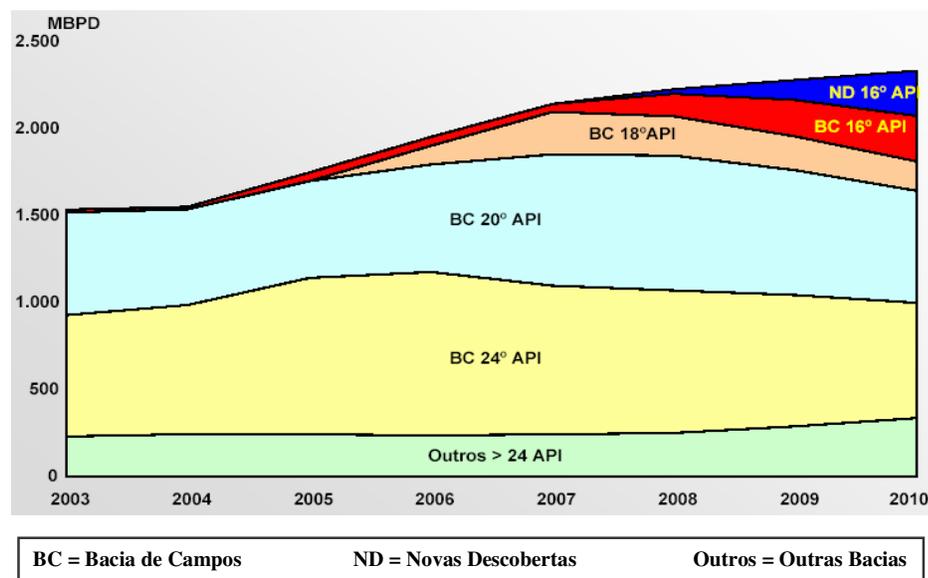


Figura 2.3: Evolução e Previsão de Origem da Produção de Petróleo Nacional (2003-2010)

Fonte: PETROBRAS, 2003

As jazidas de petróleo descobertas na Bacia de Campos garantem, com suas reservas, volumes para mais de 20 anos extração. Um dos seus campos mais importantes, o de Marlim,

⁸ A auto-suficiência anunciada pela Petrobras ocorre em termos de paridade do número de barris de petróleo processados nas refinarias com o número de barris produzidos nacionalmente. Ou seja, acontece apenas em termos de volume de petróleo necessário para o abastecimento do país em derivados. Isto significa que, devido às características do óleo nacional típico e do parque de refino brasileiro, as importações de petróleo mais leve devem continuar, mesmo que de maneira decrescente. A meta da Petrobras é fazer com que a participação do óleo nacional nas cargas processadas nas refinarias atinja 91% em 2010 (PETROBRAS, 2005).

por exemplo, produz óleo pesado em torno de 20° API. Pode-se dizer que este campo e o de Marlim Sul são os principais responsáveis pelo crescimento da oferta de petróleo nacional (MOREIRA, 2006). 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), como ilustrado na figura 2.4. 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 desenvolveu uma tecnologia de ponta de prospecção em profundidade, reconhecida internacionalmente.

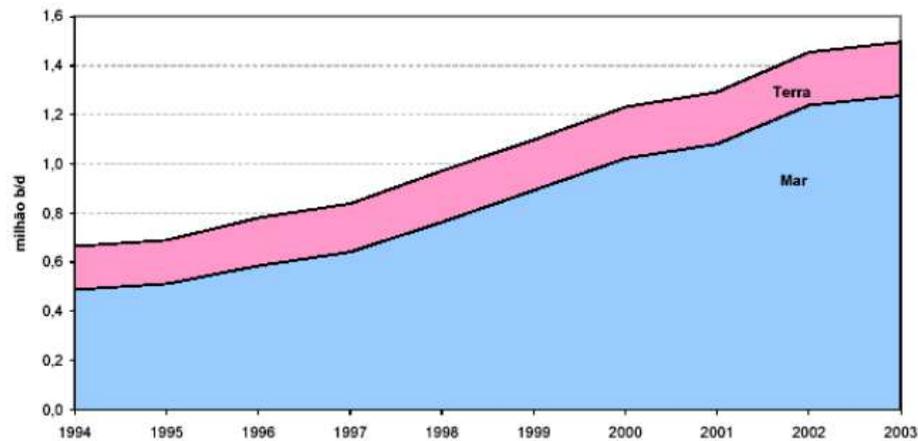


Figura 2.4: Gráfico da Evolução da Produção Nacional de Petróleo, por Localização (Terra e Mar), no Período de 1993-2003

Fonte: ANP, 2004

Outra característica dos óleos nacionais é o teor mais elevado de acidez naftênica, mostrado na figura 2.5, que gera problemas relativos à corrosão. A maior parte do petróleo produzido na Bacia de Campos apresenta teor de compostos nitrogenados acima da média mundial (SZKLO, 2005). O teor de metais contaminantes, especialmente de níquel e vanádio, no petróleo nacional também é elevado, o que ajuda a diminuir a atividade dos catalisadores durante o processamento. Por ser altamente naftênico, o Marlim produz uma gasolina de boa qualidade (SZKLO *et al*, 2006). Apesar de pesado, o óleo nacional possui baixo teor de enxofre, o que é uma vantagem.

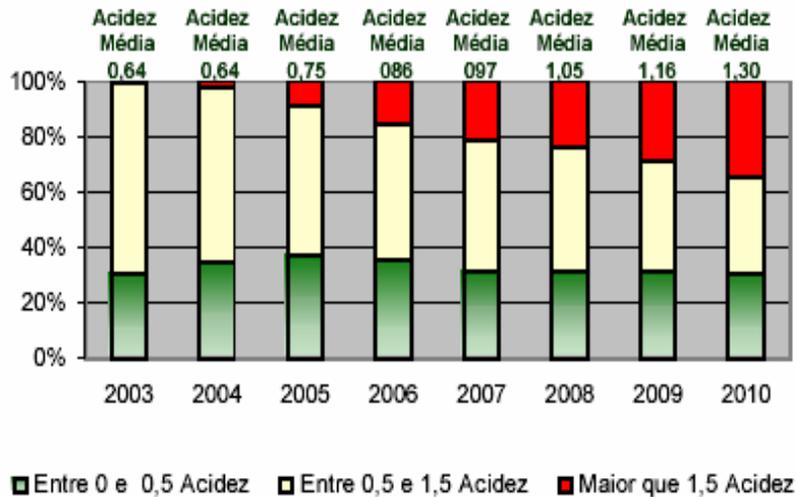


Figura 2.5: Evolução e Previsão da Acidez Média do Óleo Nacional

Fonte: VALENTE, 2004

O óleo nacional, por ser pesado e ácido, tem dificuldade de encontrar mercado, sendo comercializado com elevado desconto em relação a óleos de referência (leves) como o West Texas Intermediate - WTI e o Brent (TAVARES, 2005). Aliado ao fato de que cerca de 40% das reservas brasileiras consistem de óleos com grau API abaixo de 20 (SZKLO *et al*, 2006), portanto, existe um grande incentivo para que a Petrobras invista em tecnologias que se adequem ao processamento de óleos nacionais.

2.6 – O Petróleo Importado

Apesar de o Brasil ter atingido a auto-suficiência na produção de petróleo, isto não significa o fim das importações de óleo cru e derivados. O tipo de petróleo brasileiro, as características do parque de refino existente e o perfil da demanda de derivados fazem com que seja necessário importar petróleos mais leves, que processados juntamente com os nacionais, constituem a carga das refinarias, como aponta a figura 2.6.

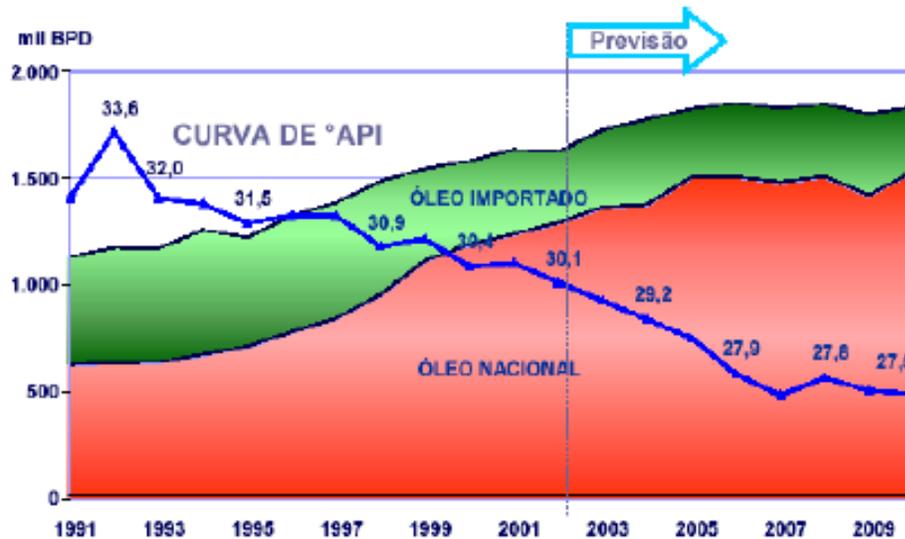


Figura 2.6: Previsão da Evolução da Origem e da Curva de °API do Petróleo Processado nas Refinarias Brasileiras (1991-2010)

Fonte: PETROBRAS, 2004

No início da década passada, o Brasil importava, em grande parte, petróleo oriundo do Oriente Médio. Este volume reduziu-se cerca de 65%, nestes 10 anos. A Arábia Saudita é o principal país fornecedor dentre os do Oriente Médio. Por exemplo, o Árabe Leve, leve parafínico, é importado principalmente para a produção de lubrificantes. Os petróleos africanos, que em 1993 representavam cerca de 20% do total importado, em 2002, passaram a contribuir com 52,4% do total importado, com grande contribuição da Argélia e Nigéria. Da mesma forma que os petróleos do Oriente Médio, os petróleos africanos, são, geralmente, mais leves que o petróleo brasileiro. Da América do Sul, o principal país fornecedor de petróleo é a Argentina (TAVARES, 2005). Através da tabela 2.3, é possível verificar a diminuição da dependência externa de petróleo e os principais exportadores de óleo para o Brasil.

Regiões	Importação de petróleo (mil b)					
	1994	1997	2000	2001	2002	2003
América do Norte	-	-	-	2.076	1.863	-
Estados Unidos	-	-	-	2.076	1.863	-
Américas do Sul	55.488	81.917	59.189	35.039	19.830	11.153
Argentina	36.990	46.518	34.501	20.634	12.972	7.616
Bolívia	-	-	502	2.798	2.272	3.089
Colômbia	-	528	7.860	723	-	-
Venezuela	18.498	34.481	16.325	10.828	4.587	197
Europa e ex-URSS	-	-	-	2.042	5.890	6.296
Alemanha	-	-	-	703	1.031	-
Itália	-	-	-	-	-	2.059
Noruega	-	-	-	-	-	1.425
Reino Unido	-	-	-	-	1.937	2.812
Rússia	-	-	-	-	1.035	-
Suíça	-	-	-	1.339	970	-
Oriente Médio	109.928	64.779	31.647	27.666	38.694	36.250
Arábia Saudita	62.628	38.123	20.696	24.921	24.097	26.162
Catar	1.862	-	-	-	-	-
Coveite	23.662	-	-	-	-	-
Emirados Árabes Unidos	1.761	176	1.200	-	-	-
Iêmen	-	7.378	1.266	1.304	-	-
Irã	19.417	19.102	-	-	233	251
Iraque	-	-	8.486	1.441	14.364	9.838
África	36.948	55.353	53.936	85.658	72.608	73.634
Angola	830	1.918	-	5.988	-	-
Argélia	13.201	21.401	33.315	29.349	30.621	25.886
Congo (Brazzaville)	918	-	1.875	2.860	1.494	1.790
Gabão	-	-	-	2.247	1.960	-
Nigéria	21.998	31.091	18.746	45.215	37.654	45.958
Total	202.364	202.049	145.350	152.481	138.885	128.213

Tabela 2.3: Principais Importações de Petróleos no Brasil, por Países e Blocos de Procedência (1994-2003)

Fonte: ANP, 2004

3 - A Atividade de Refino no Brasil

3.1 - Objetivo do Capítulo

O capítulo pretende fornecer maior compreensão dos processos que compõem o refino e do atual panorama do parque de refino brasileiro.

3.2 – Principais Processos de Refino

Originalmente, os processos de refino eram poucos e relativamente simples. Eles baseavam-se essencialmente na diferença de ponto de ebulição entre as frações de petróleo. Com o passar do tempo, foi necessário o surgimento de novas tecnologias que permitissem um maior aproveitamento e conversão das frações de petróleo, assim como uma melhor qualidade dos derivados obtidos e uma menor geração de resíduos.

Atualmente, é intensa a pesquisa pela melhoria dos processos de refino disponíveis, visando principalmente superar os desafios oferecidos pelo processamento de óleos não convencionais, como o Marlim.

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

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

3.2.1 – Processos de Separação

Estes processos são de natureza física, não alterando a natureza das moléculas envolvidas. Eles ocorrem por ação de energia (na forma de modificações de temperatura e/ou pressão) ou de massa (na forma de relações de solubilidade a solventes) sobre o petróleo ou suas frações. (ABADIE, 2003). Exemplos destes processos são a destilação atmosférica e a vácuo, desaromatização a furfural, desparafinação a Metil-isobutil-cetona (MIBC), desoleificação a MIBC, extração de aromáticos e adsorção de n-parafinas.

3.2.2 – Processos de Conversão

Estes processos são de natureza química, englobando reações de quebra, reagrupamento e reestruturação molecular. As reações específicas de cada processo são conseguidas por ação conjugada de temperatura e pressão sobre os cortes, sendo bastante freqüente também a presença de um agente promotor reacional (catalisador). Conforme a presença ou ausência desse agente, estes processos podem ser classificados em catalíticos ou não (ABADIE, 2003).

Os processos de conversão costumam ter alta rentabilidade, por conseguir transformar frações de baixo valor comercial (geralmente pesadas) em destilados leves e médios. Por isso, identifica-se uma forte tendência no aperfeiçoamento destas tecnologias. Processos catalíticos deste tipo são o craqueamento catalítico fluido (do inglês, *Fluid Catalytic Cracking* – FCC), hidrocraqueamento catalítico (do inglês, *Hydrocatalytic Cracking* – HCC), a alcoilação (ou alquilação), a reforma catalítica (ou reformação) e a isomerização. Processos não-catalíticos são o craqueamento térmico, a viscorredução e o coqueamento retardado.

3.2.3 – Processos de Tratamento

Também conhecidos como processos de acabamento, são de igual forma de natureza química, porém objetivam a melhoria de qualidade de cortes semi-acabados, eliminando ou reduzindo impurezas presentes em suas constituições. Estes processos podem ser classificados em duas categorias: convencionais e hidroprocessamento. Os primeiros são mais utilizados em frações leves, não requerendo condições operacionais severas ou grandes investimentos de implantação. Neste grupo incluem-se o tratamento cáustico e regenerativo (Merox), o tratamento com etanolaminas e o tratamento Bender. O hidroprocessamento, em sua forma mais severa, geralmente envolve processos de reação com anéis aromáticos, que levam à cisão do anel, liberando contaminantes como o nitrogênio e metais. Na forma mais branda, ocasiona, sobretudo, a saturação dos compostos, não causando a quebra dos anéis. No hidroprocessamento, o agente responsável pela remoção de impurezas é o hidrogênio, por ação conjugada de um catalisador e condições operacionais (ABADIE, 2003). Existem

diversos tipos de hidrotreamento, como hidrodessulfurização, hidrodesnitrificação, hidrodessoxigenação e hidrodessmetalização.

Os processos de tratamento vêm ganhando destaque devido ao maior aproveitamento de óleos não-convencionais (principalmente através de tecnologias de conversão que possuem sistema catalítico sensível à presença de impurezas) e ao afunilamento das especificações ambientais e de qualidade dos derivados de petróleo.

3.2.4 – 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).

3.2.5 – Panorama Geral e Principais Desafios Apontados para a Atividade

As principais empresas de petróleo buscam refinar o petróleo perto dos centros de consumo, de forma a reduzir os custos relativos de transporte⁹ e garantir a disponibilidade dos produtos nos principais centros consumidores (TAVARES, 2005). Um quadro comparativo com as principais características dos processos de refino mais usados é dado na figura 3.1.

Os principais desafios apontados para a atividade de refino advêm da deterioração da qualidade do cru processado e do perfil de produção de derivados necessário para o bom equacionamento do mercado. Atualmente, as tecnologias disponíveis não permitem um pleno aproveitamento dos óleos não-convencionais. Para superar estas dificuldades, nota-se um direcionamento do esforço tecnológico para processos de tratamento e de conversão (em

⁹ É melhor transportar óleo cru que derivados devido ao efeito de escala no processo de refino (maior volume) e à qualidade dos produtos acabados, que não podem ser misturados e seguem rígidas especificações.

especial estes). Maiores detalhes sobre os processos de refino descritos encontram-se em SZKLO (2005) e ABADIE (2003).

	Objetivo	Carga	Produtos	Tipo de Processo	Rendimentos Típicos
Destilação atmosférica	Desmembrar o petróleo em suas frações básicas	Petróleo bruto	Gás combustível, GLP, nafta de destilação direta, querosene, óleo diesel, resíduo atmosférico	Separação física	Função do tipo de petróleo a ser processado
Destilação a vácuo	Desmembrar o resíduo atmosférico em suas frações básicas	Resíduo atmosférico	Gasóleo leve de vácuo, gasóleo pesado de vácuo e resíduo de vácuo	Separação física	Função do tipo de óleo a ser processado
Craqueamento catalítico	Quebrar cataliticamente moléculas de gasóleos e resíduos para obtenção de gasolina e GLP	Gasóleo pesado e resíduo atmosférico	Gás combustível - GC, GLP, nafta craqueada, óleo leve de resíduo - LCO, óleo decantado - OD	Conversão química	GC: 4%; GLP: 20%; Nafta: 55%; LCO: 10%; OD: 5%; Coque: 6%
Coqueamento retardado	Craquear termicamente resíduo para obtenção de frações mais leves e coque	Resíduo de vácuo e resíduo atmosférico	GC, GLP, nafta de coque, GOL K, GOP K e coque de petróleo	Conversão química	GC: 6%; GLP: 4%; nafta: 10%; GOLK: 30%; GPK: 17%; coque: 33%
Reformação catalítica	Aromatizar cataliticamente moléculas de naftas parafínicas visando melhorar seu índice de octanagem ou para a produção de aromáticos puros	Naftas de destilação direta	Hidrogênio, GC, GLP e nafta aromática	Conversão química	Hidrogênio: 4%; gás combustível: 5%; GLP: 9%; nafta reformada: 82% (% em peso)
Geração de Hidrogênio	Produzir hidrogênio	Gás natural ou nafta e vapor d'água e coque verde	Hidrogênio e gás carbônico	Conversão química	Função da carga a ser processada
Hidrotratamento catalítico	Tratar cataliticamente com hidrogênio frações leves, médias e pesadas, visando melhorar suas respectivas qualidades	Naftas, querosene, óleo diesel, gasóleo, lubrificantes	O produto hidrotratado e frações mais leves que ele	Conversão química	Variável
Recuperação de enxofre	Produzir enxofre a partir de gás ácido residual	Gás ácido de unidades de tratamento	Enxofre puro e vapor d'água	Conversão química	Varia de acordo com o teor de H ₂ S presente no gás ácido

Figura 3.1: Quadro Resumo dos Principais Processos de Refino de Petróleo

Fonte: Adaptado de ABADIE, 2004

3.3 – Principais Tipos de Refinarias

Uma refinaria é composta por diversas partes:

- Numerosos processos de refino, como os descritos anteriormente;
- Utilidades, que são os sistemas e processos que fornecem vapor, eletricidade, tratam os resíduos e promovem as condições para que a refinaria opere em segurança;
- Área de armazenamento, onde o cru, os produtos intermediários e finais são estocados para uso ou descarte; e,
- Instalações para o recebimento e mistura (blending) do óleo cru e envio dos produtos finais (FAVENNEC, 2001).

A área ocupada por uma refinaria pode ser tão grande quanto milhares de metros quadrados, sendo que uma grande parte desta será referente ao armazenamento (FAVENNEC, 2001). Como dito anteriormente, não existe um único perfil de produção para as refinarias, sendo que o esquema de refino, o tipo de carga a ser processada e a existência de mercado consumidor são muito importantes na decisão do que será produzido.

Com a maior disponibilidade de tecnologias de refino tornou-se necessário um modo de comparar as diferentes refinarias existentes. Na maioria das vezes, a classificação das refinarias é função da complexidade de seu esquema de refino.

Rigorosamente, a complexidade de uma refinaria representa o custo de investimento de uma refinaria em termos das operações que nela são realizadas. De maneira simplificada, significa quantas vezes mais complexas são as operações realizadas na refinaria comparativamente à unidade de destilação atmosférica (TAVARES, 2005).

O índice de complexidade Nelson possibilita a distinção entre os processos de uma refinaria, tomando como base uma comparação que fornece informações de quão mais complexos são esses processos em relação à unidade de destilação atmosférica (unidade de referência de complexidade 1,0) (FERREIRA, 2004). Assim, a cada unidade de processo é atribuído um valor de complexidade, calculado pela razão entre o custo do barril de capacidade da unidade de processo e o custo do barril da unidade de destilação atmosférica. A fração do barril que vai para cada unidade de processo é multiplicada por seu respectivo valor de complexidade e a soma das complexidades de cada unidade de processo representa a complexidade da refinaria. A forma regular de calcular a complexidade de cada unidade de

processo é pela fração volumétrica relativa à capacidade de destilação atmosférica. No entanto, nos casos das unidades de alquilação, polimerização e produção de asfalto, aromáticos e lubrificantes a capacidade relativa é calculada com base na capacidade de produção e, não, de processamento da planta. O índice Nelson apresenta, porém, alguns problemas. Um deles é que o somatório agregado pressupõe processos em série, o que não é verdadeiro. Outro problema é que nem sempre custo equivale a capacidade de conversão, mas é função também de escala, material, aprendizagem (TAVARES, 2005).

Outra maneira de classificar as refinarias é dada por Clô (2000), levando-se em consideração o gradual aumento da proporção de frações leves e médias obtidas. O primeiro tipo de refinaria é a simples, com a separação das frações leves, médias e pesadas através da destilação atmosférica. Através de processos como a reforma catalítica e a hidrodessulfurização, unidades complementares melhoram a qualidade dos produtos. O segundo tipo é definido como complexo, devido à adição de unidades para a conversão de frações pesadas em outras mais leves através de processos como o craqueamento catalítico. A presença de processos ainda mais sofisticados para a conversão de frações pesadas, como a hidroconversão e a viscorredução caracteriza o terceiro tipo de refinaria, conhecido como conversão profunda. Entretanto, a maior complexidade de uma refinaria também costuma ser acompanhada por alto investimento inicial e elevados custos operacionais. Uma refinaria ultramoderna, de elevada capacidade de conversão, com baixa quantidade de emissões e produzindo derivados de ótima qualidade pode apresentar um investimento quatro vezes maior que uma refinaria da década de 70, conforme mostra a tabela 3.1¹⁰ (TAVARES, 2005).

	Investimentos (10 ⁹ \$)	Custos Operacionais Totais (\$/barril)
Simple	0,6	1,2
Complexa	1,79	2-3
Elevada capacidade de conversão e produtos de maior qualidade	3,21	5-8

Nota 1: Dados atualizados para 2002 conforme índice de inflação norte-americana.

Tabela 3.1: Investimentos e custos para diferentes configurações de refinarias

Fonte: TAVARES, 2005

¹⁰ Não foi informada a capacidade das refinarias usada como base de cálculo para os investimentos e os custos operacionais.

3.4 – O Parque de Refino Brasileiro

Atualmente, existem treze refinarias no país, sendo que onze pertencem à Petrobras e duas à iniciativa privada: a Ipiranga (do Grupo Ipiranga) e a Manguinhos (do consórcio formado pela Repsol e pela Yacimientos Petrolíferos Fiscales - YPF, da Argentina)¹¹. Um relevante atributo do refino brasileiro é a elevada concentração espacial, pois sua construção visou otimizar o conjunto do parque, maximizando as economias de escala na produção e, simultaneamente, minimizando as deseconomias de escala na distribuição: as refinarias foram construídas em locais próximos aos principais centros consumidores. O maior número delas, sete, encontra-se na região Sudeste, sendo que quatro concentram-se no estado de São Paulo, duas no Rio de Janeiro e uma em Belo Horizonte. A Região Sul possui mais três refinarias, e a região Norte/Nordeste outras três (TAVARES, 2005). A capacidade de refino nacional está expressa na tabela 3.2.

¹¹ A Petrobras também possui uma usina de processamento de xisto betuminoso, inaugurada em 1954, no Paraná, que, desde 1991, atua como um centro de desenvolvimento de tecnologia (TAVARES, 2005).

Refinarias (Unidade da Federação)	Capacidade de refino (m ³ /dia de operação)							
	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Total	292.840	295.890	300.500	309.500	309.500	310.200	320.550	320.550
IPIRANGA (RS)	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.700	2.700	2.700
LUBNOR (CE)	950	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
MANGUINHOS (RJ)	1.590	1.590	2.200	2.200	2.200	2.200	2.200	2.200
RECAP(SP)	7.000	7.000	7.000	8.500	8.500	8.500	8.500	8.500
REDUC (RJ)	36.000	36.000	36.000	38.500	38.500	38.500	38.500	38.500
REFAP (RS)	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000
REGAP (MG)	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000
REMAN (AM)	2.300	2.300	2.300	7.300	7.300	7.300	7.300	7.300
REPAR (PR)	27.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000
REPLAN (SP)	52.000	52.000	56.000	56.000	56.000	56.000	58.000	58.000
REVAP (SP)	36.000	36.000	36.000	36.000	36.000	36.000	40.000	40.000
RLAM (BA)	47.000	47.000	47.000	47.000	47.000	47.000	51.350	51.350
RPBC (SP)	27.000	27.000	27.000	27.000	27.000	27.000	27.000	27.000
Total (m³/dia- calendário)	278.198	281.096	285.475	294.025	294.025	294.690	304.523	304.523

Tabela 3.2: Capacidade de Refino das Refinarias Nacionais (1997-2004)

Fonte: ANP, 2005

As refinarias brasileiras contam com diferentes esquemas de refino, que vêm sofrendo constantes melhorias para uma melhor adequação do perfil de produção com o demandado pelo mercado. Com relação ao perfil de produção de derivados, as refinarias do sistema Petrobras são mais complexas (maior gama de derivados) do que as particulares (FERREIRA, 2004). Também é interessante notar a evolução da capacidade de refino e do fator de utilização para a maior parte das refinarias nacionais, como aponta a tabela 3.3.

Total	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
capacidade de refino (m ³ /dia de operação)	291.520	294.520	304.200	310.100	311.100	311.800	319.250
capacidade de refino (m ³ /dia calendário)	276.944	279.794	288.990	294.595	295.545	296.210	303.288
petróleo processado (m ³ /dia)	217.241	234.252	245.884	252.562	261.600	255.492	253.946
fator de utilização (%) (dia de operação)	74,5	79,5	80,8	81,4	84,1	81,9	79,5
fator de utilização (%) (dia calendário)	78,4	83,7	85,1	85,7	88,5	86,3	83,7

Nota: O fator de utilização (dia calendário) é calculado com base no volume de petróleo processado no ano e na capacidade de refino (m³/dia calendário). A capacidade de refino em m³/dia calendário é igual a 95% da capacidade de refino em m³/dia de operação)

Tabela 3.3: Evolução da Capacidade de Refino e do Fator de Utilização das Refinarias Nacionais (1997-2003)

Fonte: ANP, 2004

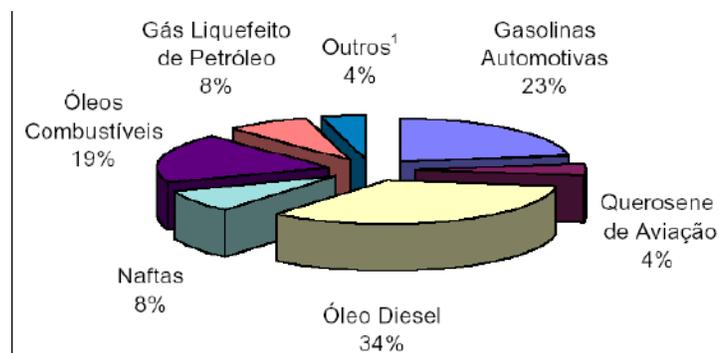
O fator de utilização da capacidade de refino qualifica parcialmente o desempenho econômico de uma refinaria. Isto, porque uma refinaria, para manter rentabilidade razoável, deve utilizar quase integralmente a sua capacidade instalada. Em princípio, para uma refinaria isoladamente, quanto maior o seu fator de utilização, melhor o seu desempenho econômico, dado que o conjunto de custos de uma refinaria deve ser repartido entre as quantidades produzidas. Assim sendo, as refinarias que operam com maior custo de refino – seja porque têm mais unidades de processamento, seja porque suas escalas não garantem sua rentabilidade - tendem a se preocupar mais com o seu fator de utilização (TOLMASQUIM *et al*, 2000).

Estes números significam que, caso haja um significativo aumento na demanda de derivados, as refinarias não poderão processar um volume de petróleo muito superior ao atualmente processado, mesmo porque existe uma pequena ociosidade na capacidade instalada devido ao tipo de petróleo processado. Vale destacar que não somente o fator de utilização determina a necessidade de ampliação da capacidade de refino, mas o balanço entre a oferta e a demanda de derivados melhor define a questão (TAVARES, 2005).

A capacidade de refino brasileira encontra-se praticamente estacionada com cerca de 1,9 milhões de barris diários desde os anos 80, quando as últimas refinarias da Petrobras foram inauguradas e, desde então, sofreram apenas incrementos marginais de sua capacidade (TAVARES, 2005). Com idade média superior a 30 anos, o parque de refino nacional foi construído para processar óleos mais leves (FERREIRA, 2004). Afinal, na época da

construção das refinarias era inexpressiva a oferta de crus considerados não-convencionais para os padrões atuais.

O perfil de produção de derivados nacionais encontra-se na figura 3.2. Este perfil não se encaixa perfeitamente à demanda interna, porém, mesmo se o volume de óleo cru processado fosse superior ao volume de derivados necessários, o equacionamento perfeito não seria obtido, devido à questões técnicas e às características da carga processada. A figura 3.3 apresenta a diferença entre os perfis de produção e demanda de derivados no Brasil para o ano de 2003.



[1] gasolina aviação, querosene iluminação, solventes, parafinas

Figura 3.2: Perfil de Produção de Derivados nas Refinarias Nacionais

Fonte: ANP, 2005

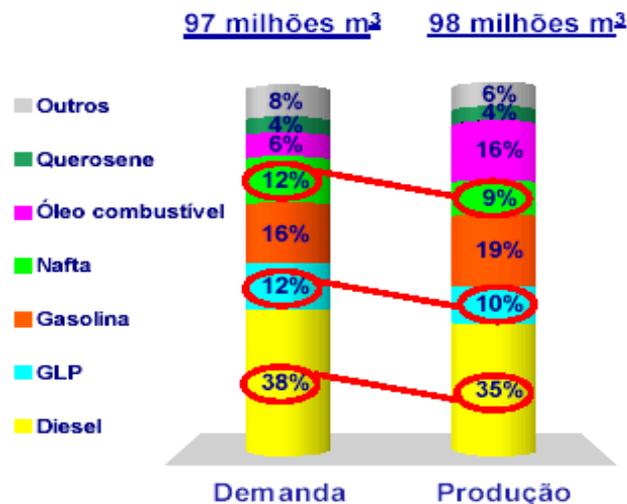


Figura 3.3: Perfil Demanda x Produção de Derivados no Brasil - 2003

Fonte: COELHO, 2004

Diversos estudos apontam para a necessidade de ampliação e modernização do parque de refino nacional, como indicado por MOREIRA (2006), TAVARES (2005) e FERREIRA (2004). Atenta a este cenário, a Petrobras planeja investimentos bastante significativos na área.

Algumas das estratégias de negócios do Plano Estratégico Petrobras 2015 são a redução da dependência de importação de óleo leve e derivados, a melhoria da qualidade dos derivados no Brasil e no exterior, o atendimento da demanda futura de derivados e a expansão seletiva da empresa no mercado petroquímico. Para cumprir estas metas, os investimentos na área de abastecimento do Plano de Negócios 2007-2011 da Petrobras somam US\$23,1 bilhões na área de abastecimento, sendo US\$14,2 bilhões no refino e US\$3,2 bilhões na petroquímica, como mostra a figura 3.4. Este total de investimento é cerca de 80% maior que o anunciado no Plano de Negócios 2006-2010 da Petrobras (figura 3.5) e reflete a inserção de novos projetos da empresa e aumento de custos, dentre outros (PETROBRAS, 2006a).

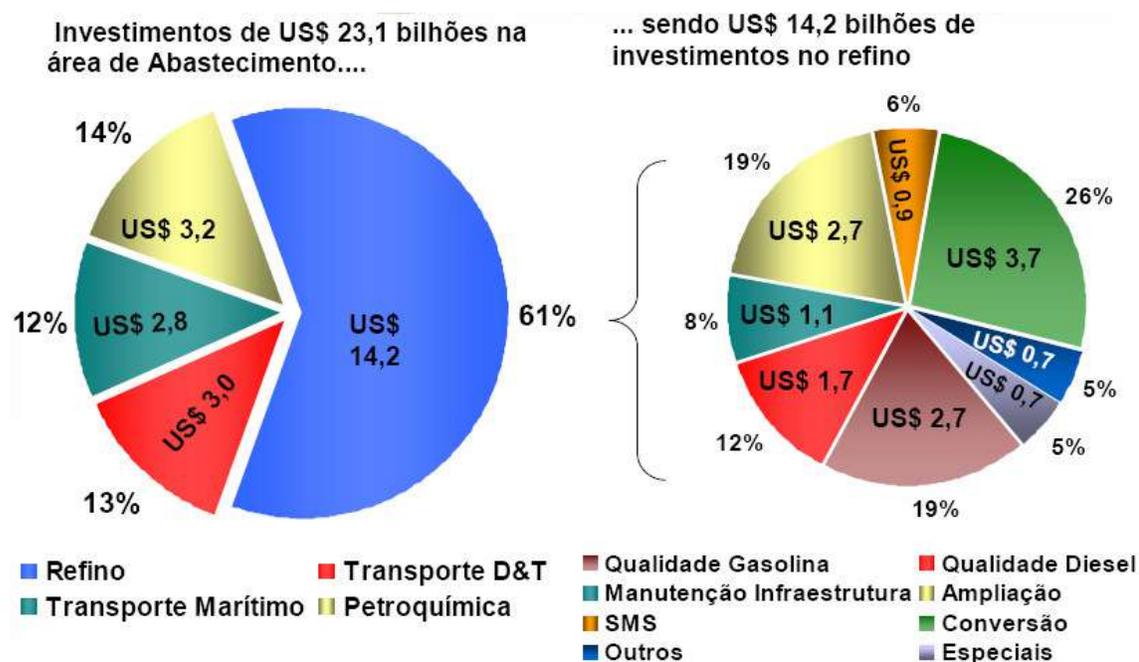


Figura 3.4: Investimentos da Petrobras na Área de Abastecimento e em Refino (2007-2011)

Fonte: PETROBRAS, 2006a

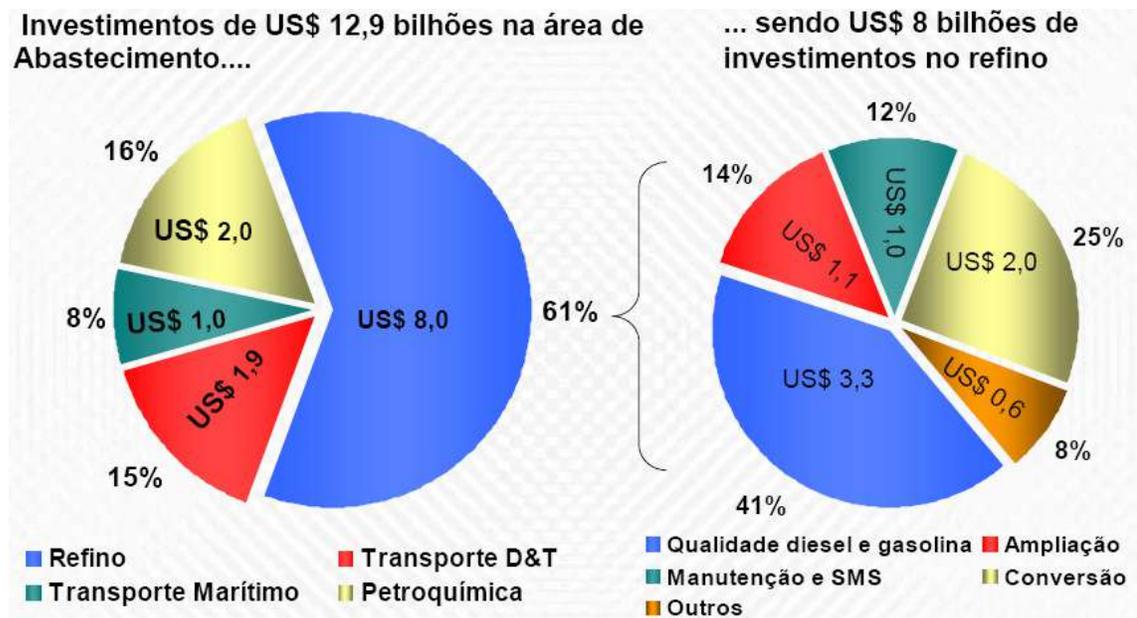


Figura 3.5: Investimentos da Petrobras na Área de Abastecimento e em Refino (2006-2010)

Fonte: PETROBRAS, 2005

A Petrobras recentemente anunciou o projeto de mais duas refinarias: uma em Pernambuco e a outra no Rio de Janeiro. Quanto à primeira refinaria, ainda não existem muitos detalhes disponíveis sobre o empreendimento, mas sabe-se que será localizada na região de Suape e terá como foco a produção de diesel. Cogita-se o processamento de petróleo venezuelano através de uma parceria com a Petróleos de Venezuela S/A (PDVSA). Já a segunda refinaria proposta apresenta uma maior número de informações disponíveis e será analisada com mais detalhes no decorrer deste estudo. Trata-se de uma refinaria com foco na produção de petroquímicos básicos a partir do processamento de petróleo proveniente da Bacia de Campos.

4 – O Cenário Petroquímico Brasileiro

4.1 – Objetivo do Capítulo

O capítulo apresenta as características da indústria petroquímica no país, perspectivas de crescimento e fatores de competitividade.

4.2 – Matérias-Primas Petroquímicas

O refino do petróleo permite a produção de diversos derivados, tanto para uso energético quanto não-energético. Os principais derivados energéticos são gás combustível, gás liquefeito de petróleo, gasolina de aviação, gasolina automotiva, querosene de aviação, querosene de iluminação, óleo diesel e óleo combustível. Os principais produtos não-energéticos são solventes, nafta petroquímica, gásóleo petroquímico, óleos lubrificantes, óleos isolantes, graxas, parafinas, resíduo aromático, resíduo asfáltico e asfaltos (ALMEIDA, 2006).

A indústria petroquímica faz uso, principalmente, de alguns derivados não-energéticos do petróleo (especialmente a nafta e gásóleos) e de gás natural, adicionando grande valor a estes produtos e dando-lhes uma vida útil maior que aquela obtida com a simples queima em busca de energia. Por exemplo, a figura 4.1 mostra algumas utilizações dos plásticos em certos setores da economia..

Setor	Vantagens apontadas para a utilização	Aplicação	Obs.
Automobilístico	Reduz o peso, e com isso, o consumo de combustível; possibilita designs modernos; aumenta a segurança; reduz os custos e tempo de produção; imune à corrosão.	Entre 60 e 90 quilos de plásticos por veículo, sendo: 63% em equipamentos internos; 15% no corpo externo; 9% no motor; 8% no sistema elétrico; 5% no chassis. As lavadoras pesam, em média, 18 Kg, dos quais cerca de 60% em plástico.	A introdução do plástico na indústria automobilística deu-se na década de 70. No final de década de 80, a média de aplicação nos carros nacionais era de apenas 30 quilos. Lavadoras de aço pesam, em média, 26 Kg.
Eletroeletrônico	Permite aliar rapidez e redução de custo no processo de produção, contribuindo para a redução do custo total (e preço) dos produtos. Ex: Lavadoras com gabinetes plásticos, eliminando etapas do processo como estamparia, furação, soldagem, tratamento químico e pintura.	Monitores: com peso aproximado de 12Kg, dos quais cerca de 20% referem-se a componentes de plásticos distribuídos entre gabinetes, suportes e botões.	A resistência ao calor faz com que seja utilizado também em gabinetes e peças de televisores, video-cassetes, microondas e telefones celulares.
Informática	Redução do peso total, adequado à alta tensão no interior dos equipamentos, resistência ao calor, etc.	Representa 45% dos materiais aplicados na fabricação de produtos da área médica.	Em bolsas de sangue, a aplicação representa 100%.
Saúde	Fácil modelagem, resistência a temperatura e choque, redução de peso em relação a outros materiais, inerte.	Do total movimentado, por ano, pela indústria de construção civil no país, estima-se que 10% sejam provenientes de produtos plásticos.	Já é possível construir uma casa utilizando apenas material plástico. Ex. casa construída no campus da USP, com objetivo de auxiliar em pesquisas e desenvolvimento do projeto de Sistemas de Esgoto 100% em plástico.
Construção Civil	Durabilidade e fácil acabamento.	Do revestimento das paredes internas ao assentos; conectores e filmes de revestimentos para janelas; aplicações externas de película de plástico.	Em aeronave, que funcionará à base de energia solar, e que está sendo testada pela NASA, o plástico aparece com destaque na sofisticada estrutura.
Aviação	Aplicação nas janelas reduz ruídos externos e filtra a entrada de raios ultravioletas. Aplicações externas de película de plástico, substituem a pintura na fuselagem dos aviões, reduzindo a necessidade de manutenção.	Em 1997, cerca de 25% do total de embalagens consumidas no país foram de plásticos. Essa participação refere-se a 34,6% do total de resinas transformadas.	Cerca de 90% das 249 mil/ton fabricadas de PET foram destinadas a esse segmento. Estimava-se que no início de 2000 o segmento de refrigerantes teria atingido uma produção de 11 bilhões de litros, dos quais 63% envasados em garrafas PET.
Embalagens			

Figura 4.1: O Uso dos Plásticos em Diversos Setores

Fonte: Adaptado de ECCIB, 2002

A principal matéria-prima do setor petroquímico nacional atualmente é a nafta, cujo consumo das três centrais petroquímicas baseadas neste insumo é hoje da ordem de 10 milhões t/a, sendo cerca de 7 milhões t/a fornecidas pela Petrobras e 3 milhões t/a supridas por importações feitas diretamente pelas centrais, com um significativo gasto de divisas, da ordem de US\$ 600 milhões/ano (GOMES *et al*, 2005).

Este fato torna-se preocupante para a economia brasileira especialmente se contextualizado no cenário mundial, que prevê uma dificuldade de fornecimento de nafta, devido tanto à deterioração da qualidade dos óleos processados quanto ao crescimento da demanda por petroquímicos básicos em nível internacional, como mostram Houdeck *et al*, 2001; Len *et alli*, 2004; Marcilly, 2003; Plotkin, 2005 e Szklo *et al*, 2006, dentre outros (SANTOS *et al*, 2006).

Além disso, logicamente, o preço dos derivados têm uma estreita ligação com o preço do barril de petróleo, que é sensível à uma série de fatores, principalmente os de cunho geopolítico. Através da figura 4.2, é possível notar o grande acréscimo de preço do barril de petróleo nos últimos anos. Ainda que haja uma redução no preço do petróleo no futuro, prevê-se a manutenção dos preços da nafta num patamar mais alto, em consequência de um crescimento do preço relativo da nafta em relação ao preço do petróleo. Entre 2002 e 2004, o preço da nafta partiu de cerca de US\$ 200/t para mais de US\$ 400/t, representando um crescimento de mais de 100% (GOMES *et al*, 2005). Para julho do ano de 2006, esperava-se que o preço da nafta vendida pela Petrobras no mercado interno alcançasse cerca de US\$ 620/t, acumulando uma alta de 30,5% desde o início do ano, segundo Vieira (2006).



Figura 4.2: Breve Histórico de Preços do Barril do Petróleo Brent

Fonte: HONKAMAA, 2006

A crescente demanda por produtos petroquímicos básicos estimula um maior suprimento de matérias-primas petroquímicas, exemplificado na tabela 4.1. No Brasil, atualmente, a utilização de fontes alternativas de suprimento, como o condensado (de gás natural e de campos produtores de petróleo) e as correntes residuais de gás de refinaria têm baixa participação na matriz de suprimentos, devido tanto à limitada quantidade disponível quanto à pequena diversidade de produtos que podem ser disponibilizados (GOMES *et al*, 2005).

EXPECTATIVA DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PETROQUÍMICA – MILHÕES T/A				
	2002	2005	2010	2020
Etano	35,3	41,4	55,6	74,6
Propano	19,2	26,8	32,1	34,5
Butano	7,7	9,7	10,9	10,0
Nafta	178,1	196,0	236,2	378,7
Gasóleo/Condensado	21,9	27,5	38,1	72,5
Outros	0,8	0,8	1,3	1,4
Total	263,0	302,2	374,2	571,7

Tabela 4.1: Expectativa Mundial de Matérias-Primas para a Petroquímica

Fonte: ABIQUIM, 2003

A produção de condensado está crescendo substancialmente e espera-se que atinja 5 milhões de barris por dia (bpd) em 2020. O maior produtor é o Oriente Médio, mas a África, a América do Norte, a Austrália e o Mar do Norte estão prevendo aumentos significativos em sua produção. Normalmente, o condensado é misturado com petróleo como carga de refino. Porém, a rápida expansão da produção irá disponibilizar boa parte dessa corrente como produto. Há um esforço de marketing ocorrendo, mas muitos produtores acreditam que é melhor processar o condensado e exportar a nafta obtida. Isto ocorre porque há baixa capacidade de separação por destilação na Ásia (grande importador de matéria-prima líquida), além do elevado teor de enxofre contido no condensado, bem como de outros contaminantes como o mercúrio (ABIQUIM, 2003).

De qualquer forma, a tendência é que o mercado de condensado cresça à medida que os produtores de olefinas encontrem dificuldades para garantir seu suprimento de nafta. O condensado, então, passa a ser uma opção real para aqueles que tem flexibilidade operacional de carga. Note-se que os condensados já são processados, no Brasil, seja como carga das refinarias ou diretamente pelas próprias centrais petroquímicas, em menor escala. Evidentemente, a efetiva utilização dos condensados vai depender do seu preço relativo no mercado (ABIQUIM, 2003).

Outra matéria-prima possível de ser utilizada é o gás de refinaria, oriundo do processo de craqueamento catalítico da unidade de FCC, principalmente para a produção de eteno. Esta matéria-prima pode ser normalmente usada como carga complementar em plantas de eteno devido à concentração expressiva de eteno e etano nela encontrada, conforme mostrado na tabela 4.2. Considerando que cerca de 45 % da massa do gás de refinaria constitui-se na corrente C_2 e que esta gera aproximadamente 70% de eteno na pirólise, o rendimento em eteno é próximo de 32% para cada tonelada de gás processado, excluindo-se perdas (ABIQUIM, 2003).

Componente	% massa
Hidrogênio	2
Metano	25
Corrente C ₂	45
Corrente C ₃	15
Corrente C ₄	2
Fração C ₅ +	1
Outros	10

Tabela 4.2: Composição do Gás de Refinaria Disponível para a Ampliação da Petroquímica União (PQU)

Fonte: ABIQUIM, 2003

De modo a reduzir problemas logísticos para o fornecimento desse gás, a central petroquímica deve estar próxima à refinaria. Há necessidade também da construção de dutos entre o fornecedor e o consumidor do gás, e, de uma unidade de processamento deste gás. O projeto de processamento do gás de refinaria deve incluir uma Unidade de Tratamento de Gás para remoção dos contaminantes típicos dessa matéria-prima (metais, gases ácidos, óxidos nitroso e amônia) e separação do corte C₂ (etano e eteno) que será alimentado na planta de olefinas da central. O processamento de gás gera quantidades pequenas de produtos pesados, não exigindo modificações nas outras unidades existentes de uma central (ABIQUIM, 2003). Entretanto, o uso deste gás para fins petroquímicos pode provocar a necessidade de a refinaria buscar outro energético para seu auto-consumo de energia, como o gás natural.

As recentes inovações no processo de craqueamento catalítico, particularmente nos sistemas de catalisadores, como apontado por ABIQUIM (2003), Marcilly (2003, 2001) e Houdeck *et al* (2001), estão transformando as unidades de FCC, características das instalações de refino, em importante instrumento na produção de olefinas leves, como o eteno e o propeno. Algumas destas novas tecnologias serão apresentadas no capítulo 6. Pode-se dizer que esses novos processos caminham no sentido de uma maior integração entre refino e petroquímica e reforçam a utilização de gases de refinaria como fonte de produção de olefinas leves (ABIQUIM, 2003).

4.3 – Perspectivas de Crescimento

A demanda por produtos petroquímicos possui uma estreita relação com o grau de aquecimento da economia, que pode ser medido através de parâmetros como o crescimento do produto interno bruto (PIB). Existe uma interconexão positiva existente entre níveis de renda e consumo petroquímico, que se materializa nos elevados coeficientes de elasticidade-renda estimados para a maioria destes produtos (ECIB, 1993).

Com o aquecimento da economia tanto mundialmente quanto nacionalmente, a demanda por produtos petroquímicos, principalmente os derivados de olefinas leves (eteno e propeno) sofreu um acentuado aumento, como mostra a figura 4.3.



Figura 4.3: Histórico e Projeção da Demanda Mundial por Alguns Petroquímicos

Fonte: FAIRON, 2005

Uma importante vantagem competitiva que pode ser explorada pela petroquímica brasileira é o tamanho do mercado interno. Ocorre que esse mercado, apesar de amplo em termos populacionais, é estreito em poder aquisitivo. Os elevados índices de concentração da renda nacional impedem que seja aproveitado todo o potencial do mercado (ECIB, 1993). O consumo per capita de resinas termoplásticas no Brasil ainda é baixo quando comparado a outros países, como mostra a figura 4.4.

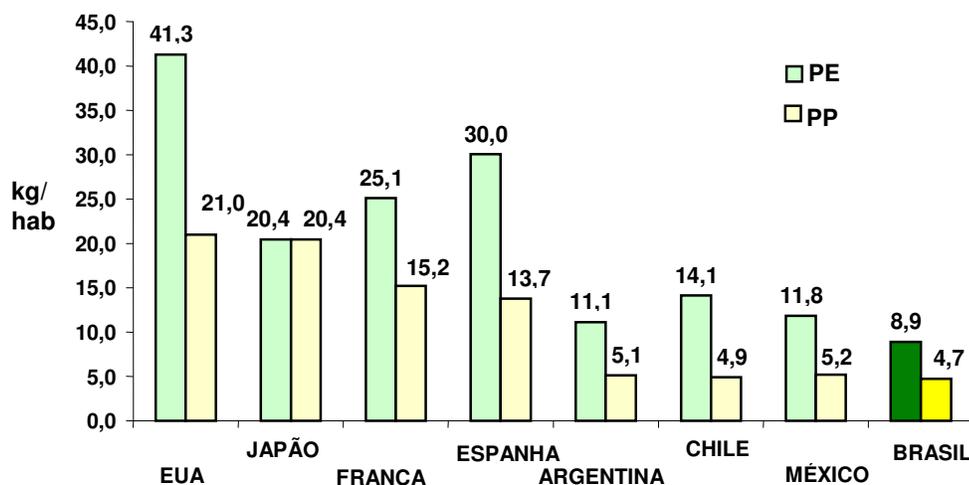


Figura 4.4: Consumo per capita (kg/habitante) de PE e PP

Fonte: FAIRON, 2005

O consumo per capita de embalagens no Brasil também é baixo em comparação com outros países. Este fato explica os altos índices de perdas de alimentos em seu trajeto do campo ao consumo. Segundo números da Organização Mundial da Embalagem (WPO), o consumo per capita de embalagens no Brasil é de US\$ 50/ano. Na Argentina e no Chile, por exemplo, é respectivamente US\$132 e US\$88 per capita/ano. Nos Estados Unidos este valor chega a US\$ 311 e no Japão a US\$ 460. Assim, o setor de embalagens de plástico ainda apresenta um potencial grande de crescimento, dado o baixo consumo *per capita* e as possibilidades de substituição de outros tipos de embalagens por plásticos (ECCIB, 2002).

Um estudo feito pelo Sistema de Informação sobre a Indústria Química (SIQUIM) da EQ/UFRJ, sob coordenação geral da Prof^a Adelaide Maria de Souza Antunes e coordenação técnica da Prof^a Suzana Borschiver, a pedido da Comissão Setorial de Resinas Termoplásticas (COPLAST) da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), fornece projeções da demanda nacional de petroquímicos no período 2004/2013. Este estudo considera dois cenários de crescimento do PIB: conservador e otimista, com dados fornecidos pela COPLAST. Avaliando o cenário otimista, tem-se crescimento do PIB de 3,5% em 2004 (bem abaixo do realizado de 5,2%), 4% em 2005, de 4,5% em 2006 e de 5% ao ano a partir de 2007. Esta projeção de demanda das principais resinas, em t/a, até 2013, está descrita na

tabela 4.3 e considera a elevada elasticidade histórica dos produtos petroquímicos em relação ao PIB.

ANO	PEAD	PEBD	PEBDL	PP	PET	PVC	PS
2006	847.007	645.100	465.585	1.347.754	581.625	776.261	335.761
2007	959.114	698.571	543.973	1.555.300	676.592	866.895	367.619
2008	1.086.059	756.473	635.560	1.794.806	787.066	968.111	402.500
2009	1.229.806	819.175	742.566	2.071.195	915.577	1.081.145	440.690
2010	1.392.579	887.074	867.589	2.390.146	1.065.072	1.207.376	482.504
2011	1.576.896	960.602	1.013.661	2.758.213	1.238.976	1.348.346	528.285
2012	1.785.609	1.040.223	1.184.327	3.182.960	1.441.275	1.505.775	578.411
2013	2.021.946	1.126.445	1.383.727	3.673.115	1.676.605	1.681.585	633.292

Tabela 4.3: Projeção de Demanda das Principais Resinas Termoplásticas (t/a)

Fonte: SIQUIM, 2004

Comparando-se a projeção de demanda apresentada na tabela 4.3 com a capacidade instalada da indústria petroquímica atual, desconsiderando qualquer futuro projeto de expansão, o superávit/déficit de capacidade em t/a, por resina, para os anos de 2008 e 2013, pode ser verificado na tabela 4.4 (GOMES *et al*, 2005).

ANO	PEAD	PEBD	PEBDL	PP	PET	PVC	PS
2008	145.941	37.527	114.440	(469.806)	(394.066)	(257.111)	219.120
2013	(789.946)	(332.445)	(633.727)	(2.348.115)	(1.283.605)	(970.585)	(11.672)

Tabela 4.4: Projeção de Déficit/Superávit da Capacidade de Resinas Termoplásticas (t/a)

Fonte: GOMES *et al*, 2005

O crescimento da demanda tem levado a um aumento da utilização da capacidade instalada em quase todos os grupos de produtos da cadeia petroquímica. Assim, com a perspectiva de crescimento do país, em poucos anos será atingido o limite de utilização da capacidade instalada. Isso pode levar a oferta de produtos a ser insuficiente e, conseqüentemente, elevar as importações, caso novos investimentos não sejam realizados para a ampliação da produção de resinas, sobretudo levando-se em consideração que investimentos em plantas petroquímicas levam cerca de dois a três anos para entrar em operação. Entretanto, para ofertas de maior escala, serão necessárias novas centrais, com

prazo de pelo menos cinco anos desde a concepção do projeto até a operação comercial. Dessa forma, a indústria petroquímica nacional vai ter de ganhar força e realizar uma série de investimentos para poder atender ao crescimento da demanda interna e ainda possivelmente alcançar o mercado externo, caso o cenário de preços internacionais continue atrativo para as exportações (GOMES *et al*, 2005).

Outro fato interessante de ser notado é que, enquanto a demanda total por eteno é maior que a por propeno, a taxa de crescimento do propeno ultrapassou a do eteno mundialmente no período de 1992-2004. O derivado de propeno responsável por todo esse aumento de demanda é o polipropileno (PP), que consome atualmente cerca de 64% da produção mundial de propeno (não incluindo o uso combustível) (PLOTKIN, 2005).

Este crescimento foi estimulado pelo advento dos catalisadores de PP de altíssima produtividade e o relativo baixo custo do propeno. Por exemplo, nos Estados Unidos, a razão da demanda de propeno/eteno (P/E) aumentou de 0,43 em 1992 para 0,54 em 2004. O mesmo fenômeno ocorreu na Europa Ocidental e no Ásia. Na Ásia, a razão da demanda de P/E alcançou 0,77. No Oriente Médio, esta tendência não se confirma devido à grande disponibilidade de etano a baixíssimo custo, sendo que a razão da demanda de P/E encontra-se próxima à 0,20. Conforme a taxa de crescimento do propeno continuar a superar a do eteno, haverá um abalo nas fontes tradicionais de suprimento desta matéria-prima, pois, historicamente, o propeno sempre foi considerado um subproduto da produção de eteno (PLOTKIN, 2005). O Brasil acompanha esta tendência de grande crescimento da demanda de propeno, como mostra figura 4.5.

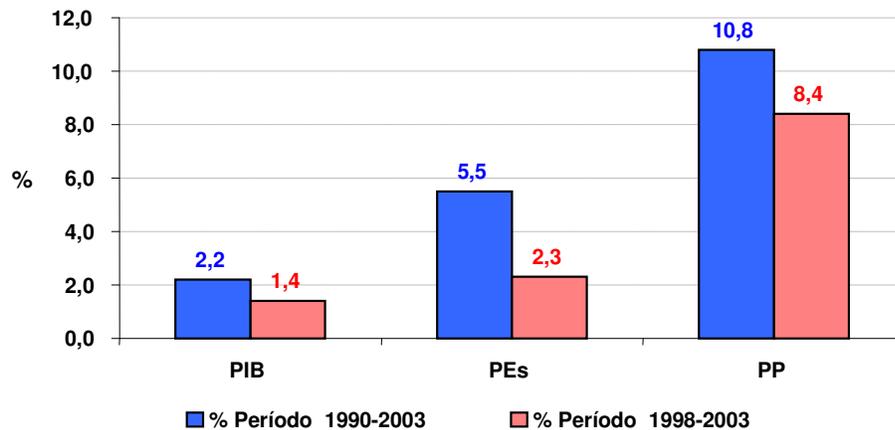


Figura 4.5: Taxa Média Composta Anual de Crescimento de Poliolefinas (Brasil)

Fonte: FAIRON, 2005

Assim, um estudo de possíveis alternativas para a maior integração refino-petroquímica mostra-se adequado, pois permite vislumbrar medidas para o “desgargalamento” do setor. Devido à grande interligação existente entre os segmentos da indústria petrolífera, o entendimento das características e problemas de um determinado elo não se resume ao simples estudo somente dele próprio, envolvendo também as interfaces com os outros elos da cadeia produtiva. Desta maneira, é importante analisar a importância da atividade de refino para a petroquímica.

4.4 – Pólos Petroquímicos Brasileiros

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

No início da década de 60, entra em operação a Refinaria Duque de Caxias (REDUC) no Rio de Janeiro, e, nas proximidades, foi construída uma fábrica de borracha sintética, com

pequena escala de produção e tecnologia adquirida da Firestone e da Goodyear. Efetuaram-se esforços para assimilação dessa tecnologia e para nacionalizar os serviços de engenharia e de bens de capital. Contudo, a instabilidade político-econômica do Brasil, de 1961 a 1964, estagnou o setor, assim como toda a economia do país, e, praticamente, anulou os investimentos produtivos (HEMAIS *et al*, 2001).

Desde o início, a evolução do setor petroquímico no país foi marcada por uma série de indefinições e incertezas legais e políticas. Porém, após 1964, o novo governo brasileiro deu prioridade ao desenvolvimento da indústria petroquímica e, com isso, foi promulgada uma série de medidas, para definir e estimular a participação da iniciativa privada, dentre as quais a isenção ou redução de impostos de importação sobre as matérias-primas, cujo destino fosse a viabilização de investimentos considerados essenciais na época, e sobre produtos industrializados para os equipamentos importados. Ao Estado coube as funções de planejamento, fixação de diretrizes políticas e coordenação global dos investimentos no setor, enquanto a atividade produtiva ficou a cargo da iniciativa privada (HEMAIS *et al*, 2001).

Assim, o estabelecimento da indústria petroquímica brasileira ocorreu pela adoção do modelo tripartite, através do qual as *joint-ventures* formadas eram constituídas, geralmente, de 1/3 de capital proveniente da companhia estatal brasileira de petróleo, Petrobras, através de sua subsidiária petroquímica, a Petroquisa (Petrobrás Química S.A.), 1/3 de sócio privado nacional e o 1/3 restante de sócio estrangeiro, normalmente através de fornecimento de tecnologia. A formação destas *joint-ventures* poderia propiciar posteriormente melhores condições para a efetiva absorção e transferência tecnológicas. A opção governamental pelo modelo tripartite seguia um planejamento estratégico de dotar o país de uma forte indústria de base, na qual a petroquímica se incluía. No caso brasileiro, além do interesse pela tecnologia, estava o desejo de implantar em um pequeno espaço de tempo, uma infra-estrutura que permitisse ao país ser auto-suficiente em derivados petroquímicos. Assim, não houve a preocupação inicial de criar tecnologia nacional para suprir essa indústria nascente, uma vez que era exigido curto prazo para instalação dos pólos petroquímicos (HEMAIS *et al*, 2001).

Esse modelo gerou uma estrutura pulverizada em um grande número de empresas, interligadas por uma intrincada teia de cruzamentos entre acionistas, que impediu o planejamento de médio e longo prazo da indústria, e que o setor seguisse no Brasil a tendência mundial de integração. Somente com a recente retirada do capital estatal, iniciou-se a reconfiguração do capital das principais empresas do setor (NAKANO *et alli*, 2003). Essa

modificação foi acelerada a partir do processo de privatização iniciado pelo governo brasileiro, no início da década de 90 (HEMAIS *et al*, 2001).

Diferentemente de outros países, o Brasil caracterizou-se por uma petroquímica pouco integrada, sendo a nafta fornecida pela Petrobras ou importada, os básicos por empresas isoladas e os demais petroquímicos por várias empresas, em geral pequenas e monoprodutoras (ECIB, 1993).

Atualmente, existem quatro pólos petroquímicos no Brasil. Os pólos de São Paulo (São Paulo), Camaçari (Bahia) e Triunfo (Rio Grande do Sul) são baseados em nafta. O pólo do Rio de Janeiro é o mais novo deles, e, diferentemente dos demais, é baseado em gás natural.

A central de matérias-primas responsável pelo pólo petroquímico de São Paulo é a PQU (Petroquímica União). O projeto deste pólo, o primeiro no setor, foi iniciado em meados da década de 1960 (HEMAIS *et al*, 2001). A PQU possui um controle compartilhado por seis grupos, garantido por um acordo de acionistas complexo e com fortes amarras que dificultam os investimentos e integrações com as produtoras de segunda geração. A proximidade do mercado consumidor é, indubitavelmente, a principal vantagem das empresas do pólo de São Paulo, que, contudo, são prejudicadas pela falta de escala e certa defasagem tecnológica das plantas, a maioria com mais de 30 anos. A proximidade das principais refinarias do país permite que a PQU receba a totalidade de sua matéria-prima da Petrobras através de dutos. No entanto, as características do petróleo nacional (pesado) têm levado a Petrobras a fornecer nafta com especificações de baixa qualidade para a PQU, que não dispõe de terminal próprio para a importação de nafta. Dessa forma, a dificuldade de acesso à matéria-prima tem sido o principal entrave à expansão da PQU (GOMES *et al*, 2005).

Em 1970, já com um ritmo de industrialização acelerado, fez-se necessária a expansão da produção de petroquímicos e, a partir daí, foi tomada a decisão de implantar um novo pólo, com melhor infra-estrutura (HEMAIS *et al*, 2001). O período de 1968-1973, de intenso crescimento da economia brasileira, ficou conhecido como o período do milagre econômico e proporcionou condições para o ciclo expansivo tanto do complexo químico quanto petroquímico (ANTUNES *et alli*, 1998). O local escolhido para o novo pólo foi Camaçari, Bahia. Embora a região fosse afastada do centro industrial do sul do país, este pólo se justificava, pois teria alguns incentivos fiscais e, além disso, estava próximo às fontes de matéria prima, uma vez que a Bahia dispunha, na época, de 80% das reservas de petróleo

conhecidas (HEMAIS *et al*, 2001). A central de matérias-primas deste pólo pertence à Braskem, empresa do Grupo Odebrecht. O complexo industrial da Braskem representa quase 50% da capacidade de produção nacional de petroquímicos básicos e resinas termoplásticas. Em termos de escala industrial, a Braskem também leva vantagem sobre as demais centrais. O *mix* de produtos da central de matérias-primas da Braskem é o mais completo entre as demais centrais. Isso porque a concepção do projeto do Pólo de Camaçari previu a implantação concomitante de diversas empresas de segunda geração, sendo essa central responsável pelo fornecimento das matérias-primas e utilidades para todo o pólo (GOMES *et al*, 2005).

Com as metas governamentais de manter o crescimento e alcançar autonomia econômica e tecnológica para o país, através de estrutura empresarial forte, capaz de competir também com o mercado externo, foi iniciado o projeto para implantação de um terceiro pólo petroquímico. Após disputas políticas, foi decidido que o novo pólo seria na Região Sul (Triunfo - Rio Grande do Sul) que detinha, na época 20%, do mercado nacional de produtos petroquímicos, além do fácil acesso aos principais mercados sul-americanos da Argentina, Uruguai, Paraguai e Chile. Este pólo, de dimensões inferiores aos demais, foi inaugurado em 1982. Houve menor participação acionária da Petroquisa nas empresas de segunda geração, porém a central de matérias-primas (Copesul) permaneceu integralmente estatal e procurou-se o fortalecimento dos sócios privados locais (HEMAIS *et al*, 2001). Uma vantagem comparativa da empresa em relação às demais centrais petroquímicas é a flexibilidade no processamento de diferentes cargas, o que lhe permite utilizar maiores quantidades de condensado (matéria-prima mais barata e disponível no mercado internacional), em vez da nafta. Além disso, a proximidade do mercado argentino facilita a importação de matérias-primas da Argentina e a exportação para o Mercosul. O controle da Copesul é compartilhado entre a Braskem e o Grupo Ipiranga e está respaldado por um acordo de acionistas que garante o mútuo direito de preferência entre as partes (GOMES *et al*, 2005).

No segundo semestre de 2005, o pólo petroquímico do Rio de Janeiro iniciou suas operações, baseado em gás natural proveniente da Bacia de Campos. No entanto, com a utilização do gás natural como matéria-prima, não ocorre a produção de aromáticos e outros subprodutos, como solventes e gasolina de alta octanagem. Este pólo, conhecido como Rio Polímeros (Riopol), possui um modelo empresarial bastante distinto dos demais: o projeto pertence majoritariamente à iniciativa privada, através da associação dos grupos Unipar e Suzano (66,6% do capital), mais a participação da Petroquisa (16,7%) e do BNDESpar

(16,7%). Não há mais disputas políticas, proteção de preços e vantagens oferecidas pelos órgãos governamentais. A Riopol integra a primeira e a segunda geração petroquímica, o que resulta maior competitividade operacional. A localização, próxima a grandes centros consumidores, também é uma vantagem para este pólo. Embora o aspecto tecnológico não seja um fator preponderante para a competitividade da primeira geração petroquímica, já que as tecnologias são relativamente maduras e disponíveis para aquisição no mercado internacional, a Rio Polímeros, por ser a mais recente, é a unidade mais moderna do ponto de vista tecnológico (GOMES *et al*, 2005).

4.5 – Características Estruturais e Fatores de Competitividade

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

Logicamente, as inovações em produtos continuam existindo, porém, são mais de caráter incremental, com melhorias cumulativas de qualidade e produtividade. No caso dos polímeros, por exemplo, os progressos no controle das variáveis-chave nos processos de polimerização e o aparecimento de gerações mais avançadas de catalisadores são importantes fontes de variantes no nível de sua síntese. Ocorrem também modificações realizadas à saída dos reatores: são transformações que não interferem na natureza química dos polímeros sintetizados. Estas modificações englobam a incorporação de aditivos, cargas reforços ou outros polímeros, permitindo a produção de *grades* diversos e de linhas especiais de *compounds*, compósitos, *blends* e ligas. Os produtos novos são, na realidade, formas modificadas dos polímeros já conhecidos. Em geral, o lançamento de variantes de um polímero possibilita tanto uma evolução nos mercados estabelecidos como uma abertura de novos mercados através de novas aplicações (BOMTEMPO, J. V. M. *in* ANTUNES *et alli*, 1998).

Portanto, também se deve considerar que uma empresa deste setor deva buscar uma aproximação cada vez maior com seus clientes e, mesmo, com os clientes de seus clientes. Isto significa conhecer como e para que os seus produtos são utilizados, ou seja, conhecer os “negócios” que compõem a cadeia na qual está inserida. Assim, a inovação de aplicação constitui uma dimensão não muito explorada nas definições mais restritas existentes sobre inovação de produto. Entretanto, o conceito de inovações de uso ou de aplicações é importante para entender a dinâmica de inovação nas indústrias maduras. A inovação de aplicação envolve a criação de novos mercados e oportunidades, podendo ou não envolver alterações diretas em produtos e processos. Poderia ser exemplificada a partir da contínua descoberta de novas aplicações para os plásticos e mesmo a própria competição entre eles, onde o agente de mudança ou a origem da inovação se localiza muitas vezes nas máquinas empregadas para preparação dos artefatos (BOMTEMPO *et alli*, 2005).

Uma outra característica do setor petroquímico é sua intensa intra e inter-relação industrial. À montante, encontra-se a indústria petrolífera. No seu interior, a cadeia sucessiva de processamento desemboca nos produtos finais oriundos dos intermediários e, em alguns casos, dos básicos. Esses produtos finais - usualmente subdivididos em surfactantes, solventes, fibras sintéticas e polímeros (termoplásticos, termoestáveis e elastômeros) - ligam, à jusante, a indústria petroquímica aos mais distintos setores produtores de consumo final, com o que retrações na demanda por esses bens finais afetam adversamente a produção petroquímica. Por fim, a petroquímica liga-se à indústria de química fina, como fornecedora de matérias-primas (ECIB, 1993). Uma pequena amostra desta complexa relação industrial está exemplificada na figura 1.2.

Os produtos do setor químico são divididos basicamente em quatro categorias: *commodities*, *pseudocommodities*, produtos de química fina e especialidades químicas. As *commodities* são compostos químicos produzidos em larga escala, com especificações padronizadas, utilizados em uma gama variada de aplicações, e geralmente têm suas vendas concentradas em um número pequeno de clientes. São exemplos dessa categoria produtos como o eteno, propeno, metanol e os gases industriais. As *pseudocommodities*, embora também caracterizadas por grande volume de vendas, diferenciam-se das *commodities* por serem comercializadas com base em especificações de desempenho (WONGSTCHOSWKI, 2002). As resinas termoplásticas e os elastômeros são *pseudocommodities*: duas resinas termoplásticas de mesma composição química podem apresentar, por exemplo, diferenças de

resistência mecânica, dureza, resistência química, processabilidade, etc. Embora o mercado das *pseudocommodities* venha apresentando crescimento, o maior mercado é ainda dos produtos de baixa diferenciação, nos quais a vantagem é oriunda do custo (MONTENEGRO *et al*, 1999).

A petroquímica apresenta importantes particularidades em termos dos seus padrões de comércio¹². Pode-se dizer que o seu padrão de comércio é desigual ao longo das diversas etapas da sua longa e diferenciada cadeia: modesto nas etapas iniciais, reduzido nas etapas intermediárias (devido às dificuldades para o transporte de certos intermediários) e mais elevado nas etapas a jusante, com os produtos finais ou mais específicos. Nestes, os coeficientes de comércio (medidos pela relação entre comércio e produção) tendem a ser bastante elevados para especialidades e para produtos mais novos, mas reduzidos para produtos mais padronizados (*commodities*) (ECCIB, 2003).

Montenegro *et al* (1999) apontam que alguns fatores relevantes da competitividade do setor encontram-se nas chamadas vantagens estruturais de custo, fatores que implicam diretamente os custos de produção do setor: tecnologia, localização e capacidade de estocagem. Nakano *et alli* (2003) fornecem um maior entendimento sobre estes fatores: tecnologia refere-se não somente à produtividade do processo e à sua escala de produção, mas também à sua flexibilidade para incorporar novos avanços que possam contribuir para melhorias na produtividade. Quanto à localização, refere-se tanto à distância dos mercados consumidores quanto das fontes de matéria-prima. Em relação ao último aspecto, a matéria-prima, importa não somente a distância física, mas também o acesso, disponibilidade e custo, pois, devido à configuração em pólos, as empresas tendem a se tornar fornecedores ou clientes cativos. Nestes casos, se a empresa à montante tem custos elevados ou produção limitada, as empresas à jusante têm pouca (ou nenhuma) possibilidade de manobra. Quanto à capacidade de estocagem, dado o comportamento cíclico do mercado, capacidade de estocar produto nas fases do ciclo favoráveis para utilizá-lo nas fases desfavoráveis representa vantagem importante. Além destes fatores, possibilidade da utilização de matérias-primas alternativas também é considerada importante fator de competitividade estratégica. Adicionalmente, os movimentos recentes de concentração e integração chamaram também a atenção para a integração patrimonial e produtiva como fator de competitividade.

¹² O padrão de comércio está relacionado com fatores como o fluxo de entrada de matérias-primas e de saída de produtos.

A busca de economias de escala¹³ faz do tamanho do mercado uma variável importante na petroquímica. Tal fato induz nesta indústria uma forte instabilidade potencial que, na ausência de mecanismos estabilizadores, se efetiva nas épocas em que o mercado interno se encolhe, gerando capacidade ociosa. Nestes momentos, a conquista de mercados externos para os excedentes de produção torna-se imperiosa. Assim, o comércio internacional é afetado pelo comportamento cíclico dos negócios petroquímicos (ECIB, 1993).

Nas fases expansivas, vários projetos são colocados em marcha ao mesmo tempo. Estimulados pela demanda crescente e pelos preços ciclicamente em alta, estes projetos de expansão da capacidade são deflagrados ao mesmo tempo, sem coordenação, num processo que se vê reforçado pela rivalidade oligopolística e pela necessidade que têm os atores relevantes de evitar que os concorrentes dêem um passo à frente e conquistem posições de mercado que possam ser definitivas, assim como tentam vulnerabilizar a posição do(s) retardatário(s). O que seria, pela natureza técnica do setor, um desajuste momentâneo entre demanda (regularmente crescente) e oferta (crescente aos saltos), torna-se um desajuste de caráter estrutural, duradouro e pronunciado pela natureza da competição entre as empresas (ECCIB, 2003).

Embora na indústria petroquímica a escala seja importante, decisiva mesmo, ela é apenas uma condição necessária e em si mesma insuficiente. Sendo os mercados muito dinâmicos, por ação das próprias empresas e dos seus desenvolvimentos tecnológicos, as escalas de operação vão evoluindo gradualmente, mas os processos produtivos modificam-se de forma muito pronunciada. As empresas que comandam estes processos estão em medida de apropriar de forma permanente duas fontes de rendimentos e lucratividade: a margem resultante dos lucros de monopólio temporário da inovação (novos produtos, com preços mais elevados; e processos mais econômicos, com custos reduzidos) e a renda associada ao licenciamento destas tecnologias para outras empresas. Os diferenciais positivos de rentabilidade das empresas petroquímicas “líderes” podem ser explicados por estas

¹³ Basicamente, existem economias de escala técnica, de financiamento, de operações e de volume de vendas (ALVEAL, 2003b). A redução de custos origina-se, principalmente, de economias de escala técnica, devido à duas principais razões: i) a relativa indivisibilidade dos fatores de produção, pelos quais as várias unidades nas quais uma refinaria é dividida podem apenas ser usadas plenamente para níveis de produção maiores que certos limites; e, ii) a não proporcionalidade entre a escala das plantas e seus custos, que pode ser aproximada pela razão entre o volume produzido (capacidade de produção) e o respectivo custo. Se C é o investimento correspondente à uma planta de capacidade Q , a seguinte razão aplica-se: $(C/C_0) = (Q/Q_0)^b$, onde o sub-índice “o” refere-se à planta de menor capacidade e b refere-se ao fator de escala. Quanto menor este valor, maior será a vantagem obtida em custos unitários para a expansão das dimensões da planta. Os valores de b costuma situar-se na faixa de 0,6 a 0,8 (CLÔ, 2000).

circunstâncias, mas o diferencial negativo da rentabilidade das “seguidoras” recebe ainda a subtração das rendas transferidas a título de pagamento de *royalties* (ECCIB, 2003).

4.6 – Rotas Tradicionais de Suprimento de Petroquímicos Básicos

O grupo de petroquímicos básicos é composto tanto por olefinas leves (eteno, propeno e buteno ou butadieno) quanto por aromáticos (benzeno, tolueno e xileno). As olefinas leves costumam ser produzidas fundamentalmente por dois processos¹⁴: craqueamento a vapor e craqueamento catalítico fluido. Já os aromáticos são obtidos principalmente a partir da reforma catalítica.

O craqueamento a vapor (ou pirólise ou reforma com vapor) é um processo de craqueamento térmico com um mecanismo de radical livre que necessita temperaturas elevadas, na faixa de 800°C, baixa pressão e vapor. Após o craqueamento, os produtos são resfriados para evitar a ocorrência de reações indesejáveis (LAWLER *et al*, 2005). Este processo é o que apresenta maior consumo de energia na indústria química, sendo que o custo energético é estimado em 70% dos custos de produção de uma planta de olefinas baseada em etano ou em nafta. A escala de produção de uma planta de eteno é enorme, sendo que o tamanho típico de uma planta de escala mundial é de 1,0-1,5 milhão de toneladas por ano (Mtpa) (CLARK *et al*, 2005). O rendimento de propeno a partir do craqueamento a vapor da nafta é próximo de 15%(p/p) enquanto o rendimento de eteno é quase o dobro (ANDERSEN, 2005). Por isso, costuma-se considerar que o propeno é um subproduto da produção de eteno.

Este processo pode ser usado tanto com cargas gasosas (etano, gás natural) quanto líquidas (nafta, gasóleos), sendo que os parâmetros do processo e o perfil de produção serão função da carga usada. Os avanços tecnológicos para o craqueamento a vapor buscam

¹⁴ Entretanto, existem também outros processos, que não serão estudados em maiores detalhes neste estudo, como:

- Desidrogenação do propano, que produz propeno e hidrogênio através de uma reação é endotérmica, facilitada pela presença de catalisador. O rendimento em propeno do processo é de cerca de 85%(p/p) em propeno e a produção de subprodutos é bastante baixa. Existem cerca de oito unidades deste processo no mundo, que respondem por cerca de 2,5% da oferta mundial de propeno para petroquímicos (ANDERSEN, 2005).; e,
- Conversão de olefinas, que envolve tecnologias que produzem olefinas leves a partir de outras olefinas. As principais tecnologias são a Metátese e o Craqueamento de Olefinas. Na primeira tecnologia, a partir da reação catalítica entre eteno e 2-buteno produz-se principalmente propeno. Na segunda, a partir de cargas olefinicas mais pesadas (tipicamente olefinas C₄ a C₈), na presença de catalisador, produz-se especialmente eteno e propeno, com a possibilidade de se obter altas razões propeno/eteno (ANDERSEN, 2005).

melhorar a eficiência, confiabilidade e escala dos equipamentos, assim como a minimização da formação de coque e da emissão de poluentes atmosféricos (LAWLER *et al*, 2005).

No craqueamento catalítico fluido tradicional, a carga (em geral, gasóleo proveniente da destilação atmosférica ou a vácuo e que seria utilizado como óleo combustível) entra em contato com um catalisador à uma temperatura elevada (entre 490°C e 550°C, segundo Pinho *et alli*, 2005), ocorrendo a ruptura (craqueamento) das cadeias moleculares, dando origem a uma mistura de hidrocarbonetos que são posteriormente fracionados. Este processo tem como finalidade principal a produção de GLP e gasolina, mas forma paralelamente outros produtos como o coque e as olefinas (o rendimento em eteno e propeno geralmente não chega a 10%(p/p)) (ABADIE, 2003). Entretanto, inovações incrementais no processo de FCC, especialmente em relação à maior severidade operacional e sistema catalítico empregado, transformaram esta tecnologia em uma promissora fonte de olefinas leves. Este fato é particularmente importante se contextualizado no cenário atual, que prevê um aumento na demanda de olefinas leves, principalmente propeno, que exigirá uma produção maior que a obtida através do craqueamento a vapor. Este novo tipo de FCC, que é conhecido como FCC petroquímico, será abordado no capítulo 6.

Finalmente, a reforma catalítica tem por objetivo principal transformar uma nafta de destilação direta, rica em hidrocarbonetos parafínicos em uma outra rica em hidrocarbonetos aromáticos. É, portanto, um processo de aromatização de compostos parafínicos e naftênicos, visando a um de dois objetivos: a produção de gasolina de alta octanagem ou produção de aromáticos leves (benzeno, tolueno e xilenos) para posterior geração de compostos petroquímicos. O principal produto do processo é a nafta de reformação, mas existem outras frações que são geradas em menores quantidades, tais como o gás liquefeito, o gás combustível, o gás ácido e uma corrente rica em hidrogênio. A restrição ambiental que limita o teor máximo de aromáticos presente na gasolina poderá fazer com que a nafta reformada seja banida aos poucos da constituição do *pool* deste produto, ficando sua produção destinada quase que exclusivamente à produção de aromáticos, o que já ocorre em muitas refinarias norte-americanas (ABADIE, 2003).

5 - A Importância da Integração Refino-Petroquímica

5.1 - Objetivo do Capítulo

O encadeamento complexo da indústria petrolífera não permite que um de seus elos seja bem compreendido sem que sejam estudadas suas interfaces. Neste sentido, o capítulo procura apresentar o importante papel que o refino possui com um de seus elos a jusante, que é a petroquímica, e os benefícios que podem ser obtidos a partir desta integração.

5.2 – Benefícios Obtidos com a Integração

As atividades de cada um dos segmentos da indústria petrolífera são intensivas em capital, como mostra a figura 5.1. No entanto, por ser uma indústria alicerçada na exploração e produção (E&P) ininterrupta de um recurso mineral exaurível, a intensidade de capital é particularmente intensa na fase de E&P, em função do alto risco implicado. A necessidade inevitável de incorporar novas descobertas de campos para manter o fluxo de produção de óleo afeta a estabilidade das fases subseqüentes, pois é impossível permanecer alheio à esta origem (ALVEAL, 2003b).

A agregação de valor ao longo da cadeia, exemplificada na tabela 5.1, evidencia que a integração das atividades é bastante lógica, permitindo obter diversos benefícios advindos das complementaridades e interdependências existentes, como as economias de escopo¹⁵ (TAVARES, 2005). Geralmente, a petroquímica agrega um valor unitário de duas a trinta vezes superior à uma matéria-prima petrolífera. Aproximadamente, pode-se dizer que esta agregação é de duas vezes nos básicos, de seis a oito vezes nos polímeros e de cinco a trinta vezes nos intermediários (ANTUNES, 1987). Além disso, a integração vertical permite um planejamento mais acurado do nível de capacidade necessário para estabilizar preços e produção a longo prazo, propiciando a redução de custos de transação e garantia de abastecimento (TAVARES, 2005).

¹⁵ A economia de escopo está associada à produção conjunta de mais de um produto. Em geral, as economias de escopo encontram-se presentes quando a produção conjunta de uma única empresa é maior que as produções obtidas por duas empresas diferentes, cada uma produzindo um único produto (TAVARES, 2005).

Na petroquímica, também é importante ressaltar que os pesos dos preços das matérias-primas na formação dos custos industriais são maiores, em geral, do que nos demais setores industriais (ANTUNES, 1987).

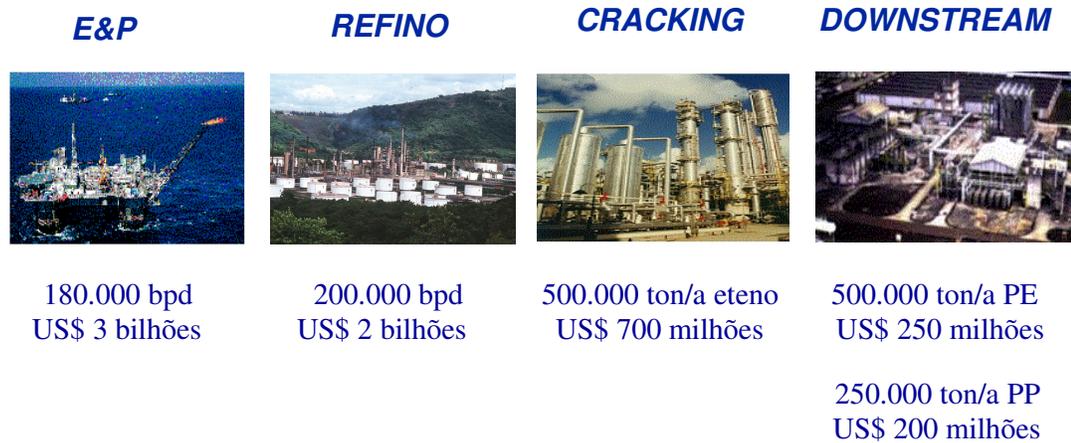


Figura 5.1: Valores Típicos por Bloco de Negócios

Fonte: FAIRON, 2005

	<u>US\$/t</u>
Petróleo Brent	417
Nafta	530
Etano	400
Propano	480
Eteno	920
Propeno	980
Benzeno	1.130
Polietilenos	1.200
Polipropileno	1.100
PET	1.930

Tabela 5.1: Preços Internacionais de Petroquímicos (baseados em dados de março/2005)

Fonte: FAIRON, 2005

No cenário mundial, verifica-se a existência tanto de companhias de petróleo integradas quanto não-integradas, como mostra a figura 5.2. Entretanto, a integração completa

das operações petroquímicas e de refinaria fornece a oportunidade de maximizar a produção de derivados de maior valor agregado na mais competitiva estrutura de custos (MAITRA *et al*, 2000). Além disso, há chances de otimização baseadas no suprimento de matérias-primas, na utilização de correntes residuais e utilidades em comum, e, em custos variáveis, tais como os de combustíveis, vapor e balanços energéticos (CRAWFORD *et alli*, 2002).

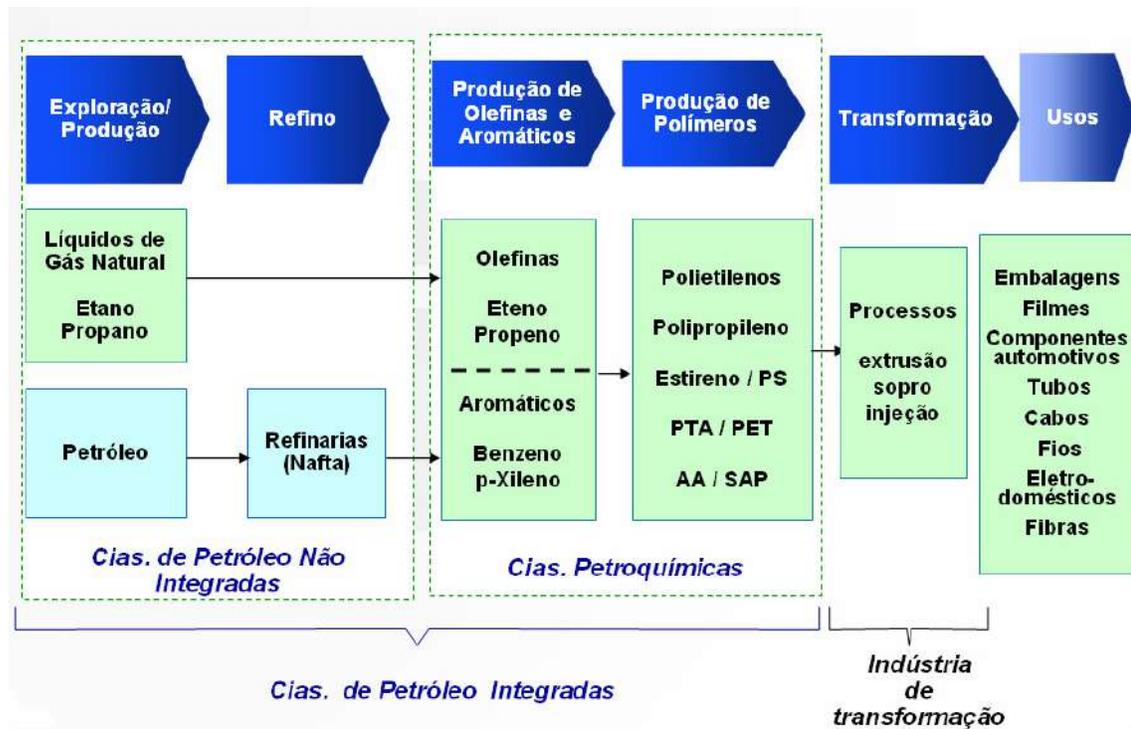


Figura 5.2: Cadeia da Indústria Petroquímica

Fonte: FAIRON, 2005

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

A integração refino-petroquímica ainda torna possível reduzir os custos de transporte e de armazenamento, pois a conjugação destas atividades facilita a coordenação logística. Em especial, estes custos podem sofrer uma diminuição ainda maior se as operações da refinaria e do complexo petroquímico ocorrerem num mesmo lugar.

O cenário mundial de combustíveis também favorece a convergência das atividades do refino com as da petroquímica. Isto ocorre devido à crescente rigidez das especificações dos combustíveis, como mostra a figura 5.3¹⁶, que promoverá uma maior disponibilidade de correntes de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos, que terão valor reduzido numa refinaria voltada primordialmente para a produção de combustíveis. Entretanto, essas correntes são excelentes matérias-primas de processos petroquímicos, gerando produtos de grande valor agregado. Assim, a lucratividade de uma refinaria pode ser aumentada pela integração refino-petroquímica, que fornece um melhor “gerenciamento molecular” para o aproveitamento das propriedades de cada corrente manipulada nas refinarias (CRAWFORD *et alli*, 2002).

¹⁶ Para fins de complementação à esta figura, é importante apontar também o banimento do aditivo metil-terc-butil-éter (MTBE) na gasolina dos Estados Unidos, que era usado em substituição ao chumbo tetraetila. O MTBE melhorava o índice de octanagem e de oxigenação da gasolina, ajudando a reduzir a emissão de compostos orgânicos voláteis. Entretanto, devido à carência de tecnologias custo-efetivas para controlar e mitigar os impactos de vazamentos do MTBE (prejudicando, principalmente, a qualidade das águas subterrâneas), os Estados Unidos optaram pela proibição de seu uso na gasolina. Outro parâmetro de especificação da gasolina que vem sofrendo mudanças para cumprir os requisitos de qualidade ambiental é a Pressão de Vapor Reid (RVP). A RVP está associada às emissões fugitivas e, normalmente, existem restrições quanto ao limite máximo deste parâmetro (TAVARES, 2005; SZKLO, 2005).



Figura 5.3: Principais Tendências da Evolução da Especificação de Combustíveis

Fonte: CARVALHO, 2004

Finalmente, pode-se dizer que o contexto geopolítico e econômico do momento da análise destes benefícios terá importante papel na quantificação e extensão das vantagens obtidas com a integração para ambas as atividades.

5.3 - A Refinaria Petroquímica

Uma refinaria petroquímica tem como foco a produção direta de petroquímicos básicos, mas também produz outros destilados. Afinal, devido às características do petróleo e as tecnologias de refino existentes, é impossível direcionar o perfil de produção para somente um determinado tipo de derivado. As refinaria petroquímicas também podem atuar de maneira integrada a um complexo industrial petroquímico de segunda e terceira gerações, maximizando as sinergias existentes entre as atividades de refino e petroquímica. A denominação composta desta refinaria (refinaria + petroquímica) vem do fato de que, normalmente, as plantas de refino chamadas apenas de refinaria voltam-se primordialmente para a produção de derivados energéticos, como os combustíveis.

No cenário mundial, a concepção de refinarias petroquímicas cresce em importância em função de fatores já descritos, como o aumento da demanda por petroquímicos básicos, a maior rigidez na especificação de combustíveis e a incapacidade de as fontes tradicionais de suprimento de petroquímicos fornecerem o perfil de rendimento desejado (haja vista a maior taxa de crescimento da procura por propeno). Além disso, os benefícios da integração refino-petroquímica são diversos.

A constituição de uma refinaria petroquímica pode ser entendida como uma inovação incremental de processo que contribui para a integração refino-petroquímica. Como explicitado anteriormente, 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 é 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. Portanto, esta inovação não possui um caráter radical, que modifique profundamente a base das indústrias envolvidas, principalmente quando se considera a atuação de companhias de petróleo integradas. Esta inovação parece ser mais fruto da influência do conhecimento acumulado das empresas do ramo, procurando uma forma de equacionar o suprimento de petroquímicos básicos no mercado. Seria uma espécie de “dependência do caminho”, como estudada por Pavitt (2003).

Esta alternativa tecnológica é particularmente interessante por tentar aumentar a flexibilidade de produção dos petroquímicos básicos, visto que se prevê uma oferta insuficiente de nafta no mercado mundial dentro dos próximos anos. Principalmente para países produtores de óleos não-convencionais (vendidos com deságio no mercado internacional), a refinaria petroquímica apresenta-se como uma promissora oportunidade de negócios.

5.4 – Adequação do Esquema de Refino

Neste tipo de refinaria, o maior grau de novidade é proveniente do tipo de FCC utilizado, que maximiza a obtenção de olefinas leves (FCC petroquímico). A estratégia de maximizar a produção de petroquímicos básicos a partir do FCC foi baseada no fato de que o

processo convencional já era capaz de produzir olefinas leves (embora em quantidades bastante pequenas) e apresentava maior flexibilidade de operação e do perfil de produção que o craqueamento a vapor (tradicional processo de produção de olefinas leves). Para a obtenção de aromáticos, utiliza-se a reforma catalítica, como nas demais refinarias.

Ocorre que, devido à complexidade tecnológica envolvida neste projeto, o FCC petroquímico, que pode ser considerado um dos processos mais importantes da refinaria petroquímica, ainda apresenta diversas possibilidades de aperfeiçoamento. Este “espaço” para inovações leva tanto as empresas petrolíferas quanto os fornecedores especializados de equipamento a atuarem no desenvolvimento desta tecnologia. Atualmente, as principais barreiras a serem superadas no processo de FCC petroquímico são a maior flexibilidade da carga a ser processada e a conversão obtida. Portanto, este FCC petroquímico baseia-se nas operações de um processo pré-existente, exigindo inovações incrementais que modifiquem a proporção dos produtos gerados, que permanecerão essencialmente os mesmos. Assim, a pesquisa em torno deste tema concentra seus esforços em modificações de condições operacionais, como temperatura, pressão, configuração do reator, sentido de injeção da carga e razão catalisador/óleo, e do próprio catalisador utilizado no processo. No FCC petroquímico, predominam os catalisadores zeolíticos com alto teor de um cristal aditivo de ZSM-5.

Logicamente, a refinaria petroquímica também conta com processos de refino presentes em refinarias tradicionais. Assim, unidades como destilação atmosférica e a vácuo, coqueamento retardado, hidrocraqueamento, reforma catalítica e hidrotreatamento também podem participar do esquema de refino. Nestes processos, também se verifica que há uma acentuada tendência de inovações incrementais, buscando otimizar a obtenção de derivados nobres a partir do processamento de cargas de qualidade cada vez mais baixa.

Assim, é possível imaginar dois modos de se projetar uma refinaria petroquímica: a partir de uma planta inteiramente nova ou a partir de modificações em uma planta já em operação. No primeiro caso, a busca por uma maior sinergia entre os processos é facilitada, assim como a possibilidade de se planejar a integração com a 2ª e 3ª gerações petroquímicas. Afinal, a área ocupada por um complexo deste porte é bastante grande, o que exige um intenso estudo para a localização do empreendimento. Além disso, no esquema de refino deste tipo de refinaria, adicionalmente às unidades já citadas, é comum a presença do craqueamento a vapor, de modo a haver um melhor emprego das correntes a serem processadas para a

obtenção de petroquímicos (principalmente nafta e gasóleos) em função de suas características. No segundo caso, a modificação (ou *revamp*) terá como foco o processo de FCC. As principais mudanças serão relativas à maior severidade das condições operacionais e sistema catalítico empregado. Dependendo da disponibilidade de capital e de espaço, também podem ser realizadas alterações na parte física do equipamento. Entretanto, provavelmente, não haverá a integração física desta refinaria a um complexo petroquímico nem a presença de um craqueamento a vapor. Contudo, o FCC petroquímico, em qualquer um dos casos, trará grande flexibilidade de produção ao refinador, devido à possibilidade de se ajustar, dentro uma faixa de variação, o rendimento do processo.

A integração exigirá, inevitavelmente, uma maior complexidade das refinarias. Isto implica o estudo de esquemas de refino que se adequem tanto ao perfil da demanda de derivados quanto aos crus disponíveis. Assim, nota-se um esforço tecnológico para viabilizar processos que maximizem frações leves mesmo a partir de óleos de qualidade cada vez mais inferior e restrições ambientais cada vez mais severas.

O capítulo a seguir trata destas novas tecnologias de refino e também das melhorias em processos existentes, que promovem desde um pré-tratamento do cru até a maior conversão em derivados nobres.

6 - Tecnologias Desenvolvidas para a Integração Refino-Petroquímica

6.1 - Objetivo do Capítulo

O capítulo objetiva a análise das principais tecnologias de refino desenvolvidas para promover a integração refino-petroquímica. Na realidade, estas tecnologias visam ao melhoramento dos processos de refino como um todo, de maneira a permitir que cargas cada vez mais pesadas forneçam, diretamente ou não, derivados nobres como os petroquímicos básicos, especialmente as olefinas leves.

6.2 – Tecnologias para o Pré-Tratamento do Cru

Com a elevação do preço do barril do petróleo e a crescente importância dos óleos não-convencionais no cenário mundial, verifica-se um intenso esforço tecnológico para uma melhor conversão destes óleos. As tecnologias para o pré-tratamento do cru, embora não sejam específicas para melhorar a integração refino-petroquímica, promovem um melhoramento de qualidade do óleo antes mesmo que ele seja processado numa refinaria, facilitando a obtenção de derivados mais leves.

Um exemplo deste tipo de tecnologia é a obtenção de um óleo cru sintético (do inglês, *Synthetic Crude Oil* - SCO) tanto a partir de areias betuminosas (no Canadá) quanto de petróleo pesado (na Venezuela). As etapas pelas quais as areias betuminosas passam até a obtenção do SCO são mostradas sucintamente na figura 6.1. O SCO geralmente possui teor de enxofre bastante baixo e °API bem maior que o do cru de origem, o que significa que este processamento é uma maneira de agregar valor aos óleos não-convencionais.



Areias betuminosas

Betúmen

Óleo cru sintético

Figura 6.1: Processo Integrado de Exploração e Melhoria de Óleos Pesados

Fonte: adaptado de Du PLESSIS *et alli*, 2005

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

6.3 – Tecnologias para a Maior Conversão de Gasóleos em Petroquímicos

As tecnologias para a maior conversão de gasóleos em petroquímicos estão centradas, principalmente, nas variações do FCC convencional (voltado para a produção de combustíveis), conhecidas como FCC petroquímico. O direcionamento tecnológico para este processo ocorreu em virtude do aumento da demanda por eteno e propeno (especialmente este), pois o processo tradicional de obtenção destas olefinas (craqueamento a vapor) baseia-se na nafta, cujo suprimento não é capaz de atender à crescente demanda. Além disso, como abordado anteriormente, a taxa de crescimento mundial da demanda de propeno ultrapassou a de eteno, embora o consumo de eteno ainda seja o maior dentre as olefinas leves. Ocorre que, no craqueamento a vapor, o propeno sempre foi considerado como um subproduto da produção de eteno, sendo a produção de propeno por este método limitada e incapaz de

sustentar esta nova demanda. Ademais, mundialmente, as regulamentações governamentais em relação à qualidade dos derivados e as considerações sobre a dependência de combustíveis fósseis fizeram com que os refinadores enxergassem uma oportunidade de negócios nos produtos petroquímicos derivados do FCC. Afinal, estes produtos têm um valor agregado maior que os combustíveis (SANTOS *et al*, 2006). A figura 6.2 ilustra o rendimento em olefinas leves do FCC convencional, do FCC petroquímico e do craqueamento a vapor¹⁷. Já a figura 6.3 faz uma comparação da qualidade da nafta obtida pelo FCC convencional e pelo petroquímico. Atualmente, existe a disponibilidade de diversos processos de FCC petroquímico, que serão brevemente descritos a seguir.



Figura 6.2: Perfil de Rendimento em Olefinas Leves de Diferentes Processos

Fonte: PINHO *et alli*, 2005

¹⁷ A fonte da figura não especifica em que base o rendimento está expresso.

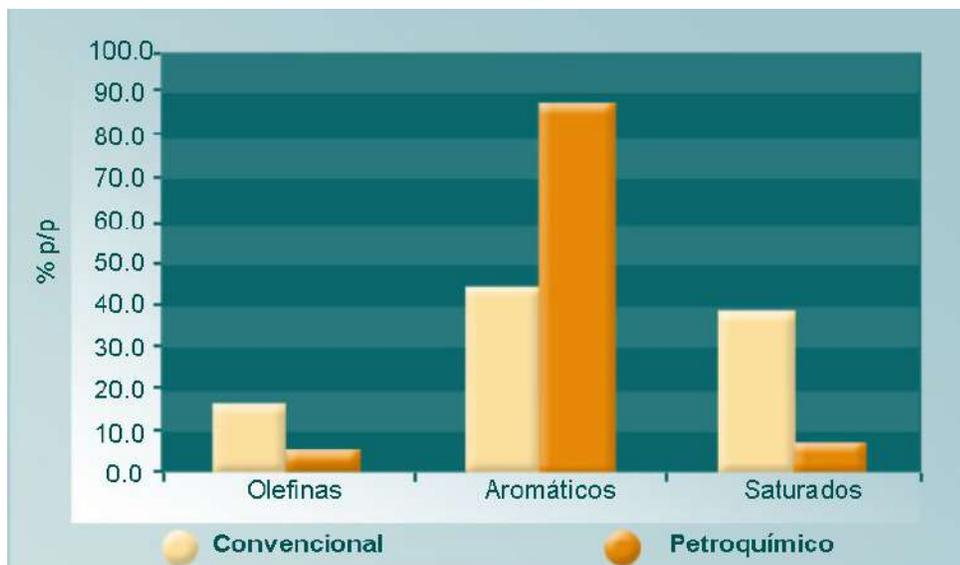


Figura 6.3: Qualidade da Nafta Obtida por FCC Convencional e Petroquímico Típicos

Fonte: PINHO *et alli*, 2005

O *Deep Catalytic Cracking* (DCC) foi desenvolvido pelo *Research Institute of Petroleum Processing* (RIPP) e pela *Sinopec International*, ambos localizados na China. A primeira unidade de demonstração do DCC começou a operar em novembro de 1990 na refinaria de Jinan, simbolizando o progresso dos processos de FCC e dos catalisadores na China. Chapin *et alli* (1996) indicam que a *Stone & Webster* é a licenciadora exclusiva desta tecnologia fora da China. Os autores relatam que este processo pode ser operado em dois modos: Maximização de Propeno (Tipo I) ou Maximização de Iso-Olefinas (Tipo II). O Tipo I usa tanto o *riser* quanto o reator em condições severas, enquanto o Tipo II usa apenas o craqueamento no *riser*, como uma moderna unidade de FCC em condições mais brandas. Os produtos do DCC são olefinas leves, gasolina de alta octanagem, óleo leve de reciclo (do inglês, *Light Cycle Oil* – LCO)¹⁸, gás seco e coque.

Letzsch (1999) orienta que as cargas da unidade de DCC são tipicamente gasóleos de vácuo, mas misturas de nafta, destilados e óleos residuais também podem ser processados. Entretanto, as matérias-primas preferenciais são cargas parafínicas pesadas, isto é, gasóleos de vácuo e resíduos atmosféricos. Rendimentos de até 20% (p/p) em propeno podem ser

¹⁸ O LCO é um gasóleo leve, cuja faixa de destilação é compatível com a do diesel e a ele é adicionado desde que o seu teor de enxofre permita. Quando isto não ocorre, o LCO costuma ser usado para o acerto da viscosidade de óleos combustíveis (ABADIE, 2003).

atingidos com o uso de gasóleos de vácuo parafínicos. Além disso, Chapin *et alli* (1996) mencionam que a nafta obtida é bastante rica em componentes BTX, que podem ser recuperados através de extração, por exemplo.

Para a maximização de olefinas, o DCC utiliza catalisadores com alto teor de ZSM-5 e elevadas razões de catalisador/óleo. Além disso, em comparação com um processo de FCC convencional, o DCC opera com uma temperatura de reação maior, pressão mais baixa e um tempo mais longo de residência com maior injeção de vapor. A principal diferença entre o DCC e uma unidade de craqueamento a vapor é que, enquanto as reações catalíticas predominam no primeiro, as reações térmicas predominam no segundo (CLARK *et al*, 2005). A tabela 6.1 mostra parâmetros típicos de operação para unidades de DCC, FCC e craqueamento a vapor. Pinho *et alli* (2005) afirmam que existem sete unidades de DCC em operação, sendo seis delas na China e uma na Tailândia.

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

Tabela 6.1: Parâmetros Típicos de Operação para DCC, FCC e Craqueamento a Vapor

Fonte: adaptado de CLARK *et al*, 2005

O *Catalytic Pyrolysis Process* (CPP) é um processo catalítico também desenvolvido pelo RIPP e pela Sinopec, que opera em temperatura mais elevada e com mais vapor do que seu antecessor, o DCC, conforme explicam Chapin *et al* (2005). Ainda assim, essas condições são significativamente menos severas que aquelas no craqueamento a vapor. A *Stone & Webster* também é a licenciadora exclusiva desta tecnologia fora da China. Segundo estes autores, o catalisador utilizado no CPP é a chave para o sucesso do processo. O catalisador consegue promover tanto mecanismos de reação com radicais livres quanto com íons carbênios. Também possui o gradiente de distribuição de tamanhos de poro necessário para assegurar o craqueamento necessário das olefinas de cinco a doze carbonos na faixa da gasolina, que leva à produção de olefinas leves. O catalisador possui um maior número de

sítios ácidos de Lewis/Bronsted que um catalisador de FCC convencional, o que aumenta o rendimento de eteno. Devido às condições de operação, o catalisador possui propriedades de estabilidade térmica e resistência à erosão acentuadas.

O CPP pode ser operado em três modos. O Modo de Operação de Máximo Propeno (CPP-1) atua com a menor severidade e a menor necessidade de vapor. O Modo de Máximo de Eteno (CPP-3) opera nas condições mais severas, com temperaturas de reação tão altas quanto 650°C e a maior quantidade de diluição com vapor (50%). O Modo Intermediário de Operação (CPP-2) opera entre as condições limites já expostas. O processo opera com gasóleo de vácuo e cargas mais pesadas. Chapin *et al* (2005) inclusive citam que a mistura de resíduos à carga do CPP pode ajudar a equilibrar o balanço térmico, uma vez que o calor de reação e a severidade de operação são significativamente maiores nesta variação de FCC. O teor de material parafínico na carga também favorece a produção de eteno e propeno. O CPP é capaz de converter gasóleos pesados (temperatura média de ebulição de 427°C, densidade de 0,8821 t/m³ e teor de enxofre de 0,11%(p/p)) em 21%(p/p) de eteno e 18%(p/p) de propeno.

Condições operacionais de um típico CPP são dadas na tabela 6.2. Também é interessante notar, como mostram Lawler *et al* (2005), que a nafta obtida através do CPP é bastante aromática. Uma comparação entre o perfil de aromáticos da nafta produzida por diferentes processos é dada na tabela 6.3. Segundo Moreira (2006), já existe uma unidade de CPP em etapa de teste comercial na refinaria de Daqing, na China.

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

Tabela 6.2: Parâmetros Típicos de Operação de um CPP

Fonte: CHAPIN *et al*, 2005

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

Tabela 6.3: Comparação entre o Perfil de Aromáticos na Nafta obtida por DCC, CPP e Craqueamento a Vapor

Fonte: LAWLER *et al*, 2005

O PetroFCC é um processo de FCC petroquímico oferecido pela UOP. O processo incorpora a tecnologia proprietária RxCat, como explicam Houdek *et al* (2001), Lesemann *et al* (2005) e Houdeck (2005). Esta inovação foi desenvolvida pela UOP para um melhor aproveitamento da atividade do catalisador que deixa o *riser* do FCC, uma vez que as melhorias na formulação dos catalisadores e nos equipamentos de FCC proporcionaram uma menor formação de coque durante o processo. Nesta tecnologia, o catalisador gasto é reciclado e misturado com o catalisador regenerado em uma pequena câmara de mistura (denominada MxR) na base do reator de *riser*, aumentando o número de sítios ativos do catalisador disponível no *riser*. Então, esta mistura de catalisador gasto e regenerado segue um fluxo ascendente no *riser*, possibilitando altas razões catalisador/óleo que levam à uma elevada conversão e a um bom rendimento em propeno. Essencialmente, a tecnologia RxCat quebra o paradigma existente entre a circulação de catalisador e a formação de coque. A figura 6.4 ilustra a seção de reação deste processo.

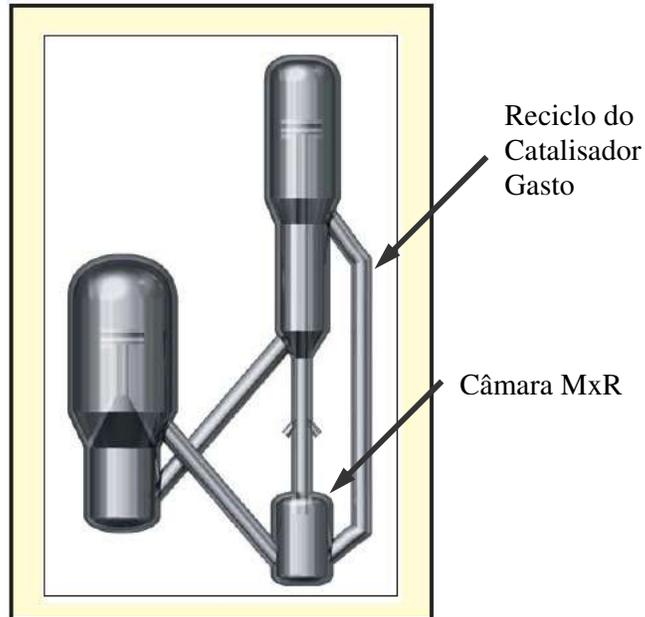


Figura 6.4: Seção de Reação do Processo de PetroFCC

Fonte: HOUDECK *et al*, 2001

De acordo com a UOP, a seção de conversão do PetroFCC usa uma zona de alta conversão e curto tempo de contato, que opera a elevadas temperaturas de reator. O catalisador usado, cujo fornecedor é a Grace Davison, possui alto teor de uma zeólita característica. A partir de um gasóleo de vácuo típico, o PetroFCC é capaz de fornecer até 22%(p/p) de propeno, como mostra a tabela 6.4. Entretanto, Moreira (2006) indica que esta tecnologia ainda não é adequada para cargas pesadas, pois não é capaz de lidar com teores muito altos de coque no catalisador gasto, o que é um ponto crítico para a Petrobras devido à qualidade das cargas brasileiras, especialmente oriundas da Bacia de Campos. Preferencialmente, a alimentação do PetroFCC constitui-se de cargas leves hidrotratadas, com baixos precursores de coque e baixo teor de metais. Uma primeira unidade de PetroFCC encontra-se em fase de projeto na Ásia, segundo Lesemann *et al* (2005).

Componente (%p/p)	FCC Convencional	PetroFCC
H ₂ S, H ₂ , C ₁ & C ₂	2,0	3,0
Eteno	1,0	6,0
Propano	1,8	2,0
Propeno	4,7	22,0
Butanos	4,5	5,0
Butenos	6,5	14,0
Nafta	53,5	28,0
Destilado	14,0	9,5
Óleo combustível	7,0	5,0
Coque	5,0	5,5

Tabela 6.4: Rendimentos Gerais de FCC Convencional e PetroFCC a partir de VGO típico
 Fonte: HOUDECK *et al*, 2001

O processo Superflex, originalmente desenvolvido pela *Arco Chemical Technology Inc.* e atualmente licenciado pela *Kellog Brown and Root (KBR)*, também busca aumentar o rendimento em eteno e propeno a partir de modificações no processo de FCC convencional, como é possível inferir através dos trabalhos de Len *et alli* (2004), Eng *et al* (2005) e Lesemann *et al* (2005). A figura 6.5 mostra a configuração do equipamento do Superflex. Esta variação do FCC pode processar hidrocarbonetos na faixa de quatro a dez carbonos para produção predominantemente propeno. A carga não precisa ser pré-fracionada, uma vez que todos os isômeros de olefinas assim como de parafinas contribuem para a produção de propeno. Este processo consegue produzir propeno e eteno numa razão de dois para um (em peso). Geralmente, quanto maior o conteúdo de parafinas na carga, maior é o rendimento em propeno.

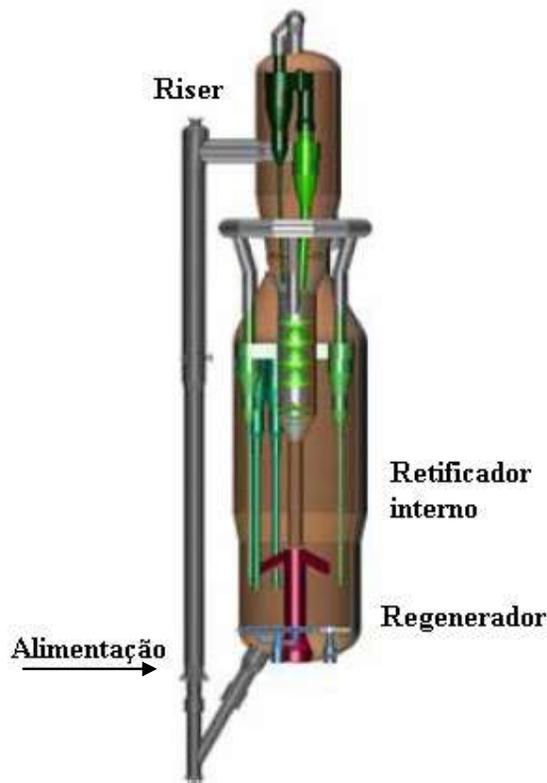


Figura 6.5: Configuração do Equipamento do Superflex

Fonte: Adaptado de Eng *et al*, 2005

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

O processo de FCC de alta severidade (HSFCC) propõe o aumento tanto da temperatura quanto da adição de ZSM-5 para a promoção de um maior rendimento em olefinas leves, às custas de uma correspondente perda em gasolina, como apontado por Aitani *et al* (2000) e Redhwi *et al* (2005). Entretanto, a adição de ZSM-5 mostra-se mais eficiente

que a elevação da temperatura, pois não promove a aumento da produção de gás seco e coque. A temperatura de reação varia entre 550°C e 650°C. Este processo é fruto de uma parceria entre o *Center for Refining and Petrochemicals – The Research Institute - King Fahd University of Petroleum and Minerals* (localizado na Arábia Saudita) e o *Petroleum Energy Center* (localizado no Japão).

O processo HSFCC usa um reator de fluxo descendente (*downer*), que permite uma distribuição mais homogênea do tempo de residência da carga, diminuindo o fenômeno conhecido como *back mixing* e possibilitando a maximização de gasolina e olefinas leves. O curto tempo de contato alcançado pela configuração *downer* favorece a minimização do craqueamento térmico, que concorre com as reações catalíticas. A figura 6.6 ilustra uma pequena comparação entre Reactores de FCC do Tipo *Riser* e *Downer*. Reações sucessivas indesejáveis como as reações de transferência de hidrogênio, que consomem olefinas, também são suprimidas. Para obter este curto tempo de residência, o catalisador e os produtos têm que ser imediatamente separados após a saída do reator, o que fez com que fosse desenvolvido um separador aprimorado, eficiente e capaz de inibir reações indesejáveis e a formação de coque. Para compensar a queda de conversão devido ao curto tempo de contato, usa-se alta razão catalisador/óleo, podem variar de 25 a 30 (p/p). Isto ressalta a contribuição do craqueamento catalítico frente ao térmico e ajuda a manter o balanço térmico. As cargas para este processo podem ser gasóleo de vácuo hidrotratado ou não, assim como resíduo hidrotratado de destilação. Dependendo das condições operacionais e da carga, é possível a conversão em propeno até 20%(p/p), com uma conversão total de mais de 39%(p/p) em olefinas leves. Ainda não existem unidades comerciais deste processo, mas os testes experimentais com plantas de 0,1bpd e 30bpd foram bastante positivos.

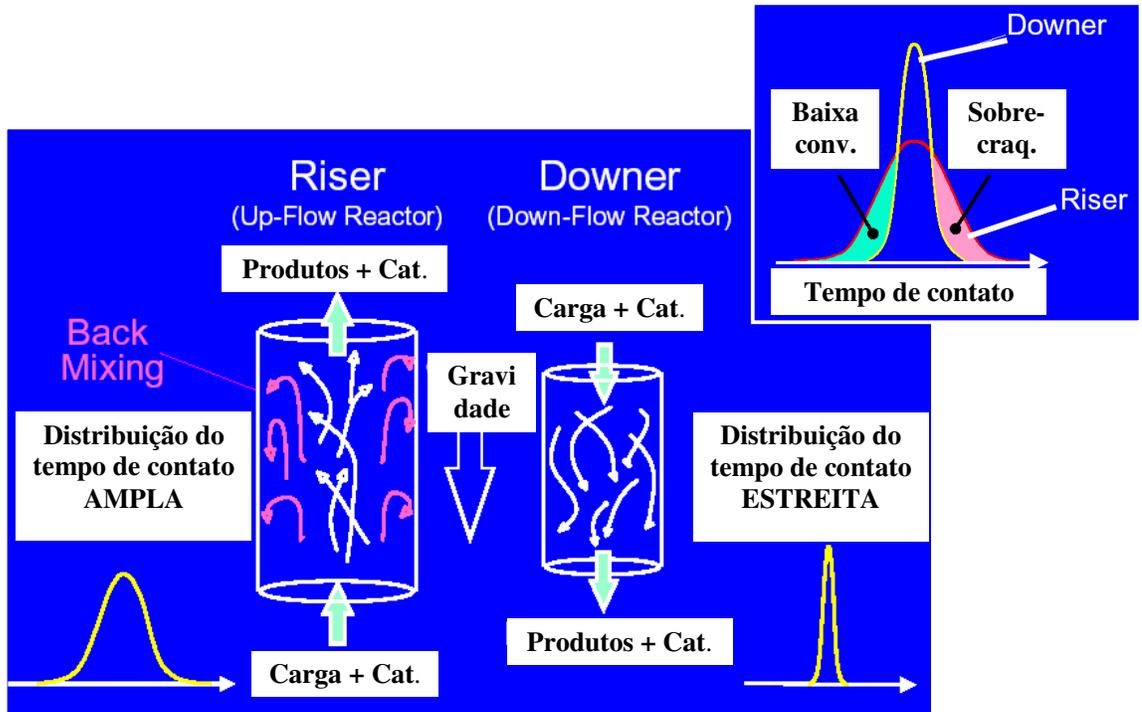


Figura 6.6: Comparação entre Reatores de FCC do Tipo *Riser* e *Downer*

Fonte: Adaptado de AITANI *et al*, 2000

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

Pinho *et alli* (2005) informam que a Petrobras opera duas unidades com Duplo *Riser* Externo (ilustrado na figura 6.7) 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), que consta na figura 6.8. Estas unidades sofreram diversas modificações por parte da Petrobras, restando do projeto original da KBR praticamente apenas a configuração empilhada (do inglês, *stacked*) do equipamento. No processo de Duplo *Riser* para propeno, um dos *risers* desta unidade é projetado especificamente para o craqueamento de nafta em condições petroquímicas, enquanto o outro opera com cargas e condições convencionais contribuindo para fechar o balanço térmico do conversor.

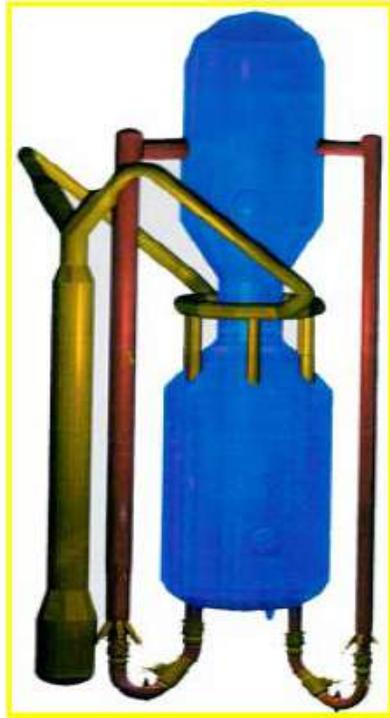


Figura 6.7: FCC de Duplo *Riser* Externo da Petrobras, instalado na RPBC e na REPLAN
Fonte: AZEVEDO, 2004



Figura 6.8: Unidade de FCC com Duplo *Riser* Externo na REPLAN
Fonte: PINHO *et alli*, 2005

Já o processo *Downflow*, que faz com que a carga e o catalisador (aditivado com ZSM-5) percorram um fluxo descendente no reator, pretende alcançar os mesmos benefícios discutidos no caso do HSFCC. Moreira (2006) relata que a antiga unidade de FCC da Refinaria Landulpho Alves - RLAM deverá ser modificada para a operação em *downflow*, contando, inclusive, com o projeto de engenharia básica concluído (PINHO *et alli*, 2005). Esta variação de FCC apresenta-se na figura 6.9.

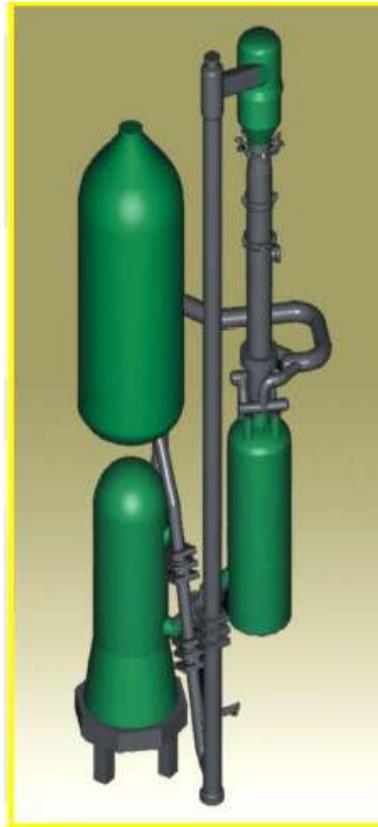


Figura 6.9: Configuração *Downflow* da Petrobras

Fonte: AZEVEDO, 2004

O terceiro processo desenvolvido pela Petrobras, diferentemente dos anteriores, foca a maximização tanto de eteno quanto de propeno. Trata-se do projeto de FCC petroquímico a ser usado no Comperj, que foi desenvolvido para cargas predominantemente médias derivadas do petróleo Marlim. O alcance do objetivo máximo de propeno e eteno (objetivo diferente do FCC de Duplo *Riser*), neste caso, é propiciado por vários aspectos de diferenciação do

hardware, do sistema catalítico e pelas condições de processo. O projeto circunstancialmente está com duplo *riser*, porém, por razões diferentes das do modelo da REPLAN e RPBC, ou seja, não é um duplo *riser* com *riser* diferenciado para craquear nafta. Este processo é uma extensão tecnológica de um modelo com operação industrial já comprovada: o conversor avançado da Petrobras para o craqueamento de resíduos (do inglês, Petrobras Advanced Converter for Residue Cracking – PAC^{RC}). O PAC^{RC} foi projetado para unidades FCC de resíduo da Petrobras e encontra-se ilustrado na figura 6.10. Por enquanto, o conversor deste FCC petroquímico está sendo designado como PAC^{PCh}, embora o nome do processo como um todo ainda esteja em fase de escolha e será diferente do modelo de conversor (PAC^{PCh}). Para o PAC^{PCh} é desnecessário o resfriador de catalisador, principalmente devido à alta demanda térmica do reator e à baixa formação de coque. O conversor utilizado neste processo é do tipo *side-by-side*, em combustão total, de parede fria, permitindo o uso de aço carbono, com mínimo uso de internos e cujas características lhe conferem boa estabilidade, comprovada em unidades comerciais. Entre as tecnologias que equipam o conversor, é possível destacar o sistema de separação rápida (PASS®) e os atomizadores de carga de alta eficiência (UltraMist®), ambos patenteados pela Petrobras e de ampla utilização em suas unidades. Neste processo, as olefinas na faixa de destilação da gasolina são craqueadas através de catalisadores com aditivos à base de zeólitas ZSM-5, fornecidos pela Fábrica Carioca de Catalisadores, da qual a Petrobras é sócia (LEITE, 2005; PINHO *et alli*, 2005; PINHO, 2006).

Petrobras Advanced Converter (PAC™)

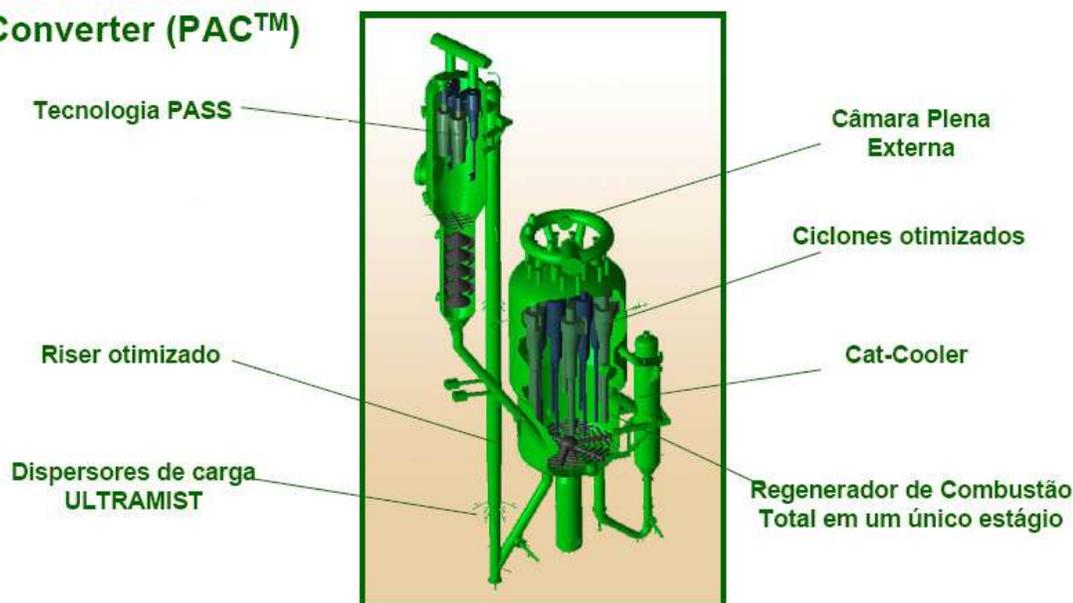


Figura 6.10: Conversor Avançado da Petrobras para o Craqueamento de Resíduos (PAC^{RC})

Fonte: AZEVEDO, 2004

Dentre as tecnologias de FCC petroquímico apontadas, é possível assinalar diversas características comuns, dentre elas estão o uso de aditivos ZSM-5, a maior razão catalisador/óleo, o aumento da temperatura do reator e a diminuição da pressão¹⁹.

Os aditivos ZSM-5 foram introduzidos no refino há mais de vinte anos como uma maneira de aumentar o teor de octanos na gasolina obtida por um FCC convencional, mas agora também se mostram como uma alternativa para a produção de olefinas leves. Estes aditivos possuem diferentes teores de cristal de ZSM-5, uma zeólita da família pentasil com alta relação silício/alumínio (conhecida como SAR) e pequena abertura de poro. Esta zeólita tem a capacidade de craquear principalmente hidrocarbonetos na faixa da gasolina em eteno e propeno. A operação de um FCC petroquímico exige a utilização de quantidades de ZSM-5 até dez vezes maiores que as empregadas em um FCC convencional, cujos valores de cristal de ZSM-5 no inventário situam-se entre 1,0 e 2,5%(p/p) (PINHO *et alli*, 2005). Nos catalisadores empregados nos diversos tipos de FCC's, a zeólita do tipo Y costuma ser o agente ativo principal. As zeólitas do tipo Y e ZSM-5 apresentam-se na figura 6.11. Assim,

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

busca-se privilegiar a rota do craqueamento catalítico para a produção de olefinas em detrimento da rota do craqueamento térmico. Ambas as rotas de produção de olefinas estão exemplificadas na figura 6.12.

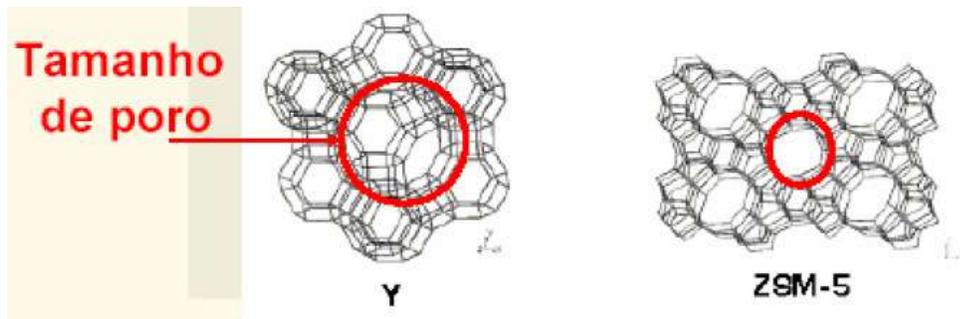


Figura 6.11: Zeólitas do Tipo Y e ZSM-5

Fonte: PIMENTA *et alli*, 2004

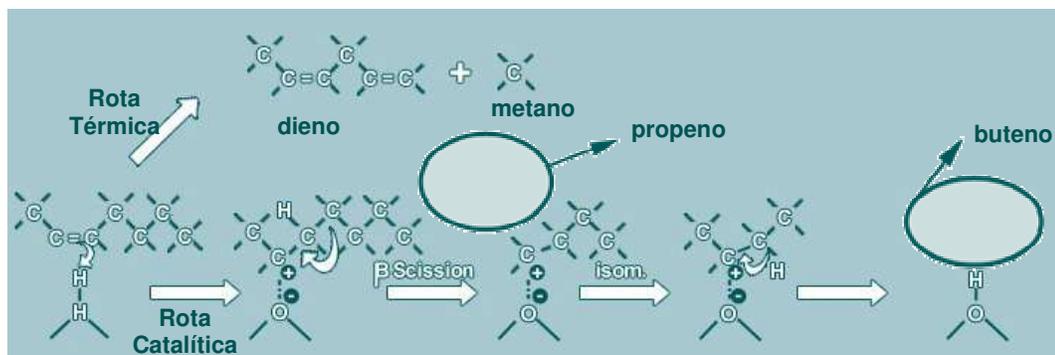


Figura 6.12: Craqueamento Catalítico de Olefinas Versus Craqueamento Térmico

Fonte: PINHO *et alli*, 2005

Devido às similaridades entre os processos descritos, é de se esperar, portanto, que eles também tenham limitações parecidas, derivadas principalmente da qualidade da carga a ser processada. Como explicitado por Pinho *et alli* (2005), as olefinas leves são compostos relativamente ricos em hidrogênio, tornando-se necessário o emprego de cargas também ricas em hidrogênio para atingir os elevados níveis de rendimento de eteno e propeno compatíveis com os de um FCC petroquímico. A escolha da carga é muito importante, sendo necessária a utilização de correntes ricas em hidrogênio e/ou cargas parafínicas. Para um mesmo conteúdo de hidrogênio, correntes mais pesadas, como resíduos, geram mais olefinas leves no FCC

petroquímico, como mostra a figura 6.13. Entretanto, a maioria dos crus produzidos no Brasil possui características naftênico-aromáticas, com menor conteúdo de hidrogênio, inadequadas para uso em um FCC petroquímico. Desta forma, a Petrobras iniciou estudos para avaliar outras alternativas, incluindo a utilização de cargas oriundas da destilação, tais como nafta, diesel, querosene de aviação ou correntes hidrotratadas (PINHO *et alli*, 2005; PINHO, 2006). Outro ponto a ser levantado é a questão da pureza das olefinas obtidas, pois estas podem conter contaminantes indesejáveis nos processos petroquímicos, havendo a necessidade de uma etapa prévia de purificação.

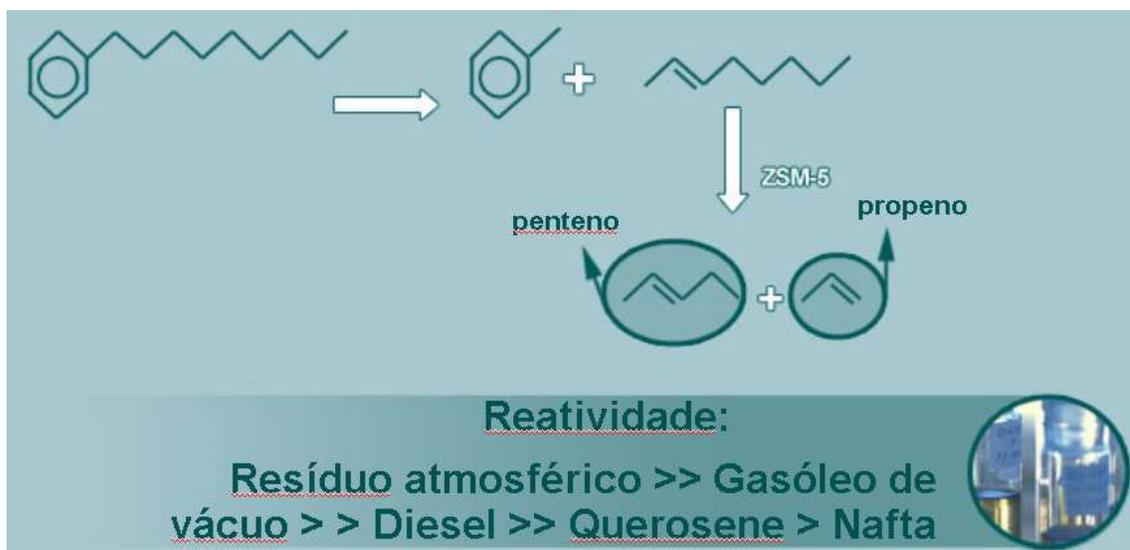


Figura 6.13: Reatividade da Cargas Pesadas no FCC Petroquímico

Fonte: PINHO *et alli*, 2005

6.4 – Tecnologias para a Maior Conversão de Resíduos em Médios e Leves

As tecnologias para a maior conversão de resíduos em médios e leves agrupam processos que buscam elevada capacidade de conversão, também conhecidos por “Processos de Fundo de Barril”. Estes processos são especialmente interessantes por transformarem cargas depreciadas em outras de maior valor comercial. Entretanto, o investimento inicial destas unidades costuma ser elevado, assim como o custo operacional, devido à severidade de condições que estes processos normalmente apresentam. No Brasil, a Petrobras, através do

Programa de Tecnologias Estratégicas do Refino (PROTER), pesquisa e desenvolve tecnologias para o processamento mais adequado do óleo nacional característico.

Como mencionado no capítulo 2, o óleo nacional é mais pesado do que os importados, necessitando de alta capacidade das unidades de conversão para seu processamento, as quais convertem frações pesadas em derivados nobres. Este petróleo apresenta, ainda, algumas contaminações, que, em geral, prejudicam os processos catalíticos do refino e provocam o aumento de sua corrosividade, fazendo com que o esquema de refino tenha que ser adaptado e otimizado. Os petróleos mais pesados geram maior volume de óleo combustível, produto de menor valor agregado. Em função da preservação do meio ambiente, há grande tendência para o aumento do consumo de gás natural ao invés de óleo combustível, o que reforça a necessidade de maior conversão para o equilíbrio demanda/oferta de derivados (PETROBRAS, 2006b).

Assim, o PROTER foi criado em 1994, com o objetivo de desenvolver tecnologias para o processamento de óleo pesado de maneira competitiva. O programa foca a otimização do parque existente, mediante o aumento da conversão de frações residuais e maximização do volume de combustíveis nobres e produtos de alto valor agregado. O PROTER tem como visão liderar o desenvolvimento e a aplicação de tecnologias para o processamento de petróleos ultrapesados (PETROBRAS, 2006b). Os projetos sistêmicos e linhas de pesquisa do programa são:

- Processos de fundo de barril: FCC, hidrotratamento e hidroconversão de frações residuais, coqueamento retardado, desasfaltação e FCC para produção de olefinas e destilados médios;
- Melhoramento de frações residuais via rotas não-convencionais: pirólise, microondas, plasma, ultra-som e radiações ionizantes;
- Remoção de acidez naftênica: tratamento térmico, hidrotratamento, absorventes etc;
- Escoamento e pré-tratamento de petróleos pesados: dessalgação, instabilidade de misturas de petróleo, caracterização de petróleos pesados, e estabilidade de emulsões água-óleo; e,
- Biorrefino: biodessulfurização, biodesnitrogenação, remoção de metais de petróleos, e frações do refino (PETROBRAS, 2006b).

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

- Catalisador do processo;
- Injeção da alimentação;

- Configuração do riser e separação do produto catalisador/óleo para evitar sobrecraqueamento; e,
- Configuração do regenerador para lidar com altos teores de coque e impedir danos à estrutura do catalisador (PHILLIPS *et alli*, 2003).

Quanto às funções catalíticas desejáveis no RFCC, buscam-se a redução da tendência à formação de coque da carga poliaromática, a atenuação dos efeitos deletérios dos metais, a preservação da estabilidade da gasolina e a facilidade de saída dos produtos de reação (AZEVEDO, 2004). Os produtos obtidos do RFCC são, principalmente, gasolina, gasóleo, óleo leve de reciclo, óleo decantado²⁰ e GLP²¹.

Todas estas melhorias introduzidas nos diversos processos de FCC permitiram aumentar a carga de resíduo processada: estima-se que atualmente cerca de 75% das unidades de FCC no mundo processem alguma porção de resíduo em sua alimentação. A Petrobras possui tecnologia de ponta na área de RFCC, conseguindo inclusive usar como carga resíduo atmosférico de óleo nacional, com alto teor de nitrogênio e asfaltenos (PHILLIPS *et alli*, 2003). Estima-se que a média nacional de adição de correntes residuais ao FCC se aproxima de 30%, valor muito maior que a média mundial (LEITE, 2005). A Axens também desenvolveu este tipo de tecnologia, que é licenciada pela Stone&Webster. A figura 6.14 apresenta o equipamento de RFCC com Regenerador de Dois Estágios, desenvolvido pela Axens.

²⁰ O óleo decantado, também conhecido como óleo clarificado (do inglês, *Clarified Light Oil - CLO*), é um gasóleo mais pesado, residual. Devido à sua grande concentração de núcleos aromáticos policondensados, pode ser utilizado como matéria-prima para a obtenção de negro de fumo (carga para a borracha) ou coque de petróleo (produção de eletrodos de grafite). Quando o CLO não é usado para as finalidades já citadas, ele é adicionado a corrente de óleo combustível (ABADIE, 2003).

²¹ Existe a possibilidade de aumentar a produção de olefinas no RFCC através da adição de ZSM-5 como aditivo do catalisador, em teores acima de 5%(p/p). Neste RFCC petroquímico, a formação de olefinas pode ser aumentada devido à desativação do catalisador por formação de coque, que inibe a transformação de olefinas em aromáticos.

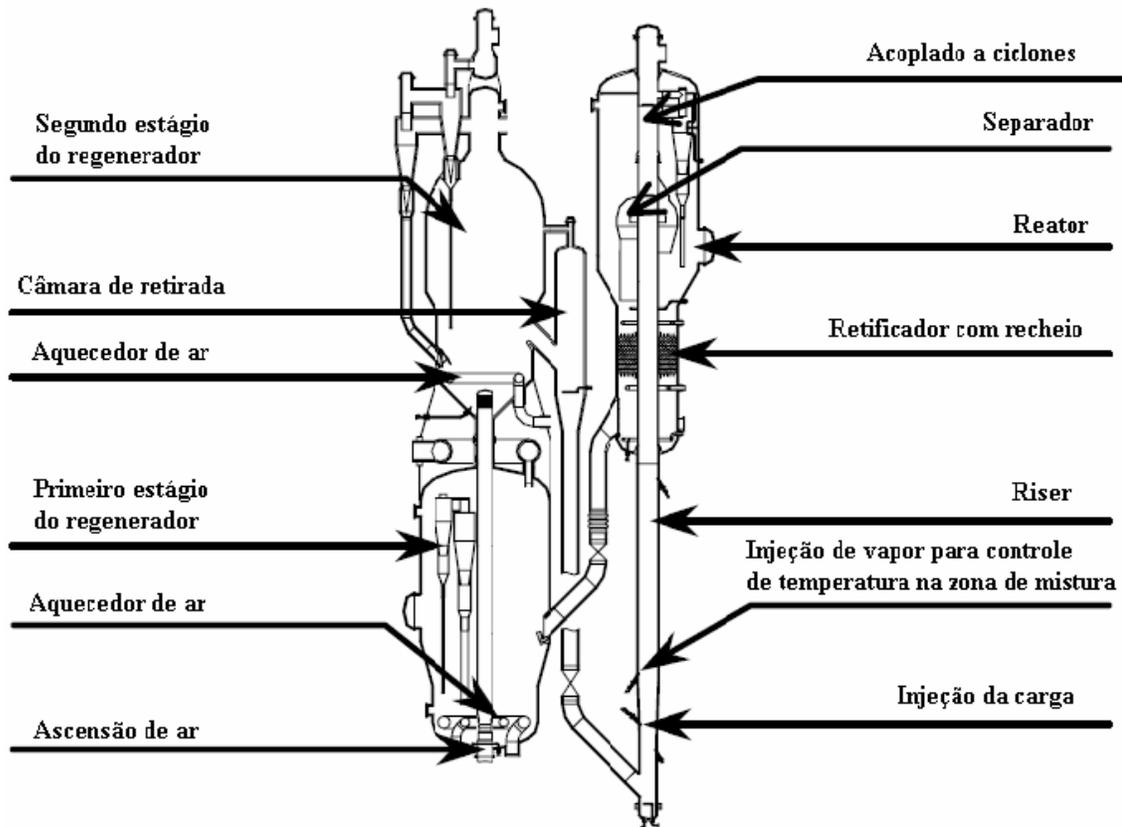


Figura 6.14: RFCC com Regenerador de Dois Estágios, criado por Axens

Fonte: adaptado de LAWLER *et al*, 2005

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

Portanto, a tecnologia MTC propicia um controle maior do perfil de temperatura no *riser*, importante no processamento de cargas mais pesadas (LAWLER *et al*, 2005).

Outra opção de FCC para cargas pesadas é o *Mild* FCC (MFCC), também conhecido como FCC para Médios. Este processo opera em condições menos severas que as do RFCC, com ênfase no aumento do rendimento do corte 160-400°C e minimização da queda do rendimento de GLP. O FCC para Médios introduz mudanças no sistema catalítico, como o uso intensivo de aditivos ZSM-5 para aumentar o rendimento de GLP e o uso de metais como modificadores de acidez da zeólita e/ou uso da zeólita beta, objetivando a redução da formação de aromáticos na faixa de interesse (160-400°C), com aumento de número de cetano. Também se busca ajustar o sistema catalítico para que haja o aumento do óleo leve de reciclo (LCO) formado e a maior conversão de fundos a LCO. Algumas modificações efetuadas no projeto do FCC tradicional são a redução do tempo de contato, para reduzir a severidade; a incorporação de nafta craqueada (160-220°C) e óleo decantado (340-400°C) ao LCO (220-340°C), para aumentar o rendimento de destilado médio de FCC; melhorias no projeto das fracionadoras principais na região de fundo, para recuperar melhor cortes de interesse, minimizando a degradação; recraqueamento da nafta craqueada (PIE-160°C), para aumentar a produção de GLP com melhoria de octanagem; e, recraqueamento de óleo decantado (400-+°C), para reduzir a formação de óleo combustível e incrementar a de LCO (AZEVEDO, 2004). Portanto, as condições operacionais em que as variações de FCC funcionam tem um importante papel sobre o perfil de rendimentos, conforme mostra a figura 6.15.

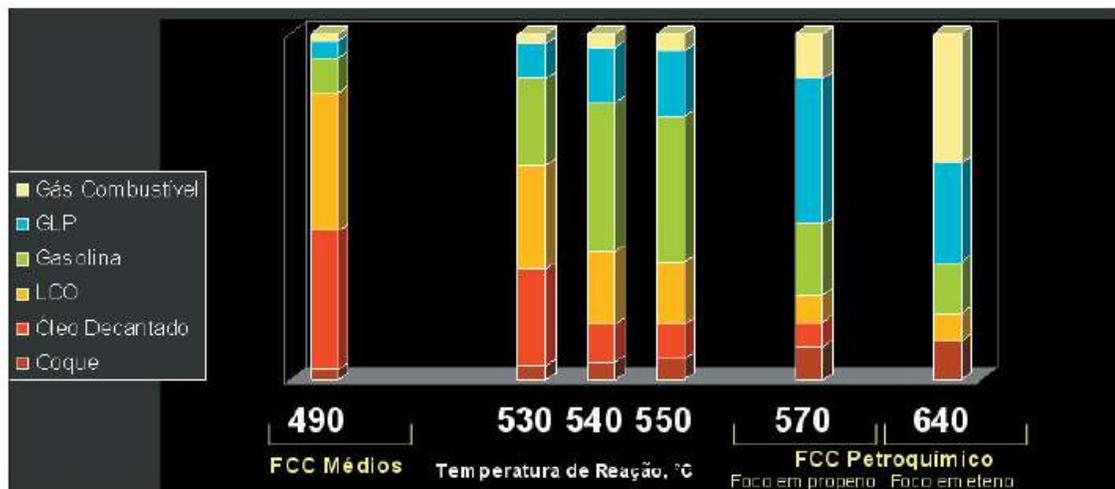


Figura 6.15: Impacto das Condições Operacionais Sobre o Perfil de Rendimentos de um FCC
 Fonte: PINHO *et alli*, 2005

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

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

Quando este processo surgiu, logo após a Segunda Guerra Mundial, seu principal objetivo era craquear resíduos no intuito de produzir uma quantidade maior de gasóleo para as

unidades de FCC. O coque gerado era considerado como subproduto e vendido a preço de carvão mineral. Depois, com a evolução da indústria do alumínio, o preço do coque foi valorizado devido à aplicação deste como material para a produção dos eletrodos necessários para a obtenção do alumínio. Para a aplicação siderúrgica, o coque deve ter baixo teor de enxofre e possuir poros de dimensões adequadas. Atualmente, esta unidade apresenta alta rentabilidade para o refinador (ABADIE, 2003).

O processo em questão consiste numa forma severa de craqueamento térmico. Inicialmente, a carga é aquecida e introduzida no fundo de uma fracionadora, onde o material mais leve sofre um *flash*. Os leves formados são retirados, sendo separados por condensações e fracionamentos. Os pesados misturam-se ao reciclo e seguem, bombeados, do fundo da torre para uma fornalha, onde são rapidamente aquecidos a cerca de 490°C. Então, a corrente passa para tambores, onde permanece por um período prolongado. A temperatura do tambor normalmente varia entre 438 a 466°C. A formação e deposição do coque ocorre no tambor e, não, na fornalha. Portanto, o coqueamento é *retardado* para que ocorra no tambor, o que originou o nome do processo. A fornalha é o equipamento crítico da unidade, pois não pode haver a deposição de coque em suas serpentinas, mesmo com a carga sendo aquecida acima de sua zona de craqueamento incipiente. Para impedir que ocorra o coqueamento antecipado, normalmente injeta-se vapor para provocar turbulência na região, o que dificulta a formação de coque (ABADIE, 2003; CUNHA, 2005).

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

Mais um tipo de craqueamento catalítico existente para conversão profunda é 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. Originalmente, o HCC foi projetado para processar destilados parafínicos, devido à dificuldade de os catalisadores lidarem com altos teores de impurezas na época (década de 1950). Entretanto, com a diminuição da demanda por óleo combustível e os avanços tecnológicos, tornou-se possível o processamento de cargas mais pesadas e de qualidade mais baixa (FAVENNEC, 2001).

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

As vantagens do HCC residem em três aspectos fundamentais:

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

O HCC pode produzir GLP, nafta, 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).

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

Finalmente, existe também a gaseificação. Trata-se da conversão por oxidação parcial de sólidos, líquidos ou gases contendo hidrocarbonetos em gás de síntese, cujos principais componentes são o monóxido de carbono e o hidrogênio. O gás de síntese, que pode ser produzido a partir de uma grande gama de cargas, pode ser usado para produzir hidrogênio e fornecer vapor e/ou energia. Através da tecnologia de Fischer-Tropsch²², também é possível a obtenção de lubrificantes, combustíveis e petroquímicos partindo-se do gás de síntese. Assim, este processo torna-se mais uma opção para a conversão de resíduos. Entretanto, a gaseificação ainda demanda um grande investimento inicial para seu projeto. Assim, a instalação de plantas de Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada (do inglês, *Integrated Gasification Combined Cycle - IGCC*), que direcionam o gás de síntese formado tanto para a produção de hidrogênio quanto para a geração de energia, ainda enfrentam alto investimento de capital e custos operacionais elevados. Portanto, a gaseificação parece ser promissora, mas ainda precisa passar por avanços tecnológicos. A geração de eletricidade pelas refinarias através deste processo também deve ser rigorosamente analisada, de maneira que o empreendimento demonstre ser viável economicamente. Afinal, deve-se considerar o preço da matéria-prima inicial do empreendimento, o petróleo - que é um grande fator de incerteza, e a estrutura do setor elétrico da região (PHILLIPS *et alli*, 2003).

²² O processo de Fischer-Tropsch produz uma mistura de hidrocarbonetos de cadeias longas com pesos moleculares variados a partir do gás de síntese. Este processo ainda enfrenta dificuldades para ampliar a escala de produção, sendo que os catalisadores e os tipos de reatores empregados vêm exercendo papel fundamental na melhoria do processo. Como a reação de conversão é extremamente exotérmica, também existem várias pesquisas com o objetivo de desenvolver novas configurações dos equipamentos e permitir um aproveitamento energético mais eficiente (SOUZA, 2004).

6.5 – Principais Desafios a Serem Enfrentados pelo Refino Petroquímico

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

As linhas de pesquisa existentes estudam, principalmente, o mecanismo de formação de coque, a síntese e o melhoramento de catalisadores, a diminuição do impacto ambiental das atividades do refino, e, configurações e condições operacionais que permitam a maximização de derivados nobres.

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

7 – Exemplos de Refinarias Petroquímicas Integradas a Complexos Petroquímicos

7.1 - Objetivo do Capítulo

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

7.2 – Exemplos no Mundo

Atualmente, existem poucos empreendimentos deste tipo no mundo. Afinal, a tecnologia do FCC petroquímico é relativamente recente e a concepção de um projeto deste porte envolve investimento pesado e intenso planejamento. Entretanto, percebe-se que esta alternativa ganha cada vez mais força e embasamento devido às dificuldades enfrentadas tanto pelo refino quanto pela petroquímica, já descritas anteriormente.

7.2.1 - Índia

Um dos maiores complexos de refinaria e plantas petroquímicas está operando na Índia, na localidade de Jamnagar, no estado indiano de Gujarat. A refinaria tem capacidade de processar 540.000 bpd de crus de qualidade média e está ilustrada na figura 7.1. O complexo petroquímico, chamado de Reliance Petroleum, foi planejado com o intuito de fornecer competitividade à indústria petroquímica indiana. Desta maneira, o projeto tentou aproveitar ao máximo as economias de escala, assim como a otimização dos processos e do uso de utilidades como energia, hidrogênio e água (principalmente). Para alcançar a elevada capacidade de processamento do complexo, houve um intenso esforço de engenharia. Por exemplo, muitas unidades que lá existem figuram entre as unidades com maior capacidade do mundo, como o FCC (130.000 bpd) e o coqueamento retardado (122.000 bpd) (MAITRA *et al*, 2000).



Figura 7.1: Visão Panorâmica da Refinaria Reliance

Fonte: MAITRA *et al*, 2000

O objetivo primário desta planta é maximizar a produção de para-xileno enquanto otimiza a produção de polipropileno. Além disso, também há a produção de combustíveis, como a gasolina e o diesel, de alta qualidade para o atendimento de padrões globais (MAITRA *et al*, 2000).

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

O diagrama de operação da refinaria do complexo é mostrado na figura 7.2. As tecnologias envolvidas incluem processos de conversão para óleos leves, destilados médios e frações pesadas de petróleo, incluindo:

- Reforma catalítica com hidrotreatamento da nafta (CCR Platforming e Naphtha Unionfining processes);
- Hidrotreatamento de destilados (Distillate Unionfining process);

- FCC com gasóleo de vácuo (VGO) hidrotratado (UOP Fluid Catalytic Cracking and VGO Unionfining processes);
- Coqueamento retardado (Foster Wheeler SYDEC Selective Yield Delayed Coking);
- Produção de éter metil-amil-terciário (do inglês, TAME) (Ethermax process); e,
- Recuperação de propeno de grau polímero (Petrochemical-grade propylene recovery) (MAITRA *et al*, 2000).

No lado dos petroquímicos, como mostra a figura 7.3, as seguintes tecnologias foram selecionadas:

- Processo de adsorção para a produção de para-xileno de alta qualidade (Parex process);
- Isomerização de xilenos (Isomar process);
- Produção de orto-xileno (Ortho-xylene production);
- Fracionamento dos xilenos (Xylene fractionation);
- Transalquilação do tolueno e dos aromáticos C9 para aumentar o rendimento em xileno (Tatoray process); e,
- Produção de polipropileno (Union Carbide Unipol process) (MAITRA *et al*, 2000).

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

A produção do complexo, devido às suas dimensões, é bastante elevada. Por exemplo, há a produção anual de 1,4 milhão de toneladas de para-xileno, 150 mil toneladas de orto-xileno e 600 mil toneladas de propeno (MAITRA *et al*, 2000).

Portanto, a manufatura integrada dos produtos do refino com os petroquímicos foi o objetivo geral do complexo. Assim, apenas óleo cru e metanol (para a produção de TAME) são comprados. O restante dos insumos são obtidos no próprio complexo (MAITRA *et al*, 2000).

7.2.2 – África do Sul

Na África do Sul, a empresa Sasol, também presente em outros países, opera dois grandes complexos com produção de petroquímicos, chamados de Sasolburg e Secunda, como mostra a figura 7.4. Devido às abundantes fontes de carvão no país e ao embargo econômico sofrido pelo país na época do *Apartheid*²³, a Sasol desenvolveu tecnologia de ponta para a produção comercial de combustíveis sintéticos e produtos químicos a partir da gaseificação do carvão e da síntese de Fischer-Tropsch. Assim, a Sasol é a maior produtora mundial de combustíveis sintéticos (Eng *et al*, 2005).

²³ Trata-se de uma política de discriminação racial.

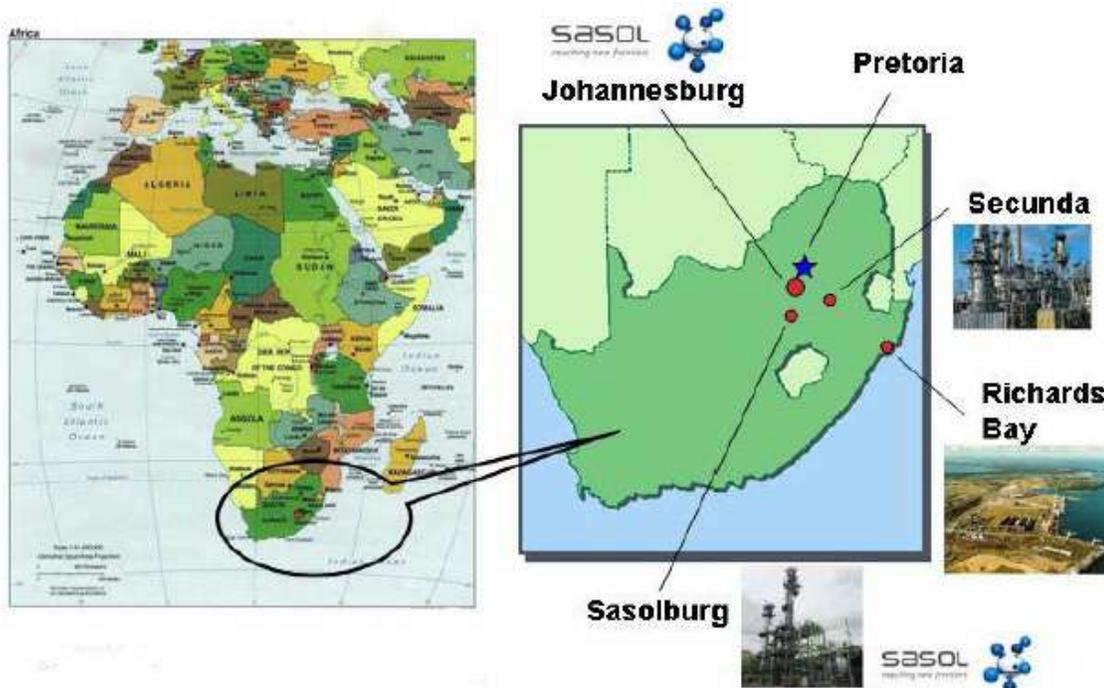


Figura 7.4: Localização dos Complexos da Sasol na África do Sul

Fonte: Eng *et al*, 2005

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

O complexo de Secunda é maior que o anterior, ocupando uma área de 13 km². Embora Secunda esteja mais voltado para a produção de óleos e combustíveis sintéticos, lá também existe um núcleo da Sasol para a produção de polietilenos (Eng *et al*, 2005).

Atualmente, a Sasol dá continuidade a um projeto chamado Turbo, que tem os seguintes objetivos: produção de combustíveis mais limpos e progressiva eliminação do chumbo de seus produtos; atendimento das novas especificações de octanagem nos derivados e aproveitamento das correntes pobres em octano para a produção de produtos químicos; e, crescimento do setor de olefinas, especialmente dos negócios de polietileno e polipropileno. O orçamento deste projeto aproximou-se de US\$ 2 bilhões, sendo cerca de um terço deste valor destinado a Sasolburg e o restante a Secunda. O projeto encontra-se em fase de acabamento e

promoverá uma maior competitividade aos produtos petroquímicos do complexo, ao mesmo tempo em que desenvolverá aspectos relativos às especificações ambientais (Eng *et al*, 2005).

O projeto Turbo desenvolveu seis planos de expansão dos complexos para o setor de olefinas, sendo quatro deles destinados a Secunda e dois a Sasolburg. Dentre os projetos para Secunda, destaca-se a primeira aplicação comercial do Superflex, licenciado pelo KBR e cuja implantação no complexo está ilustrada na figura 7.5. A tecnologia do reator do Superflex estará presente na unidade de craqueamento catalítico de combustíveis sintéticos (do inglês, *Synfuels Catalytic Cracker - SCC*). O SCC permitirá à Sasol respeitar as especificações ambientais de octanagem para os combustíveis e suprir as necessidades da Sasol de eteno e propeno, assim como de outros subprodutos também valiosos. A carga do reator Superflex será constituída principalmente de frações hidrocarbônicas provenientes da síntese de Fischer-Tropsch, contendo parafinas, olefinas e oxigenados. Depois que o projeto Turbo estiver completo, espera-se que a capacidade de produção de polímeros da Sasol na África do Sul aumente significativamente, alcançando cerca de 1,135 milhão de toneladas anuais (Eng *et al*, 2005).



Figura 7.5: Implantação do Superflex em Secunda

Fonte: Adaptado de Eng *et al*, 2005

7.2.3 – Arábia Saudita

Um dos maiores projetos do mundo de complexo petroquímico integrado com o refino está em fase de construção na Arábia Saudita, na cidade de Rabigh, e está ilustrado na figura 7.6. Trata-se do projeto PETRORabigh, fruto de uma *joint-venture* entre a Saudi Aramco (empresa petrolífera do Reino da Arábia Saudita) e a Sumitomo Chemical (grande produtora de poliolefinas). Estima-se que projeto consuma cerca de US\$ 8 bilhões e esteja pronto até o final de 2008, quando estará apto a produzir um total de 2,4 milhões de toneladas anuais de petroquímicos sólidos e líquidos, acompanhadas por grandes volumes de gasolina e outros derivados (SAUDI ARAMCO, 2006).



Figura 7.6: Cerimônia do Complexo Árabe PETRORabigh

Fonte: SAUDI ARAMCO DIMENSIONS, 2006

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

aproveitar das sinergias existentes seria a expansão da unidade em grande e integrado complexo petroquímico com o refino (SAUDI ARAMCO, 2006).

Neste projeto, a Saudi Aramco será responsável pelo fornecimento de óleo cru, etano e butano, além de comercializar os produtos obtidos no complexo. A Sumitomo Chemical fornecerá a sua extensa e proprietária tecnologia petroquímica. O projeto também criou diversas oportunidades de investimentos de terceiros no setor privado da Arábia Saudita, principalmente para setores relacionados à infra-estrutura. Assim, o PETRORabigh representa uma estratégia da Arábia Saudita de atrair investimentos estrangeiros para o crescimento de sua economia. (SAUDI ARAMCO, 2006).

Os planos para o projeto envolvem o aumento da capacidade da refinaria de Rabigh, novas instalações secundárias de refino para produção de gasolina, unidade de craqueamento baseada em etano e craqueamento catalítico fluido - peça central do projeto, com alto rendimento em olefinas, ilustradas na figura 7.7, assim como novas plantas para derivados de olefinas, especialmente as poliolefinas como o polietileno e o polipropileno. Deste modo, espera-se que a capacidade de produção seja próxima à 1,3 milhão de toneladas anuais de eteno, 900 mil toneladas anuais de propeno e 60 mil bpd de gasolina, além de outros derivados. Unidades petroquímicas de 2ª e 3ª gerações também são esperadas no complexo, de maneira a converter toda a produção de olefinas em produtos para o consumidor (SAUDI ARAMCO, 2006).

PetroRabigh DCC and Ethane Cracker



Figura 7.7: Configuração Planejada do PETRORabigh

Fonte: BOWEN, 2006

7.3 – O Projeto Brasileiro

No Brasil, o complexo petroquímico integrado está em fase de planejamento, seguindo a metodologia mostrada na figura 7.8. A geração da idéia deste complexo ocorreu em outubro/2003 e a primeira fase do projeto, de identificação da oportunidade, estendeu-se até setembro/2004. Os resultados da fase um mostraram que o empreendimento era técnica e economicamente viável e o projeto foi mantido. A etapa seguinte, de confecção do projeto conceitual, começou em setembro/2004 e prolongou-se até agosto/2006. Nesta etapa, a Technip, empresa italiana, exerce o papel de integradora para a avaliação do projeto do complexo. Atualmente, o projeto encontra-se na sua fase de engenharia básica. A divisão de duração das fases do projeto encontra-se na figura 7.9 (ANDRADE NETO, 2006; PAIS, 2006).

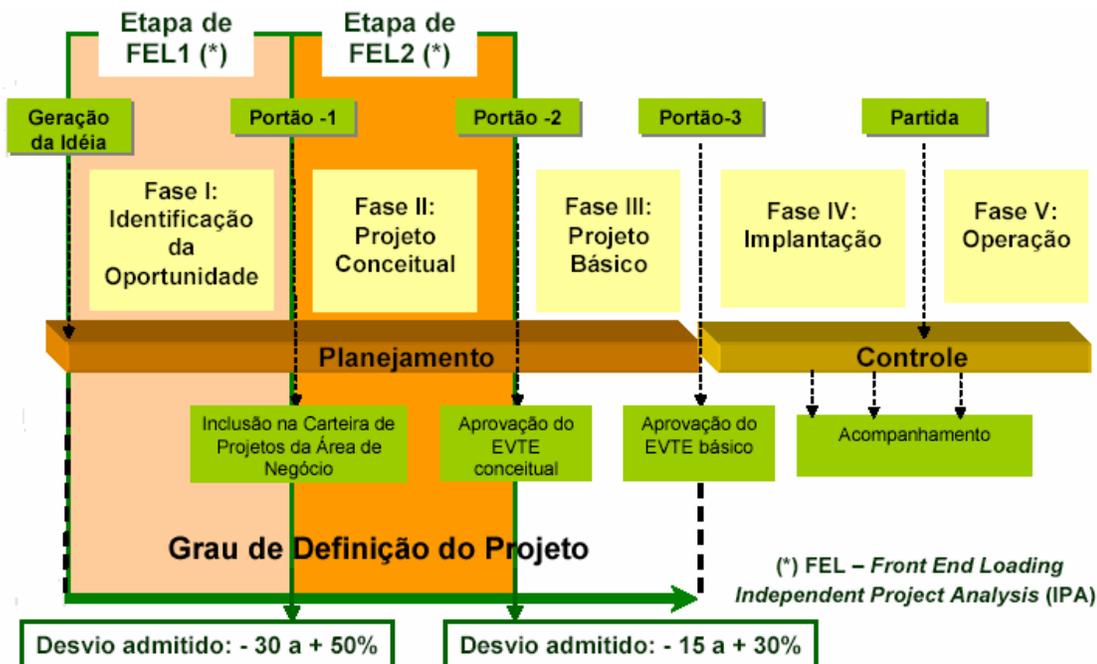


Figura 7.8: Metodologia de Planejamento do Novo Complexo Petroquímico

Fonte: PAIS, 2005



Figura 7.9: Divisão de Duração das Fases do Projeto do Novo Complexo Petroquímico

Fonte: ANDRADE NETO, 2006

Os sócios neste empreendimento são a Petrobras, o grupo privado Ultra e o BNDES. Entretanto, as participações acionárias de cada sócio ainda não estão definidas. Segundo Pais (2006), a equipe do projeto conta com cerca de cinquenta profissionais da Petrobras, oito do Ultra e três do BNDES.

Os complexos petroquímicos convencionais recebem a matéria-prima tradicional, nafta, produzida em refinarias por dutos ou por outros modais de transporte. Como indica

Faccioli (2006), este projeto é inovador em âmbito nacional, por juntar na mesma área industrial, a refinaria, a central petroquímica e as fábricas de segunda geração, além da possibilidade de instalação, em áreas vizinhas, de empresas de terceira geração.

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

Entretanto, após bastante indefinição sobre a localização, anunciou-se que o empreendimento seria estabelecido no município de Itaboraí, a noroeste da capital e na região metropolitana do Rio, que não constava das opções iniciais. Itaboraí destacou-se por dispor de infra-estrutura logística, como a proximidade do porto de Itaguaí, dos terminais de Angra dos Reis, Ilha d'Água e Ilha Redonda e sinergias com outros empreendimentos como a Refinaria Duque de Caxias e indústrias petroquímicas, além da proximidade com o Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes), a 38 quilômetros. A figura 7.10 ilustra a proximidade do Comperj a estes empreendimentos. Em função destas facilidades, a escolha foi a que indicou menor investimento total. Outro aspecto positivo de Itaboraí está relacionado com a atividade industrial local, que não compromete a qualidade do ar e ainda permite expansões futuras. O município de Itaguaí, que abriga o porto de Sepetiba, não teria espaço para uma refinaria que vai atrair indústrias da segunda e terceira geração petroquímica para seu entorno. Além disso, o município é alvo de outros empreendimentos industriais, o que tornaria muito onerosa a licença ambiental. Este município irá abrigar a Companhia Siderúrgica do Atlântico (CSA), uma *joint-venture* entre a Companhia Vale do Rio Doce e a Thyssen Krupp para a produção de 4 milhões de toneladas de aço líquido. A CSA, sozinha, deverá ocupar boa parte da possibilidade de dispersão de poluentes da região, dificultando a instalação de algo do porte do complexo petroquímico. Campos, por sua vez, demandava investimentos pesados na estrutura logística e ficava 400 quilômetros mais longe dos principais centros consumidores. Outro aspecto está relacionado com o número de habitantes na zona de influência do

complexo, considerando os municípios de Magé, São Gonçalo e Cachoeira de Macacu, que é de 1,3 milhão de habitantes, possíveis fornecedores de mão-de-obra e beneficiados pela implantação do projeto (PAIS, 2006; FACCIOLI, 2006).



Figura 7.10: Localização do Novo Complexo Petroquímico

Fonte: ANDRADE NETO, 2006

O Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro (Comperj) é o maior investimento da história da Petrobras em um único projeto, que inclui a construção de uma refinaria petroquímica em Itaboraí e de um centro de Inteligência em São Gonçalo, que também hospedará uma Central de Escoamento de Produtos Líquidos, obras que custarão em torno de US\$ 5,2 bilhões. A refinaria petroquímica, também chamada de unidade petroquímica integrada (UPI) ou unidade petroquímica básica (UPB), é voltada para a produção de insumos petroquímicos e derivados à base de óleos pesados, oriundos da Bacia de Campos. O óleo pesado, matéria-prima da nova refinaria, virá de dutos submarinos a partir

do terminal da Ilha d'Água, próximo à Ilha do Governador, na Baía de Guanabara. A preocupação maior de analistas independentes é com o risco ambiental, mas os parceiros do projeto consideram o desafio superável. O investimento total no complexo é de aproximadamente US\$ 8,3 bilhões²⁴ e viabilizará, também, sete fábricas de 2ª geração petroquímica e um grande número de empresas de transformação plástica (3ª geração), que utilizam produtos petroquímicos para fazer itens de consumo (ANDRADE NETO, 2006; FACCIOLI, 2006; PAIS, 2006).

A estimativa da Petrobras é que o Comperj gere, nos próximos cinco anos, um grande número de empregos (diretos, indiretos e efeito-renda) na região. Por exemplo, com a decisão de se instalar o complexo em Itaboraí, o projeto do Arco Rodoviário que prevê a ligação do Porto de Sepetiba às rodovias BR-040, BR-116 e BR-101 (no trecho Niterói-Manilha), por onde escoaria parte da produção do Complexo e das indústrias que devem se fixar na região, ganha força para ser executado. Também se discute a elaboração de um plano de estradas e transportes, que inclui a recuperação e a duplicação de estradas do entorno, a pavimentação dos acessos e um plano de transporte para a concessão de novas linhas, além da implantação do arco rodoviário. A prefeitura de Itaboraí já planeja com o governo federal a abertura de duas estradas a partir do complexo: uma até a BR-493, que liga Manilha a Magé e outra até a Rota 116, que liga Itaboraí até Nova Friburgo, passando por Cachoeiras de Macacu. O município também realizará melhorias nas vias municipais que fazem ligação com Porto das Caixas, localidade que abrigará o complexo (O GLOBO, 2006b).

O cronograma do projeto prevê que as obras comecem em 2007, para que o projeto possa operar em 2012. A construção será por *Engineering, Procurement and Construction* (EPC), um tipo de contrato no qual o gerenciamento e acabamento do projeto do cliente fica a cargo de uma empresa (geralmente escolhida através de processo de licitação), que se torna responsável pelos fornecedores, empreiteiras e outros prestadores de serviço envolvidos no empreendimento. Assim, a empresa licitada, que costuma ser chamada de *EPCista*, se compromete a seguir os prazos, performance e custos do projeto fornecidos pelo cliente quando de sua contratação. O prazo estimado para a entrega do projeto é 40 meses e haverá a

²⁴ Trata-se do investimento mais atualizado para o Comperj, anunciado por Andrade Neto (2006). O valor antigo do investimento do Comperj era de aproximadamente US\$3,5 bilhões para a UPB e US\$ 3 bilhões para o restante do *downstream*, segundo Pais (2006). Este aumento reflete o custo da adequação metalúrgica da refinaria para o processamento do Marlim e o maior custo de capital na aquisição de aço e equipamentos, devido ao aquecimento do mercado.

construção de várias unidades em paralelo, segundo Baleroni (2006). Porém, o início das obras do Comperj depende também da desapropriação de uma área de 45 quilômetros quadrados – já declarada como de utilidade pública no dia 13 de junho deste ano - que abrange fazendas e sítios de Porto das Caixas. No momento, a Petrobras faz o cadastramento dos proprietários e discute o valor das indenizações, negociações devem levar de três a seis meses (FACCIOLI, 2006; O GLOBO, 2006b).

Entretanto, dado o relativo desconhecimento das dificuldades que poderão surgir na partida da nova refinaria, é tida como provável alguma demora no início efetivo da produção comercial do Comperj. A Rio Polímeros, petroquímica baseada em gás natural, uma tecnologia mais difundida, precisou de quase um ano para superar as dificuldades técnicas iniciais. Por isso, os parceiros da Petrobras terão de ter robustez financeira semelhante à da estatal para suportar um provável atraso do retorno do investimento (VALOR ECONÔMICO, 2006).

Com a utilização de petróleo pesado produzido pela Petrobras no Brasil como insumo para gerar produtos petroquímicos, substituindo a nafta que ainda é, em parte, importada, estima-se que o país deverá economizar mais de US\$ 2 bilhões em divisas, quando o complexo começar a operar. Esta economia será obtida pela substituição da exportação de petróleo pesado (de menor valor no mercado) e pela exportação de produtos de maior valor agregado que serão produzidos no complexo, beneficiando a balança comercial brasileira. Ao processar 150 mil barris de óleo nacional típico por dia no Complexo Petroquímico, a Petrobras estará agregando maior valor à sua produção de petróleo, que vem aumentando. Estas foram as principais motivações que levaram à idealização deste empreendimento (FACCIOLI, 2006).

As informações sobre algumas tecnologias empregadas na refinaria petroquímica ainda são mantidas em sigilo pela empresa, visto que existem testes em escala piloto que ainda se encontram em fase de desenvolvimento. Afinal, o projeto deve superar os desafios tanto da baixa qualidade da carga a ser processada quanto da adequação das tecnologias de refino (SANTOS *et al*, 2006). Entretanto, recentemente, Baleroni (2006) divulgou notas sobre as tecnologias selecionadas para a operação do complexo:

Tecnologias *Core*

- HCC – UOP;
- Craqueamento a vapor – Technip; e,

- FCC petroquímico – Petrobras. Para esta tecnologia, também se avaliou a tecnologia equivalente da empresa Sinopec. Porém, como não houve garantia de rendimentos, esta opção foi descartada.

Tecnologias *Non-core*

- Destilação atmosférica e a vácuo – Petrobras;
- Coqueamento retardado – Petrobras;
- Hidrotratamento de nafta – Axens; e,
- Complexo de aromáticos – Axens.

No Comperj, a Petrobras instalará a sua primeira unidade de FCC petroquímico (maximização em eteno e propeno), fruto de um intenso esforço tecnológico, principalmente, por parte do CENPES. Esta tecnologia foi beneficiada pelo conhecimento prévio da empresa na área de FCC convencional e voltado para resíduos. Para comprovar a eficiência deste novo FCC petroquímico, a Petrobras realizou diversos experimentos tanto em escala de bancada quanto em escala piloto, através de testes realizados na unidade de demonstração da empresa (Six), localizada em São Mateus do Sul, Paraná. Além disso, possivelmente, o FCC petroquímico do Comperj contará também com parcerias como a da Stone & Webster (PINHO, 2006).

Neste complexo, a geração de olefinas será composta por esse FCC petroquímico, que receberá correntes mais pesadas que a nafta e privilegiará a produção de eteno e propeno, e, uma unidade de craqueamento a vapor, que receberá correntes leves e focará a produção de eteno (PINHO *et alli*, 2006).

O esquema básico de operação do Comperj, elaborado durante a primeira fase de planejamento, está ilustrado na figura 7.11. Este esquema, com o avanço da definição do projeto, já passou por algumas modificações. Por exemplo, o FCC petroquímico a ser implantado não será o CPP, como mostra a figura. Este processo foi usado somente para o esboço do projeto. A implantação de uma unidade para a produção de fenol também foi descartada, pois não se mostrou viável na avaliação de rendimento. Para uma maior produção de eteno e propeno, optou-se pela extinção da produção de GLP na segunda fase do projeto (BALERONI, 2006). Já a figura 7.12 oferece um panorama da integração refino-petroquímica no Comperj, com o perfil de produção obtido na segunda fase de planejamento do projeto.

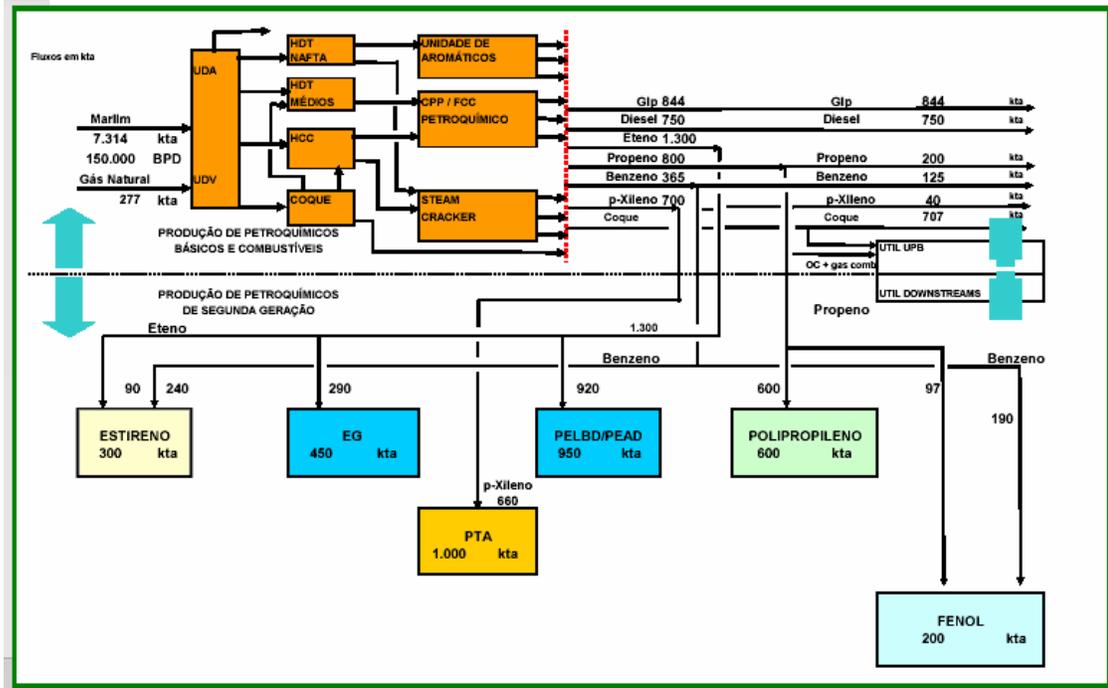


Figura 7.11: Esquema Básico de Operação do Comperj, Elaborado Durante a Primeira Fase de Planejamento

Fonte: PAIS, 2005

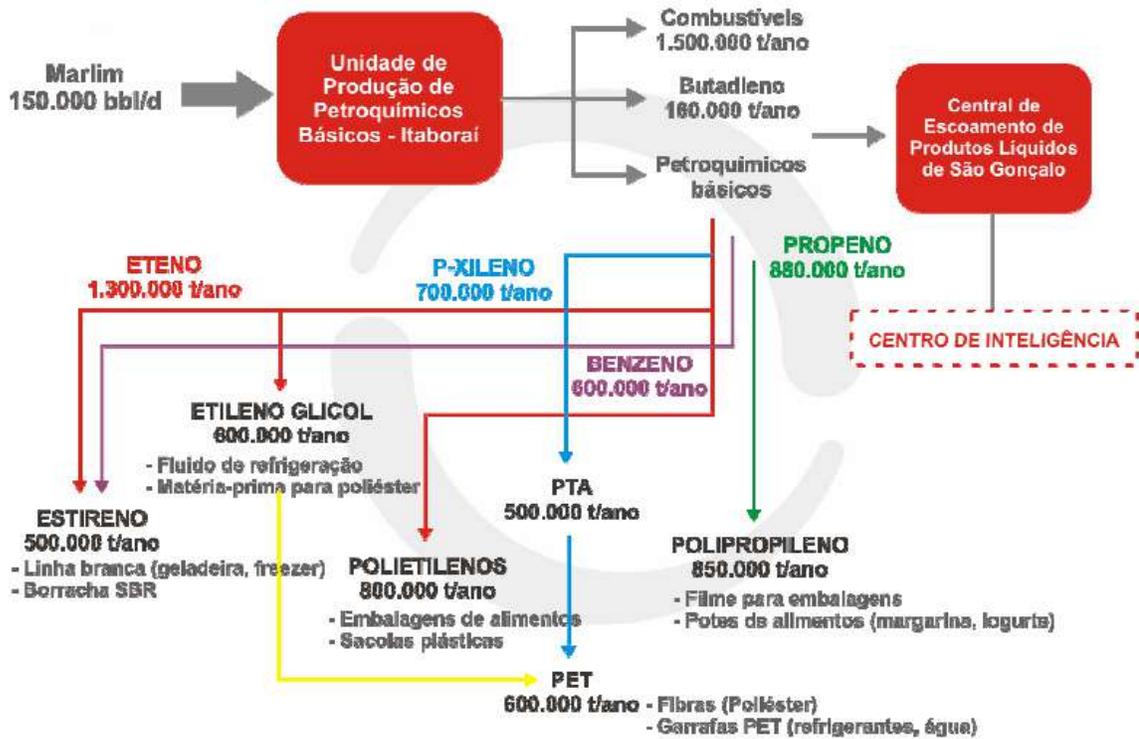


Figura 7.12: Integração Refino-Petroquímica no Comperj, , Elaborado Durante a Segunda fase de Planejamento

Fonte: ANDRADE NETO, 2006

As projeções consideradas no estudo de viabilidade consideraram um crescimento anual do PIB brasileiro de 4% (BALERONI, 2006) e indicam o crescimento da demanda de petroquímicos básicos, que já foi discutido no capítulo quatro deste projeto final de curso. Portanto, o mercado nacional quando da entrada em operação do Comperj, prevista para o ano de 2012, tem espaço para grande parte da produção. A tabela 7.1 mostra a produção estimada do Comperj, elaborada durante a segunda fase de planejamento do projeto.

Produto	Produção (kta)		Produto	Produção (kta)	
	1ª Geração			2ª Geração	
Diesel	535		Polipropileno	850	
Nafta	284		Polietilenos	800	
Coque	700		Estireno	500	
Eteno	1.300		Etilenoglicol	600	
Propeno	881		PTA	500	
Benzeno	608		PET	600	
Butadieno	157				
p-Xileno	700				
Enxofre	45				

Tabela 7.1: Produção Estimada do Comperj, Elaborada Durante a Segunda Fase de Planejamento

Fonte: ANDRADE NETO, 2006

Portanto, a integração das operações petroquímicas e de refinaria fornece diversas vantagens tanto em aspectos da operação industrial quanto econômicos. O Comperj ainda possui outros pontos estratégicos, como a melhoria do saldo da balança comercial brasileira de derivados de petróleo (devido ao uso de petróleo nacional), o fortalecimento da competitividade do *downstream* nacional e o desenvolvimento de tecnologia nacional para o processamento de cargas pesadas, assim como a melhoria da infra-estrutura e da economia da região de influência do Comperj.

8 - Considerações Finais e Conclusões

O aquecimento da economia tanto internacionalmente quanto nacionalmente evidencia a necessidade de expansão das atividades de refino e petroquímica, que enfrentam o desafio de lidar com a tendência de participação cada vez maior de óleos não-convencionais no mercado. Como estas atividades apresentam grande interdependência devido à posição do refino como um importante elo de ligação na cadeia produtiva petrolífera, é importante compreender a interface refino-petroquímica para efetuar uma análise coerente das alternativas de expansão.

Uma importante ferramenta de análise é a gestão tecnológica, que permite pesquisar o estado da arte do setor. Com esta pesquisa, torna-se possível conhecer as recentes inovações tecnológicas e apontar os gargalos tecnológicos existentes, que atuam como um entrave ao avanço das atividades envolvidas.

Nesta monografia, analisou-se, especialmente, a alternativa da integração refino-petroquímica disponibilizada pela implantação de uma refinaria petroquímica (voltada para a produção de insumos petroquímicos básicos) no Brasil. Assim, buscou-se entender o atual cenário brasileiro petroquímico e de refino. O cenário de refino apontou para uma necessidade de expansão através de novas unidades, uma vez que o fator de utilização das refinarias encontra-se bastante elevado. Além disso, as refinarias brasileiras não foram projetadas para o processamento de óleos tão pesados quanto o Marlim, responsável por grande parte da produção nacional de petróleo. No lado petroquímico brasileiro, o crescimento é limitado pela dificuldade de suprimento de sua principal matéria-prima: a nafta. Atualmente, cerca de 30% do volume consumido no país é importado.

Deste modo, um complexo petroquímico integrado, contando com uma refinaria petroquímica e unidades de 2ª e 3ª gerações, é uma interessante alternativa de expansão para o caso brasileiro. Assim, o Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro (Comperj) agrega uma série de benefícios decorrentes da integração destas atividades, principalmente os provenientes da economia de escala e otimização dos processos envolvidos. Há ainda benefícios ligados à melhoria da balança comercial brasileira para o setor petrolífero.

Pode-se considerar que a maior inovação existente numa refinaria petroquímica é o processo de FCC petroquímico. Trata-se de uma variação do FCC convencional (voltado para combustíveis). No FCC petroquímico, alterações nas condições operacionais (principalmente,

maior severidade reacional e sistema catalítico com alto teor de ZSM-5) proporcionam um rendimento bastante elevado em olefinas leves, especialmente propeno. Este fato é importante, pois verifica-se o aumento da taxa de crescimento da demanda por propeno, que dificilmente será suprida apenas pelo incremento da produção por craqueamento a vapor, já que, neste processo, o propeno é considerado um sub-produto da produção de eteno. Atualmente, existem diversas versões desta tecnologia, que, juntamente, com o craqueamento a vapor, respondem pela produção de petroquímicos básicos do complexo. Para o Comperj, o FCC petroquímico contará com tecnologia desenvolvida pela Petrobras.

Como em qualquer outra refinaria que processe óleos pesados, a refinaria petroquímica brasileira também contará com outros processos de elevada conversão, como o coqueamento retardado e o hidrocraqueamento catalítico. Processos de tratamento das frações obtidas também serão necessários, especialmente os de hidrotratamento.

Entretanto, a execução de um projeto deste porte não é tarefa fácil. Os principais desafios levantados para a implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil originam-se da carência de tecnologias de refino completamente adequadas às características do petróleo nacional típico (Marlin). Neste sentido, identificou-se que os principais gargalos tecnológicos residem nos processos de conversão. Assim, apesar do intenso esforço tecnológico voltado para a integração refino-petroquímica, torna-se necessário desenvolver ainda mais as tecnologias que permitem a maximização de derivados nobres a partir de cargas pesadas, como nos processos de craqueamento catalítico e térmico.

Sugestões

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

Dado que o Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro (Comperj) ainda encontra-se em fase de planejamento, torna-se importante a verificação da atualidade das informações contidas neste texto. Assim, outros estudos sobre o tema podem e devem ser desenvolvidos, de maneira a elucidar, da maneira mais clara possível, a importância e as características do empreendimento.

De acordo com os gargalos tecnológicos apontados frente à implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil, verifica-se que o refino de óleos não-convencionais (como o Marlim) é uma questão que demanda intenso esforço tecnológico para a melhoria dos processos envolvidos. Portanto, sugere-se a continuação da gestão tecnológica neste tema, incluindo, especialmente, os avanços desenvolvidos nos processos de conversão profunda e de tratamento, assim como nas variações de FCC petroquímico.

Finalmente, recomenda-se a continuação das pesquisas sobre complexos petroquímicos integrados, de maneira a obter um maior número de informações sobre este tipo de empreendimento. Assim, será possível, por exemplo, analisar de modo mais criterioso os benefícios de economia de escala obtidos neste tipo de complexo petroquímico.

Referências Bibliográficas

- AREFINARIAENOSSA. Disponível em <http://www.arefinariaenossa.com.br>, acessado em agosto/2006.
- ABADIE, E. Apostila do curso: Comércio de Petróleo e seus Derivados – *trading*. In: *Instituto Brasileiro de Petróleo*. Rio de Janeiro, abril/2004.
- ABADIE, E. Apostila sobre Processos de Refinação. *Petrobras/RH/UC/DTA*. 2003.
- ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química. Demanda de Matérias-Primas petroquímicas e provável origem até 2010. Rio de Janeiro, 2003.
- AITANI, A., YOSHIKAWA, T., INO, T. Maximization of FCC Light Olefins by High Severity Operation and ZSM-5 Addition. *Catalysis Today*, v. 60, p. 111–117, 2000. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>, acessado em março, 2005.
- ALMEIDA, E. L. F., Apostila Didática da Disciplina de Dinâmica Tecnológica das Indústrias Energéticas. IE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2006.
- ALVEAL, C. Evolução da Indústria Brasileira de Petróleo. Economia e Gestão em Energia. Curso de Especialização. COPPEAD-IE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2003a.
- ALVEAL, C. Fundamentos de Economia do Petróleo. Economia e Gestão em Energia. Curso de Especialização. COPPEAD – IE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2003b.
- ANDERSEN, J. Technologies for Filling the Propylene Gap. In: *18^o World Petroleum Congress*. África do Sul, setembro/2005.
- ANDRADE NETO, J. L. Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*. Rio de Janeiro, setembro/2006.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2004*. Rio de Janeiro, 2005.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2003*. Rio de Janeiro, 2004.
- ANTUNES, A. M. S. *Indústria Petroquímica Brasileira: Estrutura, Desempenho e Relação com a Química Fina*. Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ, 1987.
- ANTUNES, A. M. S., MERCADO, A. Editores. *Aprendizagem Tecnológica no Brasil: a Experiência da Indústria Química e Petroquímica*. Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 1998. 294 p. ilustradas.

- ARAGÃO, A. P. *Estimativa da Contribuição do Setor Petróleo ao Produto Interno Bruto Brasileiro: 1955/2004*. Tese de Mestrado. Programa de Planejamento Energético/COPPE/UFRJ. Março, 2005.
- AZEVEDO, F. L. A Tecnologia de FCC no Novo Cenário do Refino. In: *Seminário sobre o Futuro de Refino de Petróleo no Brasil*. IBP, Rio de Janeiro, novembro/2004.
- BALERONI, D. Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro. In: *Escola de Química/UFRJ*. Rio de Janeiro, agosto/2006.
- BARBOSA JR., W. *Obtenção de Dados de Solubilidade de Parafinas em n-Alcanos leves por meio de Métodos Sintético e Analítico*. Tese de Mestrado. UFRN, 2003.
- BOMTEMPO, J. V. M., COUTINHO, P. L. A. Existe uma Dinâmica de Inovação Própria das Indústrias Maduras? Uma Reflexão a Partir do Desenvolvimento da Indústria de Termoplásticos Vulcanizados. In: *XI Seminário Latino-Iberoamericano de Gestão Tecnológica – ALTEC*. 25-28 de outubro de 2005. Salvador, Bahia, Brasil.
- BOWEN, C. Alternative Feedstocks & Technology Advances for Olefins Production. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*. Rio de Janeiro, setembro/2006.
- CARVALHO, P. A. Especificações Futuras da Gasolina e do Óleo Diesel In: *Seminário sobre o Futuro de Refino de Petróleo no Brasil*. IBP, Rio de Janeiro, RJ, novembro/2004.
- CHAPIN, L. E., LETZSCH, W. S. Deep catalytic cracking. *PTQ Winter 1996/1997*. Disponível em <http://www.eptq.com>, acessado em setembro, 2005.
- CHAPIN, L., McCUE, D., SWATY, T. Catalytic Pyrolysis Process for Light Olefin Production. In: *7th International Petrochemical Technology Conference*. Atenas, Grécia. Junho, 2005.
- CLARK, P., Du PLESSIS, D., OBALLA, M., LAURESHEN, C. Bitumen-Derived Heavy Gas Oils as Feedstock for Petrochemicals. In: *18^o World Petroleum Congress*. África do Sul, setembro/2005.
- CLÔ, A. *Oil Economics and Policy*. Bologna University. Kluwer Academic Publishers. European Secretariat for Scientific Publications – SEBS. Italy, 2000.
- COELHO, A. G. Aumento da Capacidade de Refino no Brasil até 2015. In: *Seminário sobre o Futuro de Refino de Petróleo no Brasil*. IBP, Rio de Janeiro, RJ, novembro/2004.
- CRAWFORD, C. D., BHARVANI, R. R. Integrating Petrochemicals into the Refinery. *Hydrocarbon Engineering*, setembro/2002.
- CUNHA, J. B. M. *Crítérios na Distribuição de Petróleos para o Parque de Refino Nacional*. Projeto Final de Curso. ANP, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

DANTAS NETO, A. A., GURGEL, A. Apostila da Disciplina DEQ-370 – Refino de Petróleo e Petroquímica, 2005. PRH-14/UFRN. Disponível em <http://www.ufrn.br>, acessado em fevereiro, 2006.

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

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

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

EIA – Energy Information Administration, 2006. *Glossary Terms*. Disponível em <http://www.eia.doe.gov>, acessado em setembro, 2006.

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

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

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

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

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

GARSHOL, T.A. *Investigation of Asphaltene Precipitation Mechanisms on the Gyda Field*. Project Work. Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics. Norwegian University of Science and Technology, 2005.

GOMES, A. C. L. *Tecnologia do Refino de Petróleo e Gás Natural*, Apostila de Graduação da disciplina Tecnologia do Refino de Petróleo e Gás Natural, 2000. EQ/UFRJ.

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 junho, 2006.

HEMAIS, C. A., BARROS, H. M., PASTORINI, M. T. O Processo de Aquisição de Tecnologia pela Indústria Petroquímica Brasileira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 4, p. 190-200, 2001.

HONKAMAA, J. Refining: Neste Oil, 2006. Disponível em <http://www.nesteoil.com>, acessado em setembro, 2006.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

MARCILLY, C. Evolution of Refining and Petrochemicals: What is the Place of Zeolites. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, v. 56, nº 5, p. 499-514.

MARIANO, J. B. *Impactos Ambientais do Refino de Petróleo*. Tese de Mestrado. Programa de Planejamento Energético/COPPE/UFRJ. Fevereiro, 2001.

McLEAN, J.D.; KILPATRICK, P.K. (1997) Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189, p. 242–253. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>, acessado em 28/03/06.

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

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

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

O GLOBO, 2006a. Brasil Bate às Portas da Auto-suficiência. *O Globo*, domingo, 26 de março de 2006.

O GLOBO, 2006b. Força-tarefa pelo Complexo Petroquímico. *O Globo*, domingo, 25 de junho de 2006.

PAIS, V. M. M. Unidade Petroquímica Integrada do Rio de Janeiro (UPI) – Aspectos Gerais. In: *Instituto Brasileiro de Petróleo*. Rio de Janeiro, setembro/2005.

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

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

PAVITT, K., *The process of Innovation*, SEWPS – Electronic Working Paper Series, Universidade de Sussex, Reino Unido, 2003.

PETROBRAS. *Plano de Negócios 2007-2011*. Disponível em <http://www.petrobras.com.br>, acessado em setembro, 2006. Rio de Janeiro, 2006a.

PETROBRAS. *Tecnologia - Proter - Programa de Desenvolvimento de Tecnologias Estratégicas de Refino*. Disponível em <http://www.petrobras.com.br>, acessado em julho, 2006. Rio de Janeiro, 2006b.

PETROBRAS. *Plano de Negócios 2006-2010*. Disponível em <http://www.petrobras.com.br>, acessado em setembro, 2005.

PETROBRAS. *Plano Estratégico Petrobras 2015*. Disponível em <http://www.petrobras.com.br>, acessado em dezembro, 2004.

- PETROBRAS. *Downstream: Refino, Logística, Transpetro, Petroquímica, Marketing*. In: *Instituto Brasileiro de Petróleo*. Rio de Janeiro, julho/2003.
- PHILLIPS, G., LIU, F. Invest in the Future. *Hydrocarbon Engineering*, September 2003.
- PIMENTA, R. D. M., PINHO, A. R. Maximização de olefinas leves em unidades de craqueamento catalítico fluido. In: *Rio Oil and Gas Conference*. Rio de Janeiro, outubro/2004.
- PINHO, A. R. e RAMOS, J. G. F. Avanços do FCC Petroquímico. In: *6º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico*. Rio Grande do Sul, setembro/2005.
- PINHO, A. R., RAMOS, J. G. F. O FCC Petroquímico e Seu Papel no Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro. In: *Instituto Brasileiro de Petróleo*. Rio de Janeiro, abril/2006.
- PINHO, A. R. O FCC Petroquímico e Seu Papel no Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro. In: *Escola de Química/UFRJ*. Rio de Janeiro, agosto/2006.
- 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 março, 2006.
- REDHWI, H., INO, T., FUJIYAMA, Y., KLEEMEIER, K., DEAN, C., AL-NEMER, M., ABUL-HAMAYEL, M., MAADHAH, A. Meeting Olefins Demand in a Novel FCC Technology. In: *18º Congresso Mundial de Petróleo*. África do Sul, setembro/2005.
- SANTOS, P. C., SEIDL, P. R., BORSCHIVER, S., 2006. *Desafios para a Implantação de uma Refinaria Petroquímica no Brasil*. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference*. Rio Centro, Rio de Janeiro, RJ, setembro/2006.
- SAUDI ARAMCO. Disponível em <http://www.saudiaramco.com>, acessado em agosto, 2006.
- SAUDI ARAMCO DIMENSIONS. *SUMMER*, 2006. Disponível em <http://www.saudiaramco.com>, acessado em setembro, 2006.
- SIQUIM - Sistema de Informação sobre a Indústria Química – EQ/UFRJ. *Relatório: Projeção da Demanda de Resinas Termoplásticas, Volume I*. Rio de Janeiro, 2004.
- SOUZA, B. F. *Scale-up das Unidades de Geração de Gás de Síntese para Tecnologias Gas to Liquids – GTL*. Projeto Final de Curso. Escola de Química/UFRJ, setembro/2004.
- SZKLO, A. S. *Fundamentos do Refino de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.
- SZKLO, A., MACHADO, A., SCHAEFFER, R., SIMÕES, A., MARIANO, J. Placing Brazil's heavy acid oils on international markets. *Energy Policy*, 34, p. 692-705, 2006.

TAVARES, M. E. E. Análise do Refino no Brasil: Estado e Perspectivas - Uma Análise "Cross-Section". Tese de Doutorado. Programa de Planejamento Energético/COPPE/UFRJ. Março, 2005.

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

TOLMASQUIM, M.T., SCHAEFFER, R., SZKLO, A., TAVARES, M.E.E. *Liberação da Importação de Derivados no Brasil*. Editora da COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2000.

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

VALENTE, L. E. Desafios Tecnológicos do Refino de Petróleo no Brasil. In: *Seminário sobre o Futuro de Refino de Petróleo no Brasil*. IBP, Rio de Janeiro, RJ, novembro/2004.

VALOR ECONÔMICO. *Refinaria em Itaboraí foi escolha de Lula*. Valor Econômico, Segunda-feira, 27 de março de 2006, edição nº 1477.

VIEIRA, A. Nafta baterá novo recorde histórico, diz consultoria. *Valor Online*, sexta-feira, 30 de junho de 2006.

WONGTSCHOWSKI, P. *Indústria Química: Riscos e Oportunidades*. São Paulo: Edgard Blücher, 2002, 215p.

YERGIN, D. *O Petróleo: uma história de ganância, dinheiro e poder*. 2ª Edição. Tradução de L. M. di Natale, M. C. Guimarães e M. C. L. de Góes. São Paulo, Scritta, 1994.

Anexo



IBP1206_06 DESAFIOS PARA A IMPLANTAÇÃO DE UMA REFINARIA PETROQUÍMICA NO BRASIL

Patrícia C. dos Santos¹, Peter R. Seidl², Suzana Borschiver³

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

A demanda global por insumos petroquímicos, principalmente pelas olefinas leves (eteno e propeno), superou as rotas convencionais de suprimento (“*Steam Cracker*”). Assim, várias empresas de engenharia na área de petróleo optaram por direcionar esforços no sentido de aumentar a produção de olefinas leves. A refinaria, originalmente idealizada para a produção de combustíveis, tornou-se uma alternativa para a produção de insumos petroquímicos, permitindo a concepção de refinarias petroquímicas, que englobam a 1ª geração da cadeia produtiva petroquímica e que podem ou não estar integradas a um complexo de 2ª e 3ª gerações. Este trabalho estuda os esquemas de refino mais adequados à integração refino-petroquímica, dadas as características do petróleo brasileiro e as principais tecnologias utilizadas para a promoção desta integração. No Brasil, as características do óleo (Marlin – 19,2ºAPI) atuam como um desafio à concepção de uma refinaria petroquímica. Assim, processos de conversão profunda (hidrocraqueamento de resíduos e gasóleos, coqueamento retardado, FCC de resíduos) e de tratamento (hidrotreamento) também devem ser priorizados no esquema de refino, a fim de prover carga suficiente para o craqueamento. Portanto, a integração refino-petroquímica tem forte base lógica, porém demanda avanços tecnológicos que maximizem as frações leves a partir de óleos pesados como o Marlin.

Abstract

Global demand for petrochemical feedstocks, mainly light olefins (ethylene and propylene) has surpassed traditional supply routes (“*Steam Cracker*”). So, many engineering companies in petroleum industry directed efforts to increase their production. Thus, a refinery (originally projected for the production of fuels) has become an alternative to the production of petrochemical feedstocks, making the conception of petrochemical refineries that join first generation of petrochemical productive chain possible. These refineries may be or not integrated to a petrochemical complex of second and third generation. This work aims to study refining schemes more suitable to the refining-petrochemistry integration appropriate for Brazilian crude oil characteristics and available technologies for promoting this integration. An example of full integration of refinery with petrochemical complex is located on Jamnagar (India) and its capacity is 150,000bpd of medium quality. In Brazil, the abundant source of crude oil (Marlin – 19,2º API) presents a challenge for planning a petrochemical refinery. Processes of deep conversion (hydrocracking of residues and gasoils, delayed coking, residue FCC) and upgrading (hydrotreating) are also necessary for providing enough feedstock for cracking. Thus refining-petrochemistry integration has logical basis but demands technological advances that maximize residue upgrading for the production of light olefins, mainly from heavy crude oils.

¹ Graduanda de Engenharia Química – Escola de Química - UFRJ

² PHD, Químico Industrial – Escola de Química – UFRJ – Pesquisador Visitante – ANP/PRH13

³ DSC, Engenheira Química – Escola de Química – UFRJ – Professora Adjunta

1. O Cenário Petroquímico Atual

Dentro da indústria química nacional, o setor petroquímico representa um importante papel, sendo responsável pela produção de intermediários para todos os outros setores. Apesar desta importância estratégica, o segmento petroquímico é um dos que mais contribui para o déficit comercial da indústria química nacional.

Gomes et al (2005) apontam que a competitividade da indústria petroquímica, sobretudo das empresas de primeira geração, é fortemente dependente da disponibilidade de matérias-primas. É justamente nesse ponto que entra a relevância da Petrobras no setor, já que é a única fornecedora de matéria-prima nacional. Equacionar a questão da matéria-prima é fundamental para viabilizar as expansões de capacidade, fundamentais para a manutenção da competitividade da indústria e para atender ao crescimento da demanda interna, evitando uma ampliação do déficit da balança comercial. Outros fatores de competitividade da indústria petroquímica são a escala de produção, o acesso à novas tecnologias, a facilidade de acesso ao mercado consumidor e o custo de capital.

Atualmente, no Brasil, principais matérias-primas deste setor são a nafta, o gás natural e os gases residuais de refinarias. Entretanto, as duas últimas fontes têm limitada quantidade disponível, não tendo participação expressiva na produção nacional de petroquímicos básicos. Assim, a nafta constitui a matéria-prima mais relevante do setor.

O fornecimento de nafta pela Petrobras mostra-se insuficiente, sendo que cerca de 30% do consumo dos três pólos petroquímicos nacionais baseados em nafta (São Paulo, Camaçari e Triunfo) é de origem importada. Este fato torna-se preocupante para a economia brasileira especialmente se contextualizado no cenário mundial, que prevê uma dificuldade de fornecimento de nafta, devido tanto à deterioração da qualidade dos óleos processados quanto ao crescimento da demanda por petroquímicos básicos em nível internacional, como mostram Houdeck et al, 2001; Len e Pavone, 2004; Marcilly, 2003; Plotkin, 2005 e Szklo et al, 2006, dentre outros. Além disso, Gomes et al (2005) explicitam que, ainda que haja uma redução no preço do petróleo no futuro, prevê-se a manutenção dos preços da nafta num patamar mais alto, em consequência de um crescimento do preço relativo da nafta em relação ao preço do petróleo. Entre 2002 e 2004, o preço da nafta partiu de cerca de US\$ 200/t para mais de US\$ 400/t, representando um crescimento de mais de 100%. Para julho do ano de 2006, espera-se que o preço da nafta vendida pela Petrobras no mercado interno alcance cerca de US\$ 620/t, acumulando uma alta de 30,5% desde o início do ano, segundo Vieira (2006).

Diversos estudos (ABIQUIM, 2003; Gomes et al, 2005) indicam que a projeção da demanda pelas principais resinas termoplásticas superará a capacidade de produção atual em 2013, sendo que algumas resinas apresentarão déficit antes mesmo desta data. Assim, apenas o aumento da utilização da capacidade instalada não será suficiente para suprir o mercado interno.

Dentro deste cenário, a implantação de uma refinaria petroquímica apresenta-se como uma ótima alternativa de abastecimento, pois reduz a importação de matéria-prima petroquímica e permite um melhor aproveitamento do óleo nacional, que, devido às suas características de processamento, é vendido com deságio no mercado internacional.

2. A Refinaria Petroquímica Brasileira

A refinaria petroquímica, também chamada de unidade petroquímica integrada (UPI) ou unidade petroquímica básica (UPB), é voltada para a produção de insumos petroquímicos e derivados à base de óleos pesados, oriundos da Bacia de Campos. A unidade, orçada em aproximadamente US\$ 3,5 bilhões e que irá se constituir na central de um novo pólo petroquímico na região Sudeste (Itaboraí, Rio de Janeiro), será construída em parceria com o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e o grupo privado Ultra. Como indica Faccioli (2006), a partir de uma carga de 150 mil barris por dia (bpd), o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj) deverá produzir, anualmente, cerca de 1,3 milhão de toneladas de eteno, 900 mil toneladas de propeno, 360 mil toneladas de benzeno e 700 mil toneladas de paraxileno, além de derivados de petróleo, principalmente coque. A UPB será a base para o desenvolvimento de um parque industrial, reunindo uma central de utilidades e empresas de produção de produtos de segunda geração como polietileno, estireno, polipropileno, paraxilenos e etilenoglicol. No total, serão oito plantas industriais distintas além da refinaria, e investimentos adicionais de US\$ 3 bilhões a US\$ 3,5 bilhões no downstream.

Os complexos petroquímicos convencionais recebem a matéria-prima, nafta, produzida em refinarias por dutos ou por outros modais de transporte. Faccioli (2006) mostra que este projeto inova ao juntar, na mesma área industrial, a refinaria, a central petroquímica e as fábricas de segunda geração, além da possibilidade de

instalação, em áreas vizinhas, de empresas de terceira geração. Desta maneira, são obtidos diversos benefícios, tais como:

- Economia de escala;
- Otimização de processos e melhor aproveitamento de utilidades, como correntes de vapor, energia, fluido refrigerante e outras;
- Produção de derivados de maior valor agregado;
- Aumento da segurança energética do país, por manter o nível de dependência internacional de diesel abaixo dos 20%, como avaliado por Tavares (2005);
- Menores custos de transporte e de armazenamento;
- Melhora na eficiência do processo de refino como um todo.

Dentre as tecnologias de processamento usadas, a unidade de craqueamento catalítico fluido (do inglês, FCC) tem importante papel de integração nesta unidade. O FCC, desenvolvido originalmente para a produção de gasolina de alta octanagem, sofreu desenvolvimentos que permitiram a maximização da conversão em olefinas leves (principalmente eteno e propeno). Assim, este FCC petroquímico consegue converter gasóleo diretamente em olefinas leves, englobando as etapas de produção e posterior craqueamento da nafta. Neste tipo de FCC, entretanto, ainda há produção de nafta, em menor escala que em um FCC convencional e com grande presença de aromáticos, que pode ser diretamente encaminhada para uma unidade de extração de aromáticos. Uma das vantagens deste processo é a elevada flexibilidade operacional, que possibilita ao refinador direcionar o perfil de produção de acordo com as exigências do mercado, respeitando algumas restrições. Devido à geração de nafta em outras unidades de processo da UPB, há também a necessidade de uma unidade de craqueamento a vapor no Comperj. Logicamente que, como em qualquer outra refinaria, processos de separação, conversão, tratamento e auxiliares também serão necessários.

As características da carga a ser processada e o perfil de produção desejado exercem papel primordial na escolha dos processos de refino. No caso da refinaria petroquímica, o perfil de derivados que se pretende obter já está definido. Portanto, resta analisar a carga que, devido às características do petróleo nacional típico (Marlin), será responsável pela maior parte dos desafios da implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil.

3. Principais Desafios Apontados

Os principais desafios apontados neste estudo são fruto tanto da baixa qualidade da carga processada quanto da inexistência de processos de refino adequados ao óleo nacional. Estes dois fatores fazem com que a Petrobras e outras empresas de tecnologia na área de petróleo direcionem esforços para a desobstrução deste gargalo tecnológico, que impede um pleno aproveitamento do petróleo nacional.

3.1. Características do Óleo Nacional

A carga da refinaria será constituída de crus provenientes da região da Bacia de Campos, cujo óleo típico é o Marlin. Este óleo apresenta um baixo grau API, em função do qual pode ser classificado como pesado. Esta característica faz com que este tipo seja de processamento mais difícil e produza menos derivados nobres que um petróleo dito “convencional”, como o Árabe Leve. A quantidade de asfaltenos e poliaromáticos também representa uma dificuldade adicional, pois existe a possibilidade de formação de agregados e precipitados durante o refino, que podem causar entupimentos de tubulações e envenenamento de catalisadores.

O alto teor de componentes nitrogenados do Marlin interfere nos processos de conversão, pois o nitrogênio atua como um veneno temporário para o catalisador do FCC. Além disso, estes compostos, por oxidação, podem dar coloração indesejável aos derivados de petróleo. O índice de acidez naftênica, cuja evolução ao longo do tempo sugere ainda um aumento, significa que a refinaria petroquímica deve adaptar-se metalurgicamente para este fato, pois óleos com esta característica são extremamente corrosivos. A presença de metais contaminantes, como o níquel e o vanádio, também deve ser levada em consideração, pois estes compostos diminuem a atividade dos catalisadores do FCC e, também, do hidrocrackeamento catalítico (do inglês, HCC).

Tavares (2005) cita que outro problema referente ao processamento do óleo pesado nacional deve-se ao fato de que os petróleos pesados e ultrapesados, ao serem extraídos, vêm com muita água. Isto causa problemas à área de exploração e produção (E&P), pois as plataformas precisam dispor de equipamentos de separação água/óleo muito maiores, o tempo de tratamento aumenta e há necessidade de uso de produtos químicos específicos, encarecendo o projeto. A autora aponta que uma solução que está sendo analisada é a possibilidade da construção de uma grande planta de separação água/óleo em terra, à beira-mar, que receberia os petróleos já semitratados das plataformas, concluindo o processo de retirada de água, para posterior envio do óleo bruto às

refinarias. A água então, depois de tratada, seria descartada no mar, via emissário submarino. A vantagem desta solução para o refino está no fato de que o óleo bruto chegaria às unidades de processamento dentro dos limites especificados para a presença de água e sal. Ela mostra também que existe, paralelamente, o desenvolvimento de processos biotecnológicos alternativos aos tratamentos físico-químicos, que podem resultar também a redução de unidades operacionais para o tratamento do óleo.

3.2. Tecnologias de Refino Disponíveis

As tecnologias de refino disponíveis não se mostram totalmente adequadas ao processamento de cru nacional, pois, devido às características já citadas do petróleo nacional típico, são necessárias condições especiais de processamento. Atualmente, a oferta de óleos não-convencionais no mundo é crescente e verificam-se esforços no sentido de mudar este cenário tecnológico, porém, as maiores inovações ocorridas são incrementais, fruto de seguidas modificações nos processos.

Em relação aos processos de separação, como a destilação a vácuo, notam-se um melhor entendimento das causas do coqueamento e aperfeiçoamentos nos modelos baseados nas propriedades intrínsecas dos óleos, que permitiram um aumento no ponto de corte do gasóleo de vácuo de 525°C para 590°C ou mais, dependendo da carga utilizada. Este melhoramento permite um significativo aumento de carga para o hidrocrackeamento e/ou o FCC às custas da redução de óleo combustível, como mostram Phillips e Liu (2003).

Já os processos de conversão sofreram maiores mudanças, objetivando principalmente a maior conversão de resíduos pesados (processos chamados de “fundo de barril”) e a maximização de derivados nobres (através de processos catalíticos). Os processos de fundo de barril promovem uma conversão profunda da carga processada, possibilitando a obtenção de frações intermediárias e derivados de maior valor a partir de cargas de baixo valor comercial. Exemplos destes processos são o coqueamento retardado e o HCC, que estão previstos na refinaria petroquímica do Rio de Janeiro. O coqueamento retardado, entretanto, produz destilados geralmente mais ricos em contaminantes que as frações equivalentes produzidas em outras unidades da refinaria. Abadie (2003) alega, por exemplo, que as frações de combustíveis obtidas a partir deste processo deverão ser previamente tratadas antes de se misturar ao pool de combustíveis. Portanto, apesar de esta tecnologia ser relativamente madura, ainda existe espaço para o desenvolvimento tecnológico, principalmente no que diz respeito ao melhor entendimento e controle dos parâmetros que afetam a formação e qualidade do coque produzido neste processo. O HCC, ao conjugar altas temperaturas e pressões na presença de catalisador e grandes volumes de hidrogênio, é capaz de processar uma grande variedade de cargas, com boa flexibilidade no perfil de produção. Abadie (2003) relata que, em função das severas condições de operação, são obtidos derivados de baixíssimo teor de impurezas, o que constitui uma vantagem deste processo. Entretanto, este processo possui alto custo operacional, devido à severidade de operação e o alto consumo de hidrogênio. Uma outra característica dos processos apontados é o alto custo de investimento quando comparado à unidades de conversão tradicionais.

A maximização de derivados nobres, como as olefinas leves, está centrada principalmente nas variações do FCC. O direcionamento tecnológico para este processo ocorreu em virtude do aumento da demanda por eteno e propeno (principalmente este), pois o processo tradicional de obtenção destas olefinas (craqueamento a vapor ou Steam Cracker, em inglês) baseia-se na nafta, cujo suprimento não é capaz de atender à crescente demanda. Além disso, várias referências (Marcilly, 2003; Len e Pavone, 2004) mostram que a taxa de crescimento mundial da demanda de propeno ultrapassou a de eteno, embora o consumo de eteno ainda seja o maior dentre as olefinas leves. Ocorre que, no craqueamento a vapor, o propeno sempre foi considerado como um subproduto da produção de eteno, sendo a produção de propeno por este método limitada e incapaz de sustentar esta nova demanda. Além disso, em nível mundial, as regulamentações governamentais em relação à qualidade dos derivados e as considerações sobre a dependência de combustíveis fósseis, fizeram com que os refinadores enxergassem uma oportunidade de negócios nos produtos petroquímicos derivados do FCC. Afinal, estes produtos têm um valor agregado muito maior que os combustíveis.

Assim, existe atualmente a disponibilidade de diversos processos de FCC petroquímico, que serão brevemente descritos a seguir. O Deep Catalytic Cracking (DCC) foi desenvolvido pelo Research Institute of Petroleum Processing (RIPP) e pela Sinopec International, ambos localizados na China. Chapin e Letzsch (1996) indicam que a Stone & Webster é a licenciadora exclusiva desta tecnologia fora da China. Os autores relatam que este processo pode ser operado em dois modos: Maximização de Propeno (Tipo I) ou Maximização de Iso-Olefinas (Tipo II). O Tipo I usa tanto o riser quanto o reator em condições severas, enquanto o Tipo II usa apenas o craqueamento no riser, como uma moderna unidade de FCC em condições mais brandas. Os produtos do DCC são olefinas leves, gasolina de alta octanagem, óleo leve de reciclo, dry gas e coque. Letzsch (1999) orienta que as cargas da unidade de DCC são tipicamente gasóleos de vácuo, mas misturas de nafta, destilados e óleos residuais também podem ser processados. Entretanto, as matérias-primas preferidas são cargas parafínicas

pesadas, isto é, gasóleos de vácuo e resíduos atmosféricos. Rendimentos de até 20% (wt) em propeno podem ser atingidos com o uso de gasóleos de vácuo parafínicos. Para a maximização de olefinas, o DCC utiliza catalisadores com alto teor de ZSM-5 e elevadas taxas de catalisador/óleo. Pinho e Ramos (2005) afirmam que existem sete unidades de DCC em operação, sendo seis delas na China e uma na Tailândia.

O Catalytic Pyrolysis Process (CPP) é um processo catalítico também desenvolvido pelo RIPP e pela Sinopec, que opera em temperatura mais elevada e com mais vapor do que seu antecessor, o DCC, conforme explicam Chapin et al (2005). Ainda assim, essas condições são significativamente menos severas que aquelas no craqueamento a vapor. A Stone & Webster também é a licenciadora exclusiva desta tecnologia fora da China. Segundo os autores, o catalisador utilizado no CPP é a chave para o sucesso do processo. O catalisador consegue promover tanto mecanismos de reação com radicais livres quanto com íons carbênios. Também possui o gradiente de distribuição de tamanhos de poro necessário para assegurar o craqueamento necessário das olefinas de cinco a doze carbonos na faixa da gasolina, que leva à produção de olefinas leves (propriedades características do ZSM-5). O catalisador possui um maior número de sítios ácidos de Lewis/Bronsted que um catalisador de FCC convencional, o que aumenta o rendimento de eteno. Devido às condições de operação, o catalisador possui propriedades de estabilidade térmica e resistência à erosão acentuadas. O CPP pode ser operado em três modos. O Modo de Operação de Máximo Propeno (CPP-1) atua com a menor severidade e a menor necessidade de vapor. O Modo de Máximo de Eteno (CPP-3) opera nas condições mais severas, com temperaturas de reação tão altas quanto 650°C e a maior quantidade de diluição com vapor (50%). O Modo Intermediário de Operação (CPP-2) opera entre as condições limites já expostas. O processo alega, em sua descrição, que opera com gás-óleo de vácuo e cargas mais pesadas. O CPP é capaz de converter gasóleos pesados (temperatura média de ebulição de 427°C, densidade de 0,8821 t/m³ e teor de enxofre de 0,11%(wt)) em 21%(wt) de eteno e 18%(wt) de propeno. Segundo Moreira (2006), já existe uma unidade de CPP em teste comercial na refinaria de Daqing, na China.

O PetroFCC é um processo de FCC petroquímico oferecido pela UOP. O processo incorpora a tecnologia proprietária RxCat, que permite o reciclo de catalisador gasto para a base do riser, como explicam Houdek et al (2001) e Lesemann et al (2005). Nesta tecnologia, o catalisador gasto é misturado, em uma câmara de mistura denominada MxR, com o catalisador regenerado, aumentando o número de sítios ativos do catalisador disponível no riser. Então, esta mistura de catalisador gasto e regenerado segue um fluxo ascendente no riser, possibilitando altas razões catalisador/óleo que levam à uma elevada conversão e a um bom rendimento em propeno. De acordo com a UOP, a seção de conversão do processo usa uma zona de alta conversão e curto tempo de contato que opera a elevadas temperaturas de reator. O catalisador usado, cujo fornecedor é a Grace Davison, possui alto teor de uma zeólita característica. A partir de um gás-óleo de vácuo típico, o PetroFCC é capaz de fornecer até 22%(wt) de propeno. Entretanto, Moreira (2006) indica que esta tecnologia ainda não é adequada para cargas pesadas, pois não é capaz de lidar com teores muito altos de coque no catalisador gasto, o que é um ponto crítico para a Petrobras devido à qualidade das cargas brasileiras, especialmente oriundas da Bacia de Campos. Uma primeira unidade de PetroFCC encontra-se em fase de projeto na Ásia, segundo Lesemann et al (2005).

O processo Superflex, originalmente desenvolvido pela Arco Chemical Technology Inc. e atualmente licenciado pela Kellogg Brown and Root (KBR), também busca aumentar o rendimento em eteno e propeno a partir de modificações no processo de FCC convencional, como é possível inferir através dos trabalhos de Len e Pavone (2004), e, Lesemann et al (2005). Este processo consegue produzir propeno e eteno numa razão de dois para um (em peso). A produção destas olefinas ainda é aumentada a partir do reciclo de compostos que não reagiram, o que possibilita que uma carga típica de FCC, composta por nafta leve, seja convertida em até 30%(wt) de propeno e 15%(wt) de eteno. O Superflex pode processar hidrocarbonetos na faixa de quatro a oito carbonos. A gasolina obtida através deste processo é rica em componentes BTX (que podem ser recuperados), o que torna o Superflex uma interessante opção para a produção de aromáticos. O processo usa a tecnologia de catalisador SF-100, especialmente desenvolvida pela Grace Davison. Esta tecnologia é baseada numa combinação da zeólita ZSM-5 com alta estabilidade com uma tecnologia de matriz especial. Espera-se que a primeira unidade comercial do Superflex entre em operação este ano, na refinaria de Sasol Secunda (África do Sul).

O processo de FCC de alta severidade (HSFCC) propõe o aumento tanto da temperatura quanto da adição de ZSM-5 para a promoção de um maior rendimento em olefinas leves, às custas de uma correspondente perda em gasolina, como apontado por Aitani et al (2000) e Redhwi et al (2005). Entretanto, a adição de ZSM-5 mostra-se mais eficiente que a elevação da temperatura, pois não promove a aumento da produção de dry gas e coque. A temperatura de reação varia entre 550°C e 650°C. Este processo é fruto de uma parceria entre o Center for Refining and Petrochemicals - The Research Institute - King Fahd University of Petroleum and Minerals (localizado na Arábia Saudita) e o Petroleum Energy Center (localizado no Japão). O processo usa um reator de

fluxo descendente (downer), que permite uma distribuição mais homogênea do tempo de residência da carga, facultando a maximização de gasolina e olefinas leves. O curto tempo de contato alcançado pela configuração downer favorece a minimização do craqueamento térmico, que concorre com as reações catalíticas. Reações sucessivas indesejáveis como as reações de transferência de hidrogênio, que consomem olefinas, também são suprimidas. Para obter este curto tempo de residência, o catalisador e os produtos têm que ser imediatamente separados após a saída do reator, o que fez com que fosse desenvolvido um separador aprimorado, eficiente e capaz de inibir reações indesejáveis e a formação de coque. Para compensar a queda de conversão devido ao curto tempo de contato, usa-se alta razão catalisador/óleo. Isto ressalta a contribuição do craqueamento catalítico frente ao térmico e ajuda a manter o balanço térmico. As cargas para este processo podem ser gasóleo de vácuo hidrotratado ou não, assim como resíduo hidrotratado de destilação. Dependendo das condições operacionais e da carga, é possível a conversão em propeno até 20%(wt), com uma conversão total de mais de 39%(wt) em olefinas leves. Ainda não existem unidades comerciais deste processo, mas os testes experimentais com plantas de 0,1bpd e 30bpd foram bastante positivos.

O Centro de Pesquisas (CENPES) da Petrobras também desenvolveu tecnologias na área de FCC petroquímico, contando com dois processos: Duplo Riser e Downflow. Pinho e Ramos (2005) informam que a Petrobras opera duas unidades com Duplo Riser Externo 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). Um dos risers destas unidades é projetado especificamente para o craqueamento de nafta. O conversor utilizado neste processo é do tipo side-by-side, em combustão total, de parede fria, permitindo o uso de aço carbono, com mínimo uso de internos e cujas características lhe conferem excelente estabilidade, comprovada em unidades comerciais. Entre as tecnologias que equipam o conversor, é possível destacar o sistema de separação rápida e os atomizadores de carga de alta eficiência, ambos patenteados pela Petrobras e de ampla utilização em suas unidades. Neste processo, as olefinas na faixa de destilação da gasolina são craqueadas através de catalisadores com aditivos à base de zeólitas ZSM-5, fornecidos pela Fábrica Carioca de Catalisadores, da qual a Petrobras é sócia. Já o processo Downflow, que faz com que a carga e o catalisador (aditivado com ZSM-5) percorram um fluxo descendente no reator, pretende alcançar os mesmos benefícios discutidos no caso do HSFCC. Moreira (2006) relata que a antiga unidade de FCC da Refinaria Landulpho Alves-RLAM deverá ser modificada para a operação em downflow, que já está com o projeto de engenharia básica concluído. Há indicações na mídia que prevêem que a tecnologia de FCC petroquímico a ser usada no Comperj será a do Duplo Riser.

Dentre as tecnologias de FCC petroquímico apontadas, é possível assinalar diversas características comuns, como o uso de aditivos ZSM-5 e o aumento da temperatura do reator. É de se esperar, portanto, que estes processos também tenham limitações parecidas, derivadas principalmente da qualidade da carga a ser processada. Como explicitado por Pinho e Ramos (2005), as olefinas leves são compostos relativamente ricos em hidrogênio, tornando-se necessário o emprego de cargas também ricas em hidrogênio para atingir os altíssimos níveis de rendimento de eteno e propeno compatíveis com os de um FCC Petroquímico. Desta forma, a seleção da carga apropriada torna-se fundamental, sendo necessária a utilização de correntes ricas em hidrogênio e/ou cargas parafínicas. 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. Desta forma, a Petrobras iniciou estudos para avaliar outras alternativas, incluindo a utilização de cargas oriundas da destilação, tais como nafta, diesel, QAV, ou correntes hidrotratadas. Outro ponto a ser levantado é a questão da pureza das olefinas obtidas, pois estas podem conter contaminantes indesejáveis nos processos petroquímicos, havendo a necessidade de uma etapa prévia de purificação.

Em relação aos processos de tratamento, nota-se uma maior disseminação dos processos de hidrotratamento, devido ao aumento da oferta de óleos não-convencionais no mercado, que possuem um teor mais elevado de impurezas. Esta etapa também tem importante papel para o cumprimento de regulações ambientais de derivados e de especificações de carga para os processos catalíticos. No projeto da refinaria petroquímica do Rio de Janeiro está previsto o hidrotratamento da nafta e de médios (oriundos do coqueamento retardado e da destilação). Por tratar cataliticamente as frações na presença de hidrogênio, este processo também contribui para a demanda de hidrogênio na refinaria, elevando os custos operacionais.

3.3. Exemplos de Complexos Petroquímicos Integrados no Mundo

O agrupamento da cadeia petroquímica num mesmo lugar segue a lógica da competitividade, buscando sinergias entre os parceiros comerciais. Entretanto, ainda são poucos os complexos petroquímicos totalmente integrados como o Comperj. Atualmente, há mais dois empreendimentos deste tipo no mundo: um já em funcionamento na Índia e outro em etapa de planejamento na Arábia Saudita.

O complexo indiano, como mostra Maitra et al (2000), localiza-se em Jamnagar (no estado indiano de Gujarat) e tem capacidade de 540.000 bpd de crus de qualidade média. A planta objetiva a maximização de paraxileno, enquanto otimiza a produção de polipropileno. Além disso, há a produção de combustíveis de padrão global. Para alcançar tais objetivos, a refinaria conta com processos como hidrotreatamento, coqueamento retardado e FCC Petroquímico. O projeto tentou aproveitar ao máximo as economias de escala assim como a otimização dos processos e do uso de utilidades como energia, hidrogênio e água (principalmente). Para alcançar esta capacidade de processamento tão elevada, muitas unidades são as maiores do mundo atualmente, como o FCC (130.000bpd) e o coqueamento retardado (122.000bpd). A capacidade de produção de polipropileno, por exemplo, é de 600.000 toneladas por ano. Um projeto desta magnitude e complexidade envolveu muito esforço conjunto dos engenheiros da UOP, Bechtel e Reliance.

O complexo árabe será fruto de uma joint-venture entre a Saudi Aramco e a Sumitomo Chemical Company Ltd, envolvendo um investimento de cerca de US\$ 8,5 bilhões na localidade de Rabigh. O projeto aumentará a capacidade de uma refinaria já existente (com capacidade de 400.000bpd), com a inserção de unidades secundárias de refino. A capacidade de produção será de 1,3 milhão de toneladas de eteno por ano e 900 mil toneladas de propeno por ano, o que enquadrará este complexo como um dos maiores do mundo.

4. Conclusão

A integração completa das operações petroquímicas e de refinaria fornece a oportunidade de maximizar a produção de derivados de maior valor agregado na mais competitiva estrutura de custos, devido às oportunidades de otimização baseadas no suprimento de matérias-primas, na utilização de correntes residuais e em custos variáveis, tais como os de combustíveis, vapor e balanços energéticos. O Comperj ainda possui outros aspectos estratégicos, como a melhoria do saldo da balança comercial brasileira de derivados de petróleo (devido ao uso de petróleo nacional) e o fortalecimento da competitividade do downstream nacional.

Entretanto, a execução de um projeto deste porte não é tarefa fácil. Os principais desafios levantados para a implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil originam-se da falta de adequação das tecnologias de refino disponíveis às características do petróleo nacional típico (Marlin). Neste sentido, identificou-se que os principais gargalos tecnológicos residem nos processos de conversão. Assim, torna-se necessário desenvolver ainda mais as tecnologias que permitem a maximização de derivados nobres a partir de cargas pesadas, como nos processos de craqueamento catalítico e térmico.

O FCC petroquímico, proveniente de modificações no processo de um FCC convencional, pode ser considerado o “coração” da refinaria petroquímica, por promover a produção direta de olefinas leves. Diversas empresas de petróleo detêm tecnologia nesta área, inclusive a Petrobras. Entretanto, os processos existentes enfrentam limitações, referentes à qualidade da carga a ser processada e ao perfil de produção passível de ser obtido, que fomentam a pesquisa nesta área.

Portanto, a integração refino-petroquímica tem forte base lógica, porém demanda avanços tecnológicos que maximizem a conversão de resíduos, principalmente aqueles provenientes de óleos pesados como o Marlin.

5. Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

6. Referências

- ABADIE, E. Apostila sobre processos de refinação. PETROBRAS/RH/UC/DTA. 2003.
- ABIQUIM Demanda de matérias-primas petroquímicas e provável origem até 2010. Associação Brasileira da Indústria Química, 2003.
- AITANI, A.; YOSHIKAWA, T.; INO, T. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. *Catalysis Today*, v. 60, p. 111–117, 2000. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>, acessado em março, 2005.

- CHAPIN, L. E., LETZSCH, W. S. Deep catalytic cracking. *PTQ Winter 1996/1997*. Disponível em <http://www.eptq.com>, acessado em setembro, 2005.
- CHAPIN, L., McCUE, D., SWATY, T. Catalytic Pyrolysis Process for Light Olefin Production. In: *7th International Petrochemical Technology Conference*, Atenas, Grécia. Junho, 2005.
- FACCIOLI, C. Refinaria do Rio terá US\$ 3,5 bi. *Jornal do Comercio*, quarta-feira, 29 de março de 2006.
- GOMES, G., DVORSAK, P., HEIL, T. Indústria Petroquímica Brasileira: situação atual e perspectiva. Estudo setorial do BNDES. 2005. Disponível em <http://www.bndes.gov.br>, acessado em junho, 2006.
- HOUDECK, J. M., HEMLER, C. L., PITTMAN, R. M., UPSON, L. L. Developing a process for the new century. *PTQ Spring 2001*. Disponível em <http://www.eptq.com>, acessado em setembro, 2005.
- LEN, A. S., PAVONE, T. An alternative option for producing light olefins. *PTQ Winter 2004*. Disponível em <http://www.eptq.com>, acessado em setembro, 2005.
- LESEMANN, M., CHENG, W. C., NEE, J. R. D., SOBRINOS, S., McELHINEY, G. Taking FCC Propylene to new levels. In: *ERTC 10th Annual Meeting*, Viena, Áustria, 2005.
- LETZSCH, W. S. Petrochemical building blocks from heavy oils. *PTQ Summer 1999*. Disponível em <http://www.eptq.com>, acessado em setembro, 2005.
- MAITRA, P.; FOLKERS, J.; COLES, P. Integrating a refinery and petrochemical complex *PTQ Autumn 2000*. Disponível em <http://www.eptq.com>, acessado em agosto, 2005.
- MARCILLY, C. Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 47–62, 2003. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>, acessado em março, 2006.
- MOREIRA, F. S. Alternativas tecnológicas para a maximização da produção de olefinas leves a partir de petróleo pesados. Projeto Final de Curso. Escola de Química/UFRJ. Fevereiro, 2006
- PHILLIPS, G., LIU, F. Invest in the future. *Hydrocarbon Engineering*, September 2003.
- PINHO, A. R. e RAMOS, J. G. F. Avanços do FCC Petroquímico. In: *6º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico*. Rio Grande do Sul, Brasil. Setembro, 2005.
- 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 março, 2006.
- REDHWI, H., INO, T., FUJIYAMA, Y., KLEEMEIER, K., DEAN, C., AL-NEMER, M., ABUL-HAMAYEL, M., MAADHAH, A. Meeting olefins demand in a novel FCC technology. In: *18º Congresso Mundial de Petróleo*. Johannesburg, África do Sul. Setembro, 2005.
- SZKLO, A. S.; MACHADO, G.; SCHAEFFER, R.; SIMÕES, A. F.; MARIANO, J. B. Placing Brazil's heavy acid oils on international markets. *Energy Policy*, v. 34, p. 692–705, 2006. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>, acessado em março, 2006.
- TAVARES, M. E. E. Análise do Refino no Brasil: Estado e Perspectivas - Uma Análise “Cross-Section”. Tese de Doutorado. Programa de Planejamento Energético/COPPE/UFRJ. Março, 2005.
- VIEIRA, A. Nafta baterá novo recorde histórico, diz consultoria. Valor Online, sexta-feira, 30 de junho de 2006.