



Programa de
Recursos
Humanos



anp
Agência
Nacional do
Petróleo



PROGRAMA EQ-ANP

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



**Introdução de Matérias-Primas Renováveis
na Matriz Petroquímica do COMPERJ**

Paulyne Leifeld Leonardi

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

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

Fevereiro de 2009

INTRODUÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS NA MATRIZ PETROQUÍMICA DO COMPERJ

Paulyne Leifeld Leonardi

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

Aprovado por:

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

Elizabete Fernandes Lucas, D.Sc.
(IMA/UFRJ)

Fabília de Souza Moreira, M.Sc.
(PROMON)

Orientado por:

Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Maria José Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2009

Ficha Catalográfica

Leonardi, Paulyne Leifeld.

Introdução de matérias-primas renováveis na matriz petroquímica do COMPERJ / Paulyne Leifeld Leonardi. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

xvi, 97 p.;

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

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

1. Petroquímica. 2. Fontes renováveis. 3. COMPERJ. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Peter Rudolf Seidl e Maria José de Oliveira C. Guimarães. I. Introdução de matérias-primas renováveis na matriz petroquímica do COMPERJ.

Aos meus pais.

“Nas grandes batalhas da vida,
o primeiro passo para a vitória
é o desejo de vencer.”

(Gandhi)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à Deus por ter me dado a força e a fé necessárias para superação dos obstáculos enfrentados durante minha vida acadêmica.

À minha mãe por todo amor, compreensão, incentivo e apoio durante toda a minha vida, vivenciando cada escolha, acompanhando a vitória de cada desafio, e sempre com a certeza de que eu conseguiria.

Ao meu pai que, mesmo distante fisicamente a maior parte do tempo, sempre esteve por perto em pensamento e coração, sempre torcendo por mim, acreditando no meu potencial.

Aos meus familiares e amigos pelo incentivo, convivência e colaboração durante o período da faculdade. Em especial, ao meu namorado, pelo grande apoio dado durante o período de elaboração deste projeto.

À Escola de Química – UFRJ, pela excelente formação acadêmica oferecida.

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

Aos Professores Peter Rudolf Seidl e Maria José O. C. Guimarães pela excelente orientação fornecida, apoio e incentivo durante a realização deste projeto.

Ao Professor Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, por toda a ajuda e colaboração durante minha formação acadêmica e a vigência da bolsa de estudos.

A Sr.^a Alzirene Rodrigues, por toda colaboração durante a minha bolsa de estudos.

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

INTRODUÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS NA MATRIZ PETROQUÍMICA DO COMPERJ

Paulyne Leifeld Leonardi
Fevereiro de 2009

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

As demandas por eteno e propeno, que são os principais produtos petroquímicos de 1^a geração, têm mostrado um crescimento acelerado, enquanto que sua oferta não tem sido suficiente para suprir esta demanda. Há a previsão de dificuldade no fornecimento de nafta, que é a principal matéria-prima petroquímica, e seu preço apresenta-se instável como o preço do barril de petróleo. Aliado a isso, preocupações ambientais em relação à diminuição da dependência na utilização de fontes fósseis e da emissão de gases de efeito estufa, levam à busca por matérias-primas alternativas para a geração de produtos petroquímicos básicos. A primeira refinaria-petroquímica brasileira será o COMPERJ, que vai processar o petróleo pesado nacional (Marlim) e no qual será utilizada pela primeira vez no país a tecnologia do FCC Petroquímico, maximizando a produção de eteno e propeno. A flexibilidade apresentada pelo FCC pode ser aproveitada para o processamento de matérias-primas renováveis, como o etanol. Estudos foram realizados acerca da inserção de etanol na unidade de FCC, e é possível que haja rendimentos de até 95% na desidratação para gerar eteno, se o etanol for introduzido na base do riser do FCC. A Química Verde vem ganhando importância, pois possibilita a utilização de fontes renováveis para a produção de petroquímicos básicos, mitigando os problemas ambientais derivados do uso de fontes fósseis. A complementação da produção de eteno a partir da inserção de etanol na unidade de FCC Petroquímico do COMPERJ apresenta vantagens como a isenção de investimentos adicionais na unidade de FCC e a interrupção de injeção de etanol sem interferir na operação da unidade, caso os preços do etanol se tornem pouco atraentes.

Abstract of a Final Project 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.

INTRODUCTION OF RENEWABLE RAW MATERIALS IN THE COMPERJ PETROCHEMICAL MATRIX

Paulyne Leifeld Leonardi
February, 2009

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

The demand for ethylene and propylene, which are the main 1st generation petrochemical products, have shown an accelerated growth, while its supply has not been sufficient to meet this demand. There is the forecasting of difficulty in the supply of naphtha, which is the main petrochemical raw material, and its price is unstable as the price of oil. In addition, environmental concerns regarding the reduction of dependence on the use of fossil sources and emission of greenhouse gases, lead to search for alternative raw materials for basic petrochemical products generation. Brazilian first petrochemical refinery will be COMPERJ, that will process national heavy oil (Marlim) and in which will be the first national use of Petrochemical FCC, maximizing the production of ethylene and propylene. The flexibility offered by FCC may be used for the processing of renewable raw materials such as ethanol. Studies were conducted on the injection of ethanol at the FCC unit, and it is possible to have yields of around 95% in dehydration to produce ethylene, if ethanol is introduced on the basis of the FCC riser. Green Chemistry has earned importance because allows the use of renewable sources to produce basic petrochemicals, mitigating environmental problems arised from the use of fossil sources. The complementation of ethylene production proceeding from the injection of ethanol in the Petrochemical FCC unit of COMPERJ has advantages such as exemption from additional investments in the FCC unit and the interruption of ethanol injection without any disturbance to FCC operation, in case ethanol prices become unattractive.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução e Objetivo	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivo	3
1.3 Metodologia do trabalho.....	4
1.4 Organização do texto	4
Capítulo 2 – Refino do Petróleo.....	6
2.1 – Introdução.....	6
2.2 – Os Processos de Refino do Petróleo	8
2.2.1 – Processos de Separação	8
2.2.1.1 – Destilação	8
2.2.1.2 – Desasfaltação a Propano (UDASF)	10
2.2.1.3 – Desaromatização (UDS).....	10
2.2.1.4 – Desparafinação	11
2.2.1.5 – Desoleificação	11
2.2.2 – Processos de Conversão	11
2.2.2.1 – Craqueamento Térmico (TCC).....	11
2.2.2.2 – Coqueamento Retardado (UCR).....	12
2.2.2.3 – Craqueamento Catalítico Fluido (FCC).....	13
2.2.2.4 – Hidrocraqueamento Catalítico (HCC).....	15
2.2.2.5 – Hidrocraqueamento Catalítico Brando	16
2.2.2.6 – Alcoilação Catalítica ou Alquilação (ALQ).....	16
2.2.2.7 – Reforma Catalítica (RC).....	16
2.2.3 - Processos de Tratamento.....	18
2.2.3.1 - Tratamento Cáustico	18
2.2.3.2 - Tratamento Merox.....	18
2.2.3.3 - Tratamento Bender.....	18
2.2.3.4 – Hidrotratamento (HDT).....	19
2.2.4 - Processos Auxiliares	20
Capítulo 3 – Indústria Petroquímica Brasileira	23
3.1 – Cenário Brasileiro.....	23
3.2 – Demanda de produtos petroquímicos	26

3.3 – Demanda de matérias-primas petroquímicas.....	30
Capítulo 4 – Integração Refino-Petroquímica	35
4.1 – Importância e Benefícios da Integração	35
4.2 – Adequação do Refino para a Integração.....	38
Capítulo 5 – COMPERJ	41
5.1 – Características principais.....	41
5.2 - Unidade de Petroquímicos Básicos (UPB)	45
5.2.1 – Definição da tecnologia para a UPB.....	46
5.3 - Unidades Petroquímicas Associadas (UPA)	47
5.4 - Unidades Auxiliares de Processos (AUX)	48
5.5 - Unidades de Utilidades (UTIL).....	49
5.6 – FCC Petroquímico	51
Capítulo 6 – Projetos a partir de matérias-primas renováveis	60
6.1 – Principais projetos existentes.....	60
6.2 – Processos de obtenção de eteno.....	63
6.2.1 – Rotas Convencionais Petroquímicas	63
6.2.2 – Rota Alcoolquímica.....	64
6.2.3 – Comparação entre os processos de produção de eteno.....	65
6.3 – Processos de produção de etanol	67
6.3.1 - Etanol de cana-de-açúcar	70
6.3.2 - Etanol de milho	74
6.3.3 - Etanol de outras matérias-primas	77
6.4 – Produtividade, emissões e balanços energéticos	80
Capítulo 7 – Inserção de etanol na unidade de FCC Petroquímico.....	84
7.1 – Motivação	84

7.2 – Realização de testes experimentais.....	86
Capítulo 8 – Conclusões	91
Capítulo 9 – Sugestões.....	93
Capítulo 10 – Referências Bibliográficas.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Frações básicas dos processos de refino e seus principais produtos	7
Figura 2.2 - Unidades de Destilação da PETROBRAS.....	9
Figura 2.3 - Unidade de Coqueamento Retardado da PETROBRAS.....	13
Figura 2.4 - Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido da PETROBRAS.....	14
Figura 2.5 - Unidade de Reforma Catalítica da PETROBRAS.....	17
Figura 2.6 - Unidade de Hidrotratamento da PETROBRAS.....	20
Figura 2.7 - Esquema de refino para produção de combustíveis.....	21
Figura 2.8 - Esquema de refino para produção de combustíveis e aromáticos	21
Figura 2.9 - Esquema de refino para produção de lubrificantes e parafinas	22
Figura 3.1 - Estrutura de um pólo petroquímico	24
Figura 3.2 - Demanda e Oferta de Eteno no período de 2004-2015.....	27
Figura 3.3 - Demanda e Oferta de Propeno no período de 2004-2015.....	27
Figura 3.4 - Histórico e Projeção da Demanda Mundial por Alguns Petroquímicos	28
Figura 3.5 - Consumo per capita (kg/habitante) de PE e PP	28
Figura 3.6 - Taxa Média Composta Anual de Crescimento de Poliolefinas (Brasil)	30
Figura 3.7 - Projeção de demanda x oferta de nafta para 2015 no Brasil.....	32
Figura 3.8 - Breve Histórico de Preços do Barril do Petróleo Brent.....	33
Figura 3.9 - Preço internacional do petróleo e eventos conexos	34
Figura 4.1 - Cadeia da Indústria Petroquímica	37
Figura 4.2 - Representação esquemática do provável esquema de refino do COMPERJ	40
Figura 5.1 - COMPERJ no contexto regional – integração via Arco Metropolitano	42
Figura 5.2 - Fluxograma simplificado do COMPERJ	43
Figura 5.3 - Produtos gerados a partir de eteno (a) e de propeno (b).	44

Figura 5.4 - – Esquema das principais unidades do COMPERJ e suas interligações	45
Figura 5.5 - Diagrama simplificado dos processos presentes na UPB.	46
Figura 5.6 - Unidades Petroquímicas Associadas	48
Figura 5.7 - Unidades Auxiliares de Processo.....	49
Figura 5.8 - Unidades de Utilidades	50
Figura 5.9 - Empresas que constituem o COMPERJ	50
Figura 5.10 – Esquema da Unidade de FCC Petroquímico do COMPERJ.....	51
Figura 5.11 - Unidade de FCC Petroquímico.....	53
Figura 5.12 - Reatividade de cargas pesadas no FCC Petroquímico.....	57
Figura 6.1 - Diagrama simplificado das rotas para produção de etanol	68
Figura 6.2 - Produtividade média de etanol por área para diferentes culturas.	69
Figura 6.3 - Distribuição da produção mundial de etanol em 2006.	70
Figura 6.4 - Estrutura típica da biomassa da cana.	71
Figura 6.5 - Distribuição das 350 usinas de processamento de cana-de-açúcar no Brasil.	72
Figura 6.6 - Diagrama de fluxo da produção de açúcar e etanol de cana.....	73
Figura 6.7 - Diagrama do processo via úmida para a produção de etanol de milho.....	75
Figura 6.8 - Diagrama do processo via seca para a produção de etanol de milho.....	76
Figura 6.9 - Esquema de produção de Etanol Lignocelulósico	77
Figura 7.1 - Co-processamento de gasóleo de vácuo e etanol com alimentação segregada	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Produtos de 1ª geração do COMPERJ	2
Tabela 1.2 - Produtos de 2ª geração do COMPERJ	3
Tabela 2.1 - Perfil da Produção Brasileira de Refinarias - Produtos.....	8
Tabela 3.1 - Capacidade Instalada dos Principais Produtos Petroquímicos, por Central Petroquímica.....	26
Tabela 3.2 – Projeção de Demanda das Principais Resinas Termoplásticas (t/ano)	29
Tabela 3.3 - Projeção de <i>Déficit/Superávit</i> da Capacidade de Resinas Termoplásticas (t/a)	29
Tabela 5.1 - Tecnologias de FCC Petroquímico.....	53
Tabela 5.2 - Comparação entre os rendimentos de cada tipo de FCC Petroquímico	54
Tabela 5.3 - Perfil de Produção de FCC Convencional e <i>Steam Cracker</i>	59
Tabela 6.1 - Principais projetos a partir de fontes renováveis.....	60
Tabela 6.2 - Comparação entre rotas alcoolquímica e petroquímica	66
Tabela 6.3 - Características das rotas de produção de etanol	67
Tabela 6.4 - Perdas e rendimentos médios das usinas de cana.....	74
Tabela 6.5 - Rendimentos dos co-produtos na via úmida.....	74
Tabela 6.6 - Comparação das estimativas de rendimentos e custos para a produção de etanol por meio da hidrólise	78
Tabela 6.7 - Balanço de energia na produção de etanol de cana (MJ/tc)	81
Tabela 6.8 - Emissões na produção do etanol de cana (kg CO ₂ eq/m ³)	81
Tabela 6.9 - Comparação das diferentes matérias-primas para a produção de etanol....	82
Tabela 7.1 - Preços internacionais do petróleo e seus derivados.....	85
Tabela 7.2 - Produtos a partir da desidratação de etanol puro.....	86
Tabela 7.3 - Características do gasóleo de vácuo	87

Tabela 7.4 - Rendimentos da Unidade-Piloto de FCC 88

GLOSSÁRIO

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química;

ABS - Acrilonitrila-butadieno-estireno;

ALQ - Alcoilação;

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicompostíveis;

AUX - Unidades Auxiliares de Processos;

CENPES - Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Mello;

COMPERJ - Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro;

FCC - Craqueamento Catalítico Fluido;

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo;

HCC - Hidrocraqueamento Catalítico;

HDT - Unidade de Hidrotratamento;

MIBC – Metil-isobutil-cetona;

MVC - Monocloreto de vinila;

PET - Poli(tereftalato de etileno);

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S.A.;

PTA - Ácido tereftálico purificado;

PVC – Poli(cloreto de vinila);

RC - Reforma Catalítica;

REDUC - Refinaria Duque de Caxias;

TCC - Unidade de Craqueamento Térmico;

TDI - Diisocianato de tolueno;

UCR – Unidade de Coqueamento Retardado;

UDA - Unidade de Destilação Atmosférica;

UDASF - Unidade de Desasfaltação a Propano;

UDS - Unidade de Desaromatização a Furfural;

UDV - Unidade de Destilação a Vácuo;

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro;

UGH - Unidade de Geração de Hidrogênio;

UPA - Unidades Petroquímicas Associadas;

UPB - Unidade de Petroquímicos Básicos;

URE - Unidade de Recuperação de Enxofre;

UTIL - Unidade de Utilidades.

Capítulo 1 – Introdução e Objetivo

1.1 Introdução

Os complexos petroquímicos convencionais utilizam principalmente a nafta e o gás natural como insumos básicos, e os recebem através de dutos ou outros meios de transporte, que são cada vez mais caros e difíceis. Atualmente a produção de petroquímicos no Brasil é feita através do processamento da nafta, em centrais localizadas em três pólos do país: Pólo Petroquímico de Camaçari – Braskem (BA), Pólo Petroquímico de São Paulo – Quattor (SP) e Pólo Petroquímico do Sul – Braskem (RS). Além disso, na Rio Polímeros do Rio de Janeiro – Quattor – as matérias-primas petroquímicas são extraídas do processamento do gás natural (PETROBRAS, 2008a).

Devido à alta instabilidade do preço do petróleo aliado à baixa disponibilidade dessas matérias-primas tradicionais e ainda a crescente preocupação mundial com questão da preservação ambiental e redução das emissões dos gases de efeito estufa, demandam a necessidade da indústria petroquímica buscar matérias-primas alternativas a partir de fontes renováveis.

Nesse cenário, a Química Verde vem ganhando importância, pois além de diminuir as emissões de carbono fóssil, contribui para a diminuição da dependência deste tipo de fontes de energia. Sendo assim, o etanol que atualmente está consolidado como combustível apresenta-se como uma alternativa promissora para a obtenção de produtos petroquímicos. No entanto, para que o etanol possa representar uma fonte segura para estes produtos, será necessário que a sua produção aumente consideravelmente. Para tanto existem projetos que consideram a utilização de tecnologias novas a serem adotadas em complementação à tecnologia tradicional de produção usada no Brasil, a qual é a base de cana-de-açúcar, obtida através da utilização de biomassa (SILVÉRIO et al., 2008).

A PETROBRAS consolida seu retorno ao setor petroquímico com a construção do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ), através do qual serão produzidos insumos petroquímicos básicos a partir do petróleo pesado do campo

Marlim, proveniente da Bacia de Campos, e também contará com unidades petroquímicas que usarão esses insumos para produzir produtos petroquímicos de 2ª geração.

A atividade de refino de petróleo pesado utilizada no COMPERJ será possível através de uma tecnologia inovadora desenvolvida no Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Mello – CENPES, que estará sendo usada pela primeira vez no mundo, o FCC Petroquímico. Esse processo tecnológico representará para o país uma economia superior a R\$ 4 bilhões por ano, pois haverá redução na importação de fontes de matéria-prima petroquímica e na exportação de petróleo pesado (PETROBRAS, 2008a).

No COMPERJ a produção em maior quantidade será de eteno e propeno, que são os mais importantes produtos da petroquímica mundial. Como pode ser observado na Tabela 1.1, o COMPERJ produzirá 1,3 milhões de ton/ano de eteno e 880 mil ton/ano de propeno. Através do eteno são obtidos produtos importantes para o nosso dia-a-dia, como polietilenos e poli(cloreto de vinila) (PVC), e como já foi mencionado anteriormente, as preocupações com o meio ambiente e os altos preços do petróleo, têm motivado o interesse por outras fontes de eteno, especialmente o etanol, que apresenta-se como uma matéria-prima renovável para a produção de eteno.

Tabela 1.1 - Produtos de 1ª geração do COMPERJ.

Produtos (em mil toneladas/ano)	
Diesel	535
Nafta	284
Coque	700
Eteno	1.300
Propeno	881
Benzeno	608
Butadieno	157
para-Xileno	700
Enxofre	45

Fonte: PETROBRAS (2008a).

A Tabela 1.2 apresenta os produtos petroquímicos de 2ª geração a serem produzidos pelo COMPERJ e suas respectivas quantidades a serem produzidas.

Tabela 1.2 - Produtos de 2ª geração do COMPERJ.

Produtos (em mil toneladas/ano)	
Polipropileno	850
Polietileno	800
Estireno	500
Etilenoglicol	600
PTA	500
PET	600

Fonte: PETROBRAS (2008a).

De acordo com estudos já realizados, o etanol pode ser desidratado em unidades de FCC para a produção de eteno, através de co-processamento com catalisadores e cargas convencionais utilizadas no FCC (PINHO et al., 2008a).

Assim, o uso de matérias-primas renováveis se apresenta como uma alternativa sustentável a ser utilizada no COMPERJ com o objetivo de garantir maior flexibilidade ao complexo e complementar a produção de eteno, com a inclusão de etanol como insumo para sua produção, apresentando vantagens como a isenção de investimentos adicionais nas unidades de FCC. Além disso, a alimentação de etanol pode ser interrompida sem prejudicar a operação da unidade caso o preço do etanol não se torne competitivo.

1.2 Objetivo

O presente trabalho teve por finalidade fazer um estudo de prospecção tecnológica das atividades de refino e petroquímica, bem como do cenário brasileiro de demanda dos principais produtos petroquímicos e das alternativas de suprimento, como a integração refino-petroquímica, que será implementada no Brasil através do COMPERJ. Além disso, também foram abordados os projetos a partir de matérias-primas renováveis disponíveis, as principais tecnologias envolvidas no processo de produção de etanol, de sua transformação a eteno, e sua viabilidade de inserção como matéria-prima renovável na unidade de FCC Petroquímico do COMPERJ para a complementação da produção de eteno.

1.3 Metodologia do trabalho

Inicialmente, foi realizado o levantamento do estado da arte do setor, através da busca por teses, projetos de fim de curso, publicações técnicas, periódicos, informativos, sítios eletrônicos, meios de comunicação tradicionais (revistas e jornais) e patentes relacionadas ao assunto de interesse. A revisão bibliográfica foi realizada através dos principais bancos de pesquisas, ScinFinder Scholar-CAS e Science Direct. Além disso, informações relevantes foram obtidas através de consultas a trabalhos publicados e apresentados em congressos nacionais e internacionais, além da busca em banco de dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP) e da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM).

1.4 Organização do texto

Este trabalho está estruturado em dez capítulos, enunciados a partir deste, de forma a apresentar os principais temas referentes a este projeto final.

Capítulo 1 – Introdução e Objetivo – apresentado anteriormente.

Capítulo 2 – Refino do Petróleo – tem por objetivo descrever os principais processos físicos e químicos associados às unidades de refino básicas que dão origem aos derivados do petróleo.

Capítulo 3 – Indústria Petroquímica Brasileira – fornece informações sobre o cenário petroquímico brasileiro, a demanda pelos principais produtos petroquímicos e matérias-primas.

Capítulo 4 – Integração Refino-Petroquímica – mostra a necessidade desta integração para o suprimento da demanda crescente do mercado de derivados.

Capítulo 5 – COMPERJ – apresenta como está estruturado o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro, exhibe suas principais unidades e foca no funcionamento do FCC Petroquímico.

Capítulo 6 – Projetos a partir de matérias-primas renováveis – exemplifica os principais projetos existentes, fornece informações a respeito da produção de eteno a partir de etanol e as principais fontes desta matéria-prima.

Capítulo 7 – Inserção de etanol na unidade de FCC Petroquímico – apresenta dados sobre o estudo realizado e mostra as vantagens desta utilização.

Capítulo 8 – Conclusões – comenta os principais resultados obtidos a partir das análises realizadas ao longo do projeto.

Capítulo 9 – Sugestões – enuncia algumas idéias em relação aos estudos que ainda podem ser realizados futuramente.

E por fim o Capítulo 10 – Referências Bibliográficas – enumera as principais fontes de consulta para a realização deste projeto.

Capítulo 2 – Refino do Petróleo

2.1 – Introdução

O petróleo pode ser definido como uma mistura de hidrocarbonetos composta de diversos tipos de moléculas, que são constituídas de átomos de hidrogênio e carbono e, em menor parte, de oxigênio, nitrogênio e enxofre, combinados de forma variável, conferindo características diferenciadas aos diversos tipos de óleos encontrados na natureza.

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados. De forma simplificada, o refino começa pela destilação atmosférica, que consiste no fracionamento do óleo cru a ser processado em toda e qualquer refinaria. Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, que possuem vários estágios de separação, e diversos pontos de retirada de produto, uma para cada fração desejada (ANP, 2008).

Inicialmente o petróleo é pré-aquecido e introduzido numa torre de destilação atmosférica. Os derivados deste fracionamento são, principalmente, gás, GLP, nafta, gasolina, querosene, óleo diesel e resíduo atmosférico. Tais frações, retiradas ao longo da coluna, deverão ser tratadas, para se transformarem em produtos finais, ou ser enviadas como matéria-prima para outros processos de refino, que as beneficiarão (ANP, 2008).

O resíduo atmosférico, fração mais pesada obtida no fundo da torre de destilação atmosférica, após novo aquecimento, é submetido a um segundo fracionamento, agora sob vácuo, no qual são gerados cortes de gasóleos e de resíduo de vácuo (ANP, 2008).

As frações geradas na torre de destilação a vácuo são utilizadas como cargas de outros processos de refino que visam, principalmente, a obtenção de produtos de menor peso molecular e maior valor agregado. Exemplos clássicos desses processos são o craqueamento catalítico fluido (FCC) de gasóleos de vácuo, que apresenta como

principais produtos o GLP e a gasolina, e o coqueamento de resíduo de vácuo, que gera GLP, nafta e óleo diesel. As correntes obtidas nesses processos de craqueamento (catalítico, no primeiro exemplo, e térmico, no segundo) são também enviadas para unidades de tratamento, onde transformam-se em produtos acabados (ANP, 2008).

Na Figura 2.1 e Tabela 2.1 pode-se observar as frações básicas dos processos de refino, os produtos que podem ser obtidos do petróleo, como também o perfil típico da produção das refinarias nacionais.

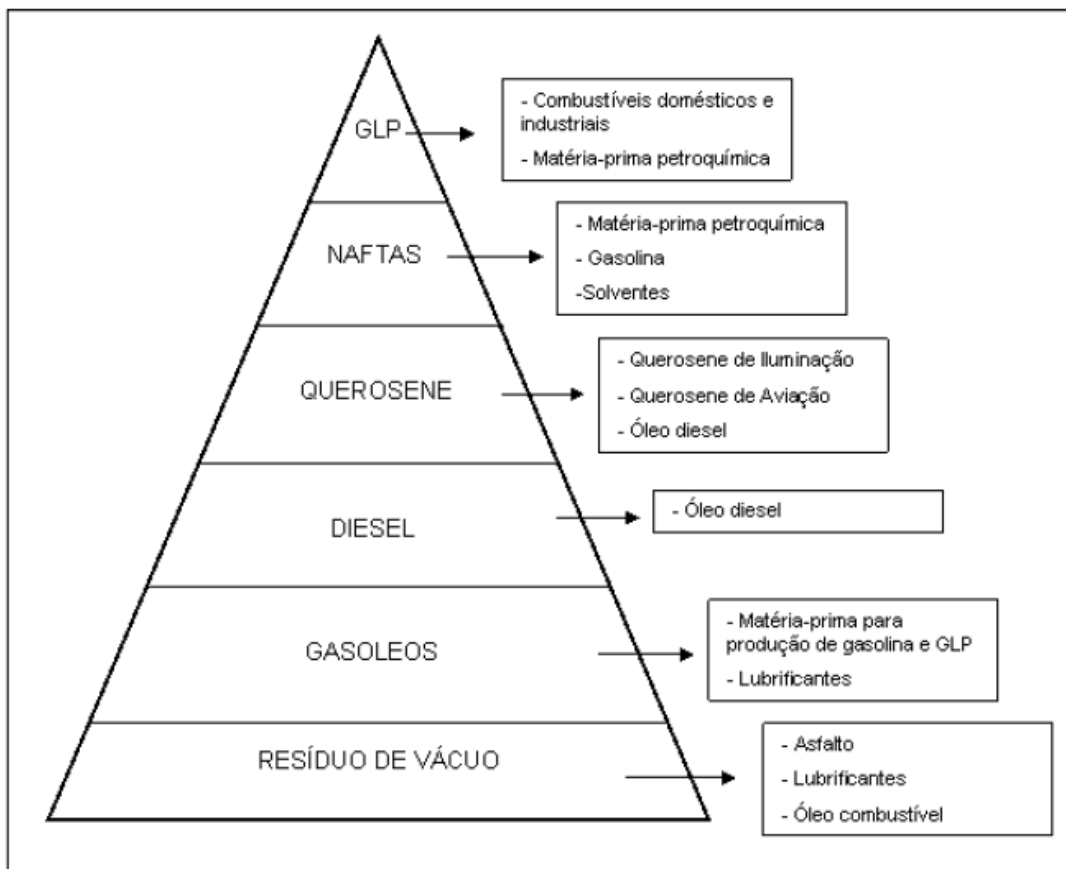


Figura 2.1 - Frações básicas dos processos de refino e seus principais produtos.
Fonte: SANTOS (2008).

Tabela 2.1 - Perfil Típico da Produção Brasileira – Produtos.

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

Fonte: SANTOS (2008).

2.2 – Os Processos de Refino do Petróleo

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 (SANTOS, 2006).

Os processos de refino existentes costumam ser divididos em quatro grandes grupos, que serão brevemente descritos a seguir:

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

2.2.1 – Processos de Separação

2.2.1.1 – Destilação

A destilação é o processo básico de separação do petróleo e consiste na vaporização e posterior condensação devido à ação de temperatura e pressão sobre os componentes do óleo cru, baseado na diferença de seus pontos de ebulição.

Por ser um dos processos mais versáteis, a destilação pode ser feita em várias etapas, e em diferentes níveis de pressões, conforme a característica do petróleo e o perfil de produtos que se deseja obter. Dessa forma, existe a destilação atmosférica (UDA) e a destilação a vácuo (UDV), quando se trata de uma unidade de destilação de petróleo com frações mais pesadas. A Figura 2.2 mostra uma torre de destilação atmosférica e outra de destilação a vácuo de uma refinaria da PETROBRAS (PETROBRAS, 2008c).



Figura 2.2 - Unidades de Destilação da PETROBRAS.
Fonte: PETROBRAS (2008c).

A unidade de destilação de petróleo existe independente de qual seja o esquema de refino existente. É o principal processo, a partir do qual as demais unidades recebem as correntes de alimentação. De uma forma geral os produtos principais são o gás combustível, o GLP, a nafta/gasolina, o querosene, o diesel, o gasóleo e o resíduo de vácuo.

Os investimentos para a implantação de uma unidade de destilação completa, que contemplam seções de pré-fracionamento, destilação atmosférica, destilação a vácuo e estabilização, são vultuosos, situando-se na faixa entre US\$ 150.000.000,00 e US\$ 250.000.000,00, conforme sua capacidade.

2.2.1.2 – Desasfaltação a Propano (UDASF)

Este processo tem por objetivo extrair por ação de um solvente, geralmente propano líquido em alta pressão, um gasóleo de alta viscosidade conhecido como óleo desasfaltado, contido no resíduo de vácuo proveniente da destilação. A produção desse gasóleo, que não é possível por meio da destilação, torna-se viável através da utilização de um solvente apropriado, no caso o propano.

Como subproduto da extração, obtém-se o resíduo asfáltico que, conforme o tipo de resíduo de vácuo processado e a severidade operacional, pode ser classificado como asfalto ou como óleo combustível ultraviscoso.

O investimento necessário para implantação de uma unidade de desasfaltação a propano está situado numa faixa de US\$ 50.000.000,00 a US\$ 70.000.000,00, conforme sua capacidade (PETROBRAS, 2008c).

2.2.1.3 – Desaromatização (UDS)

A desaromatização é um processo típico para a produção de lubrificantes, e consiste na extração de compostos aromáticos polinucleados de alto peso molecular por um solvente específico, no caso o furfural.

O investimento inicial para a construção de uma unidade de desaromatização é bastante próximo ao valor estimado para a desasfaltação, sendo ligeiramente superior devido ao sistema de purificação do solvente. Logo, este valor oscila entre US\$ 60.000.000,00 e US\$ 80.000.000,00, conforme a capacidade requerida (PETROBRAS, 2008c).

2.2.1.4 – Desparafinação

Esta unidade também faz parte da estrutura de refino para produção de lubrificantes, pois a desparafinação trata da remoção das parafinas do óleo desaromatizado, produto do processo de desaromatização.

A desparafinação é realizada com o auxílio de um solvente, em geral o metil-isobutil-cetona (MIBC), que em baixas temperaturas solubiliza toda a fração oleosa, exceto as parafinas que permanecem na fase sólida, e então podem ser retiradas por filtração.

Esta unidade é a mais cara das unidades de um conjunto de lubrificantes, em função principalmente do grande número de equipamentos existentes no processo. Em função da escala, seu investimento inicial gira em torno de US\$ 150.000.000,00 e US\$ 200.000.000,00 (PETROBRAS, 2008c).

2.2.1.5 – Desoleificação

A desoleificação é um processo semelhante ao processo de desparafinação, porém é realizado em condições operacionais mais severas, visando remover óleo contido na parafina, de forma a enquadrá-la como produto comercial. A carga deste processo é a parafina proveniente da filtração do processo de desparafinação.

O processo de desoleificação está quase sempre integrado ao de desparafinação e tem um porte menor, portanto o capital investido nessa unidade é menor, em torno de US\$ 60.000.000,00 e US\$ 90.000.000,00, conforme a vazão de carga processada (PETROBRAS, 2008c).

2.2.2 – Processos de Conversão

2.2.2.1 – Craqueamento Térmico (TCC)

O craqueamento térmico é o mais antigo dos processos de conversão, surgindo logo após a destilação. Seu aparecimento data do início do século vinte, tendo uma

importância relevante até o início dos anos cinquenta, quando entrou em obsolescência, devido ao aparecimento do craqueamento catalítico.

O craqueamento térmico tem por finalidade quebrar as moléculas presentes no gasóleo, produto da destilação, por meio de elevadas temperaturas e pressões, visando obter principalmente gasolina e GLP. Como subproduto também há a produção de gás combustível, óleo leve (diesel de craqueamento), que precisa de tratamento posterior, além de uma formação de coque (PETROBRAS, 2008c).

2.2.2.2 – Coqueamento Retardado (UCR)

O coqueamento retardado também é um processo de craqueamento térmico, porém a sua carga é o resíduo de vácuo proveniente da destilação a vácuo. O seu funcionamento inicia com a alimentação da carga que é então submetida a condições bastante severas, ocorrendo a quebra das moléculas de cadeia aberta e o coqueamento das moléculas aromáticas polinucleadas, resinas e asfaltenos, produzindo gás ácido, gás combustível, GLP, nafta, gasóleos e principalmente coque de petróleo. Na Figura 2.3 pode-se observar uma unidade de coqueamento retardado da Refinaria Duque de Caxias (REDUC/PETROBRAS).

Este processo surgiu logo após a segunda Guerra Mundial, e tinha inicialmente o objetivo de quebrar resíduos no intuito de produzir quantidades maiores de gasóleo para o processo de craqueamento térmico ou catalítico. O coque gerado era considerado como subproduto e era vendido a preço de carvão mineral.

A crise do petróleo trouxe consigo uma crescente importância para o coqueamento, uma vez que é um processo que transforma uma fração bastante depreciada, como é o resíduo de vácuo, em outras de valor agregado maior, como são o GLP, a nafta e o diesel.

O investimento necessário à implantação de uma unidade de coqueamento não é tão elevado em comparação às demais unidades de conversão térmica ou catalítica. De acordo com a capacidade da unidade, pode-se ter um investimento inicial em torno de

US\$50.000.000,00 e US\$100.000.000,00 que em virtude da alta rentabilidade pode ser amortizado em pouco tempo (PETROBRAS, 2008c).



Figura 2.3 - Unidade de Coqueamento Retardado da PETROBRAS.

Fonte: PETROBRAS (2008c).

2.2.2.3 – Craqueamento Catalítico Fluido (FCC)

O craqueamento catalítico também é conhecido como FCC, do inglês, Fluid Catalytic Cracking. Durante este processo, a carga, que é o gasóleo proveniente do processo de destilação, é submetida a condições severas em presença de um catalisador, para a quebra das moléculas em várias frações mais leves, como gás combustível, gás liquefeito de petróleo, gasolina e óleos leve e decantado.

Este processo surgiu um pouco antes da segunda Guerra Mundial, tomando um notável impulso com este conflito, face da grande necessidade dos aliados em suprir de gasolina e material petroquímico suas tropas. Com o fim da guerra, o craqueamento catalítico se firmou, devido principalmente a proporcionar a produção de uma gasolina de ótima qualidade e com custos de produção bem inferiores aos outros processos existentes na época.

É um processo basicamente direcionado à produção de gasolina de alta octanagem, cujo rendimento é de 50 a 65% volume em relação à carga processada. O segundo derivado em maior volume de produção é o GLP, cujo rendimento é de 25 a 40% volume em relação à carga. A Figura 2.4 mostra uma unidade de craqueamento catalítico fluido da REDUC.

O craqueamento catalítico apresenta grande versatilidade e elevada rentabilidade para o refino de petróleo, embora seja também uma unidade que requer alto investimento para sua implantação, pois seus investimentos são em torno de US\$150.000.000,00 a US\$280.000.000,00.

O FCC é um processo bastante utilizado em países onde a demanda de gasolina é ou foi alta. Neste caso, podem ser citados países como Estados Unidos, Canadá, Japão, México e Brasil. Nos países europeus este processo não tem uma expressiva capacidade instalada, pois a utilização do automóvel não é tão expressiva quanto a de transporte de massa (PETROBRAS, 2008c).



Figura 2.4 - Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido da PETROBRAS.
Fonte: PETROBRAS (2008c).

2.2.2.4 – Hidrocraqueamento Catalítico (HCC)

O hidrocraqueamento catalítico, também conhecido como HCC, sigla do inglês que significa *Hydrocatalytic Cracking*, é um processo que consiste na quebra de moléculas existentes na carga de gásóleo por ação em conjunto de um catalisador, altas temperaturas e pressões, na presença de grandes volumes de hidrogênio, ou seja, simultaneamente ocorrem reações de quebra e de hidrogenação.

O HCC surgiu na década de cinqüenta, cresceu nos anos sessenta, e atingiu seu auge no início dos anos setenta, pouco antes da crise do petróleo. Entretanto, com o aumento do preço do petróleo, de seus derivados e do preço do gás natural, principal matéria-prima para a obtenção de hidrogênio, este também teve seu preço bastante elevado, afetando sua rentabilidade. Devido a estes acontecimentos, houve certa retração na implantação de novas unidades, tanto nos Estados Unidos, quanto nos demais países.

A grande vantagem do hidrocraqueamento é sua extrema versatilidade, pois pode operar com cargas desde nafta até gásóleos pesados ou resíduos leves, maximizando a fração que o refinador desejar obter, desde gasolina até gásóleo para craqueamento.

Porém este processo também apresenta desvantagens, como as drásticas condições operacionais do processo, como temperaturas e pressões muito elevadas, o que leva à necessidade de utilização de equipamentos muito caros e de grande porte. Portanto, os investimentos necessários à implementação desta unidade são altíssimos, na faixa entre US\$300.000.000,00 e US\$500.000.000,00, de acordo com a capacidade. Além disso, também é necessária a instalação de unidade de geração de hidrogênio, uma vez que seu consumo no processo é muito alto. Levando em consideração os investimentos da construção de uma unidade de geração de hidrogênio e de uma unidade de recuperação de enxofre, que completam o HCC, o investimento pode ser acrescido de mais US\$100.000.000,00 a US\$180.000.000,00 (PETROBRAS, 2008c).

2.2.2.5 – Hidrocraqueamento Catalítico Brando

O hidrocraqueamento catalítico brando, também conhecido como MHC, do inglês *Mild Hydrocrackin*, é uma variação do HCC, porém opera a condições mais brandas, principalmente em termos de pressão.

Apresenta como principal vantagem a utilização de carga de gásóleo convencional, produzindo grandes volumes de óleo diesel de excelente qualidade, sem gerar paralelamente grandes quantidades de gasolina.

Embora este processo seja um pouco mais barato que o HCC convencional, ainda assim o investimento necessário está em torno de US\$300.000.000,00 e US\$400.000.000,00 (PETROBRAS, 2008c).

2.2.2.6 – Alcoilação Catalítica ou Alquilação (ALQ)

Este processo consiste na reação entre duas moléculas leves para a formação de uma terceira de maior peso molecular, que é catalisada por um agente de forte caráter ácido. Na indústria do petróleo esta rota é usada para produção de gasolina de alta octanagem a partir de componentes do gás liquefeito de petróleo (GLP) utilizando-se como catalisador o ácido fluorídrico (HF) ou o ácido sulfúrico (H₂SO₄).

A produção de gasolina de alta octanagem é um processo bastante utilizado em países onde a demanda por gasolina é elevada e onde haja disponibilidade de GLP. Neste cenário, destacam-se os Estados Unidos, o Canadá e o México.

Não são necessários grandes investimentos para a implementação de uma unidade de Alquilação, situando-se na faixa de US\$ 30.000.000,00 e US\$ 60.000.000,00, em função do porte e da tecnologia utilizada (PETROBRAS, 2008c).

2.2.2.7 – Reforma Catalítica (RC)

A unidade de reforma catalítica consiste num processo de aromatização de compostos parafínicos e naftênicos, cujo objetivo principal é a transformação da nafta

proveniente da destilação, que é rica em hidrocarbonetos parafínicos, em uma nafta rica em hidrocarboneto aromáticos.

Os principais produtos da reforma catalítica podem ser uma gasolina de alta octanagem ou aromáticos leves, englobando benzeno, tolueno e xileno, que serão posteriormente encaminhados para a geração de compostos petroquímicos.

A unidade de reforma, que pode ser vista na Figura 2.5, surgiu no início da 2ª Guerra Mundial, desenvolvendo-se principalmente nos anos cinquenta, quando, ao lado do craqueamento catalítico, era a principal geradora de gasolina de alta octanagem. Entretanto, o crescimento da indústria petroquímica, tendo a nafta como sua principal matéria-prima, fez com que o preço dessa fração aumentasse bastante, se aproximando muito do preço final da gasolina, afetando sua rentabilidade.

O investimento necessário para a implantação de uma reforma pode variar, de acordo com seu porte e com a tecnologia empregada, entre US\$ 40.000.000,00 e US\$ 80.000.000,00 (PETROBRAS, 2008c).



Figura 2.5 - Unidade de Reforma Catalítica da PETROBRAS.
Fonte: PETROBRAS (2008c).

2.2.3 - Processos de Tratamento

2.2.3.1 - Tratamento Cáustico

Este tratamento consiste na lavagem de uma fração de petróleo por uma solução aquosa de soda cáustica (NaOH) ou de potassa cáustica (KOH), e tem o objetivo de eliminar compostos ácidos de enxofre, como ácido sulfúrico e mercaptans de baixos pesos moleculares. Devido às limitações deste tratamento, ele só é utilizado para frações muito leves, tais como gás combustível, GLP e naftas.

O tratamento cáustico pode ser encontrado em seções de tratamento em unidade de Destilação, Craqueamento e Alquilação, e o investimento necessário para sua implantação é inferior a US\$ 250.000,00 (PETROBRAS, 2008c).

2.2.3.2 - Tratamento Merox

O Tratamento Merox também é conhecido como tratamento cáustico regenerativo e, como o nome sugere, é bastante semelhante ao Tratamento Cáustico convencional, porém apresenta como vantagem a etapa de regeneração da soda cáustica utilizada no processo, o que reduz os custos operacionais.

Apresenta as mesmas limitações e aplicações que o Tratamento Cáustico, e é utilizado em larga escala em quase todas as refinarias, sendo o investimento necessário para sua instalação situado na faixa de US\$ 300.000,00 a US\$ 500.000,00 (PETROBRAS, 2008c).

2.2.3.3 - Tratamento Bender

Este é um processo de redução da corrosividade, desenvolvido com o objetivo de melhorar a qualidade do querosene de aviação. Este tratamento não se baseia na redução do teor de enxofre, mas sim na transformação de compostos sulfurados corrosivos (mercaptans) em outras formas pouco agressivas (dissulfetos). Dessa forma, não é um processo muito eficiente quando o problema é proveniente dos compostos nitrogenados,

como é o caso das frações da faixa do querosene provenientes dos petróleos da Bacia de Campos. Neste caso, a melhor opção seria utilizar outro tratamento, geralmente o Hidrotratamento.

O Tratamento Bender é um processo pouco usado e tende a ser obsoleto, já que atualmente utiliza-se em maior escala os processos de hidrogenação. O investimento necessário ao Bender é semelhante ao do Tratamento Merox (PETROBRAS, 2008c).

2.2.3.4 – Hidrotratamento (HDT)

A finalidade do hidrotratamento é melhorar as propriedades da corrente a ser craqueada e proteger os catalisadores do processo subsequente. O produto deste processo tem a mesma faixa de destilação da carga, embora possa existir a produção secundária de produtos mais leves devido a reações de hidrocraqueamento, que podem ocorrer em pequena escala.

Este tratamento pode ser realizado em frações de petróleo desde a faixa da nafta até gasóleos pesados e consiste em um processo catalítico de hidrogenação em condições severas de operação. Apresenta como vantagens o melhor aproveitamento de cargas pesadas, a melhoria da qualidade do produto e a proteção ambiental, proporcionada devido à remoção de poluentes como enxofre e nitrogênio.

Na Figura 2.6 observa-se uma Unidade de Hidrotratamento de Diesel da REDUC. As condições de operação das unidades de hidrotratamento variam de acordo com o tipo de carga e do grau de hidrotratamento desejado, assim a temperatura do reator principal pode variar desde 250°C até 400°C e a pressão chega de 15 a 100 vezes a pressão atmosférica.

Este processo vem ganhando importância nos últimos anos devido às novas exigências ambientais, e o investimento necessário para sua implementação é função da severidade requerida no processo e pode variar de US\$ 200.000,00 a US\$ 550.000,00 (PETROBRAS, 2008c).



Figura 2.6 - Unidade de Hidrotratamento da PETROBRAS.

Fonte: PETROBRAS (2008c).

2.2.4 - 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 (UGH) (fornecimento deste gás às unidades de hidroprocessamento), a recuperação de enxofre (URE) (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 (SANTOS, 2006).

A seguir são expostos nas Figuras 2.7, 2.8 e 2.9 alguns exemplos de esquemas de refino que demonstram que as unidades anteriormente descritas podem ser manipuladas de forma a produzir um arranjo correto para determinado tipo de produção ou carga.

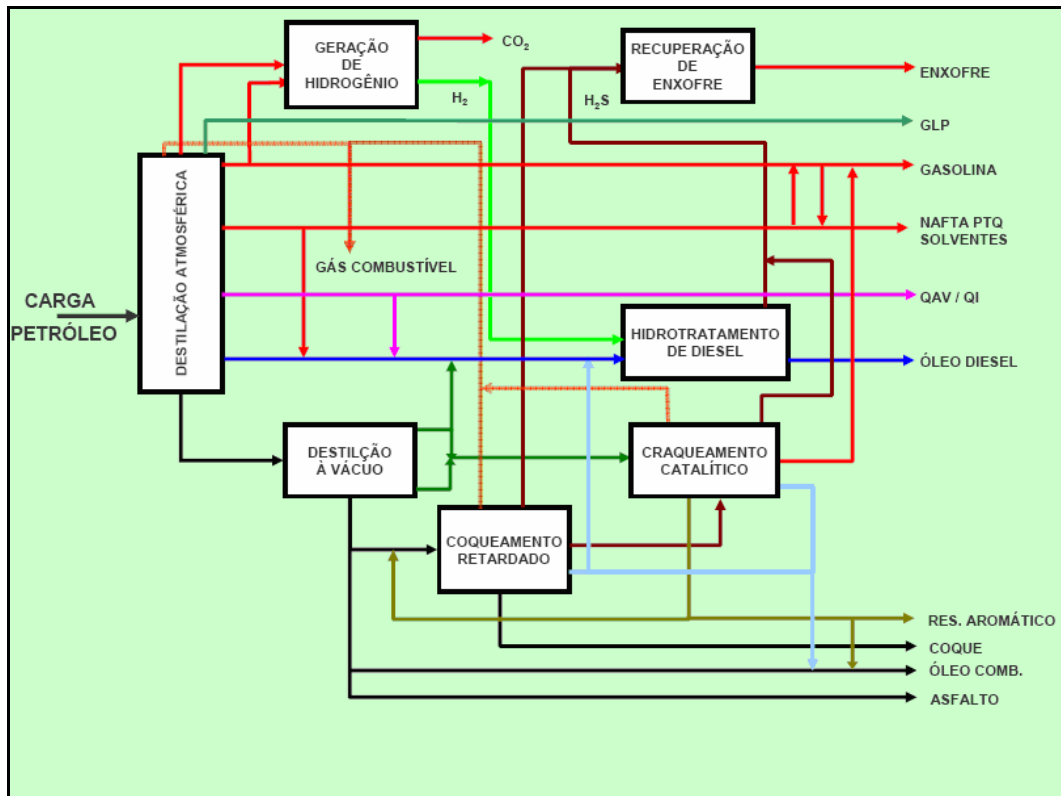


Figura 2.7 - Esquema de refino para produção de combustíveis.
 FONTE: CALDAS (2008).

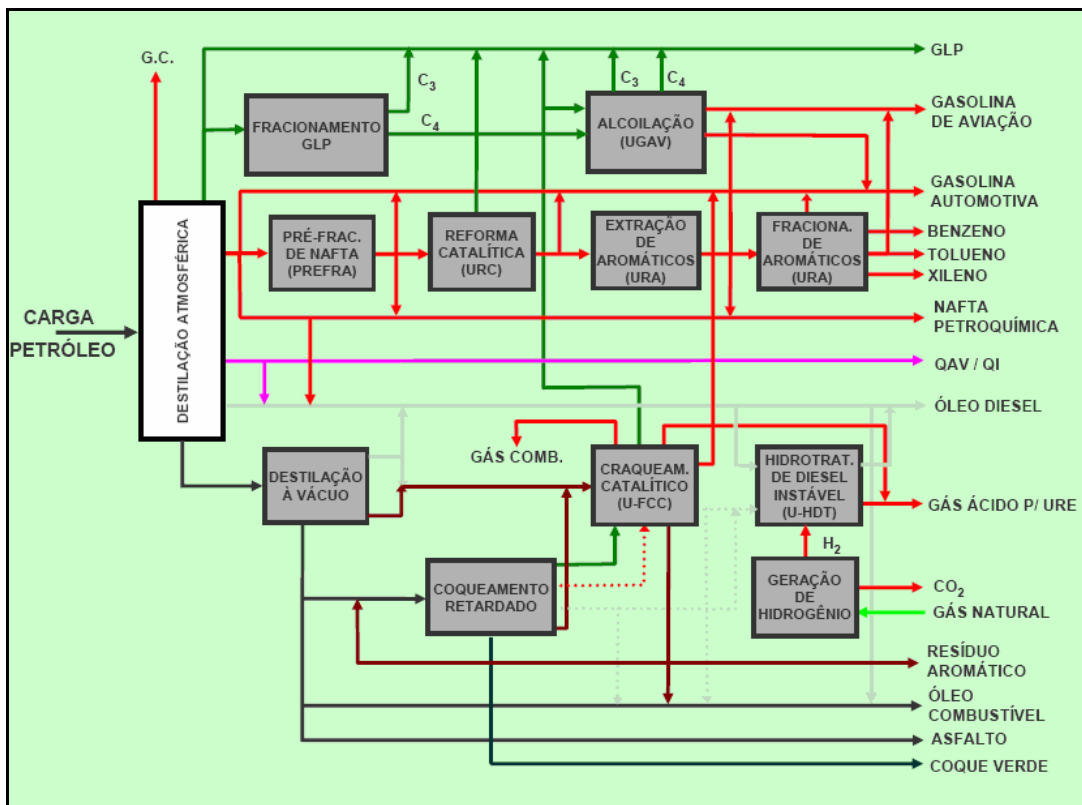


Figura 2.8 - Esquema de refino para produção de combustíveis e aromáticos.
 FONTE: CALDAS (2008).

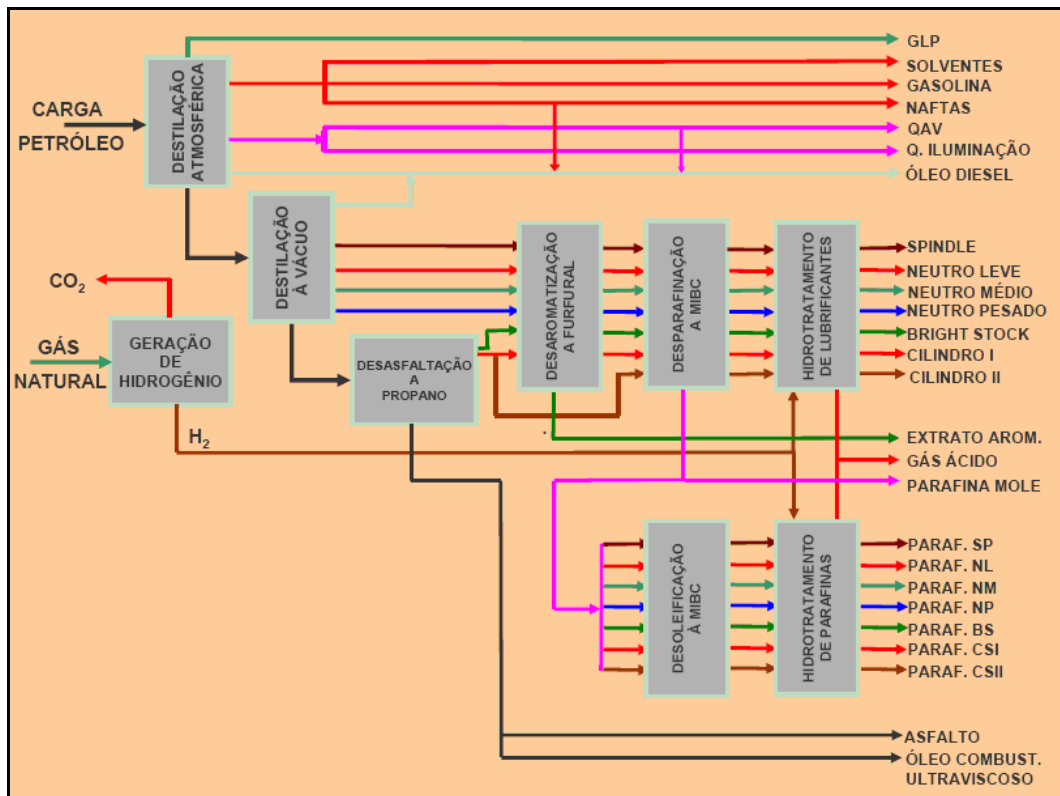


Figura 2.9 - Esquema de refino para produção de lubrificantes e parafinas.
 FONTE: CALDAS (2008).

Depois da etapa de refino, existem produtos que estão prontos para serem encaminhados ao consumidor final, como a gasolina, o diesel, e existem outros que ainda não estão prontos, como é o caso da nafta. Neste caso, os produtos são encaminhados para as petroquímicas, cujas características são descritas no Capítulo 3.

Capítulo 3 – Indústria Petroquímica Brasileira

3.1 – Cenário Brasileiro

De acordo com GOMES et al. (2005), a indústria petroquímica pode ser dividida de acordo com a seguinte classificação:

- Primeira Geração – São as produtoras de petroquímicos básicos, produtos resultantes da primeira transformação de correntes petrolíferas (nafta, gás natural, etano etc.) por processos físico-químicos (craqueamento a vapor, pirólise, reforma a vapor, reforma catalítica etc.). Os principais produtos primários são as olefinas (eteno, propeno e butadieno) e os aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos). Secundariamente, são produzidos ainda solventes e combustíveis.
- Segunda Geração – São as produtoras de resinas termoplásticas (polietilenos e polipropilenos) e de intermediários, produtos resultantes do processamento dos produtos primários, como monocloreto de vinila (MVC), acetato de vinila, diisocianato de tolueno (TDI), óxido de propeno, fenol, caprolactama, acrilonitrila, óxido de eteno, estireno, ácido acrílico etc. Esses intermediários são transformados em produtos finais petroquímicos, como poli(cloreto de vinila) (PVC), poliestireno, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), resinas termoestáveis, polímeros para fibras sintéticas, elastômeros, poliuretanas, bases para detergentes sintéticos e tintas etc.
- Terceira Geração – São as empresas de transformação que fornecem embalagens, peças e utensílios para os segmentos de alimentação, construção civil, elétrico, eletrônico, automotivo, entre outros. As empresas transformadoras localizam-se, em geral, próximas ao mercado consumidor.

A petroquímica figura como o segmento mais dinâmico da indústria química nacional e está organizada em complexos industriais, os pólos petroquímicos, que visam à minimização de custos e ao aproveitamento de sinergias em termos de logística, infraestrutura e integração operacional, como está esquematizado na Figura 3.1.

Existem atualmente no país quatro pólos petroquímicos, localizados respectivamente em São Paulo, Bahia, Rio Grande do Sul e Rio de Janeiro. Os três primeiros utilizam a nafta petroquímica (70% produzidos pela PETROBRAS e o restante importado) como matéria-prima, enquanto o pólo do Rio de Janeiro utiliza derivados do gás natural extraído pela PETROBRAS na Bacia de Campos (MOREIRA et al., 2007).

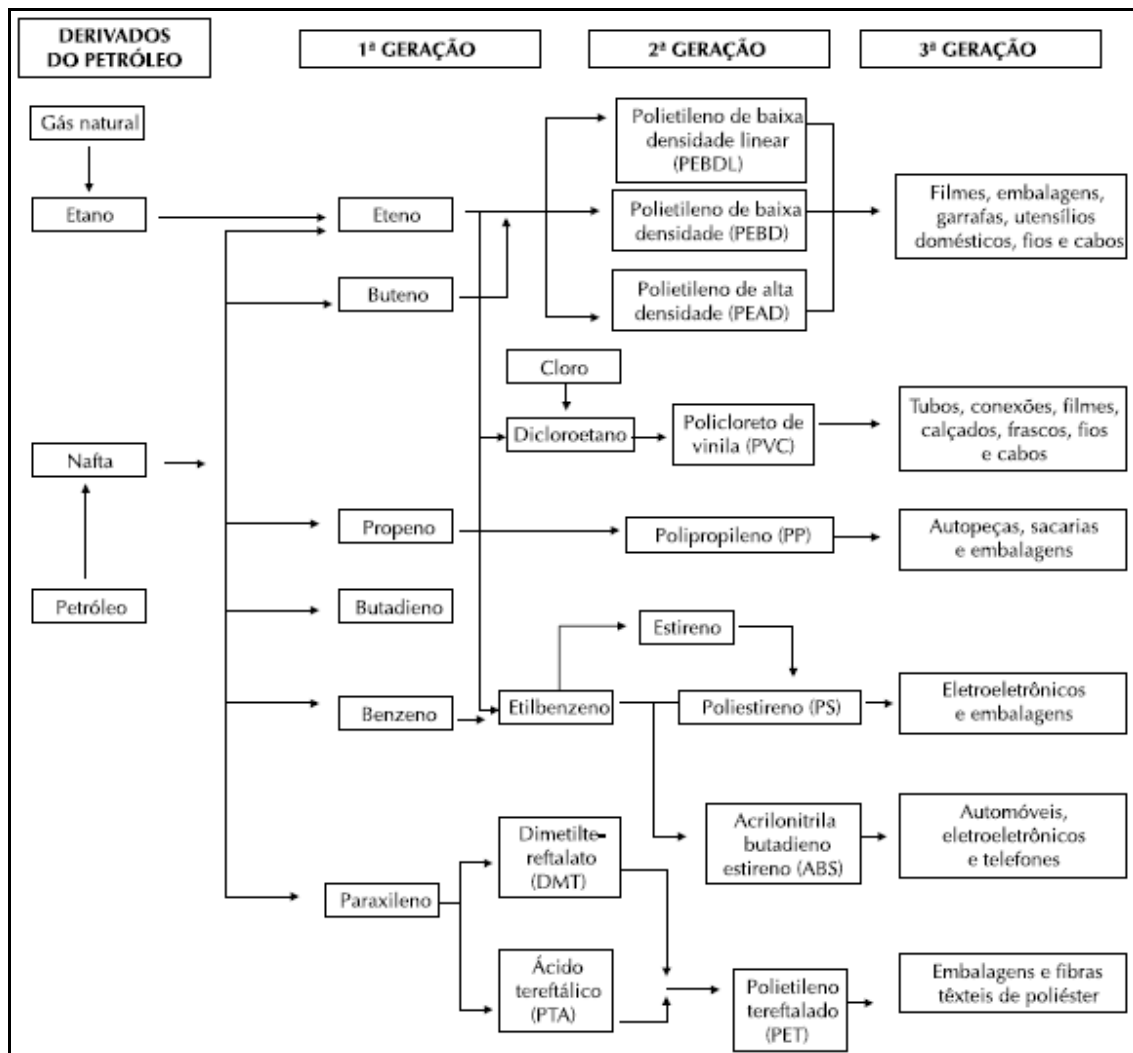


Figura 3.1 - Estrutura de um pólo petroquímico.

Fonte: MOREIRA et al. (2007).

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

No Brasil, as unidades de primeira e segunda gerações foram, contudo, implantadas de forma não-integrada empresarialmente, com pulverização da produção e limitações na eficiência econômica das empresas pela impossibilidade de completa apropriação das economias de escala e de escopo. O porte reduzido das empresas, a maioria delas monoproductoras, frente aos padrões internacionais, não constituíram, entretanto, obstáculos em uma economia fechada como era a brasileira.

No entanto, a abertura comercial e a privatização da década de 1990 deram início a um processo de consolidação e adequação da petroquímica brasileira aos requisitos de competitividade internacional. A partir de meados da década passada, tiveram lugar importantes movimentos de fusões e aquisições (F&A) no âmbito do setor petroquímico que resultaram em empresas de maior porte, pertencentes aos grupos privados nacionais atuantes no setor, operando em escala mais competitiva, maior integração vertical e diversificação de produtos ou mesmo internacionalização das empresas. Não obstante, esses movimentos resultaram simultaneamente em forte concentração da produção, principalmente no caso dos petroquímicos básicos, ou em repartição do capital votante de algumas empresas entre grupos que disputam seu controle e, eventualmente, concorrem nos segmentos seguintes da segunda geração petroquímica.

O setor petroquímico brasileiro encontra-se distribuído em quatro pólos: São Paulo (SP); Camaçari (BA); Triunfo (RS); e Duque de Caxias (RJ). Os três primeiros utilizam nafta petroquímica, em parte produzida pela PETROBRAS (cerca de 70%) e o restante importado diretamente pelas centrais petroquímicas fabricantes dos produtos de primeira geração, enquanto o pólo do Rio emprega etano e propano derivados do gás natural extraído pela PETROBRAS na Bacia de Campos (MOREIRA et al., 2007).

A Tabela 3.1 apresenta a participação de cada uma das centrais no mercado nacional de petroquímicos básicos. Foi incluída também a capacidade produtiva do Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro (COMPERJ), ainda em fase de projeto, mas que resultará em desconcentração da produção de petroquímicos básicos.

Tabela 3.1 - Capacidade Instalada dos Principais Produtos Petroquímicos, por Central Petroquímica.

Produtos	Camaçari (Braskem)		Triunfo (Braskem)		São Paulo (Quattor)		Rio (Quattor)		Rio (COMPERJ)	
	Capacidade	%	Capacidade	%	Capacidade	%	Capacidade	%	Capacidade	%
Eteno	1.350.000	28%	1.135.000	24%	500.000	10%	520.000	11%	1.300.000	27%
Propeno	570.000	24%	581.000	24%	250.000	11%	75.000	3%	900.000	38%
Butadieno	170.000	33%	105.000	21%	80.000	16%	0	-	157.000	31%
Benzeno	455.000	36%	265.000	21%	200.000	16%	0	-	360.000	28%
Tolueno	40.000	19%	91.000	44%	75.000	36%	0	-	0	-
Xilenos	270.000	23%	66.000	6%	130.000	11%	0	-	700.000	60%
TOTAL	2.855.000	28%	2.243.000	22%	1.235.000	12%	595.000	6%	3.417.000	33%

Fonte: Adaptado de MOREIRA et al. (2007)

3.2 – Demanda de produtos petroquímicos

A demanda por produtos petroquímicos apresenta forte correlação com o crescimento ou a estagnação da economia, representada pelo PIB. Historicamente, para cada ponto percentual de crescimento econômico, a demanda de termoplásticos cresce 2,6 vezes mais (SANTOS, 2008).

Com o crescimento da economia nacional e mundial há um aumento considerável na demanda por poliolefinas, exigindo assim uma elevação na produção de petroquímicos básicos, principalmente eteno e propeno. Para o futuro, prevê-se o aumento do uso das resinas plásticas na substituição de materiais tradicionais como metais e o vidro, o maior uso de fibras sintéticas em substituição às naturais na indústria têxtil, assim como o desenvolvimento de novos plásticos e aplicações (e.g. os chamados plásticos de engenharia), o que coloca perspectiva de crescimento para o setor (MOREIRA, 2006).

Estudo realizado pela ABIQUIM (2006) levou em consideração um crescimento do PIB de 3,1% ao ano entre 2006 e 2015, e estima que a necessidade de eteno do país sairia de 2,762 milhões de toneladas, em 2006, para 6,474 milhões, em 2015, um crescimento de 134,4% ou de 8,05% ao ano, em média. Assim, o país teria um *déficit* de eteno de 444 mil toneladas em 2015, conforme pode ser observado na Figura 3.2.

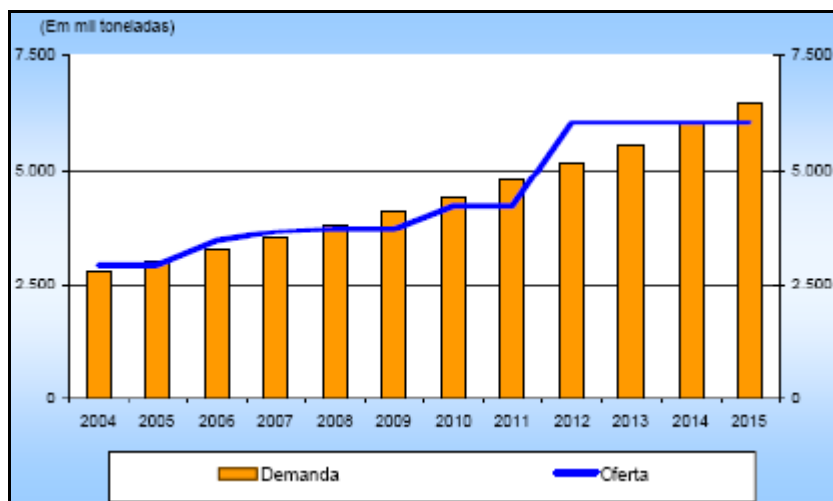


Figura 3.2 - Demanda e Oferta de Eteno no período de 2004-2015.
 Fonte: ABIQUIM (2006).

A Figura 3.3 mostra como a oferta e a demanda por propeno tendem a crescer de acordo com o mesmo estudo realizado pela ABIQUIM (2006).

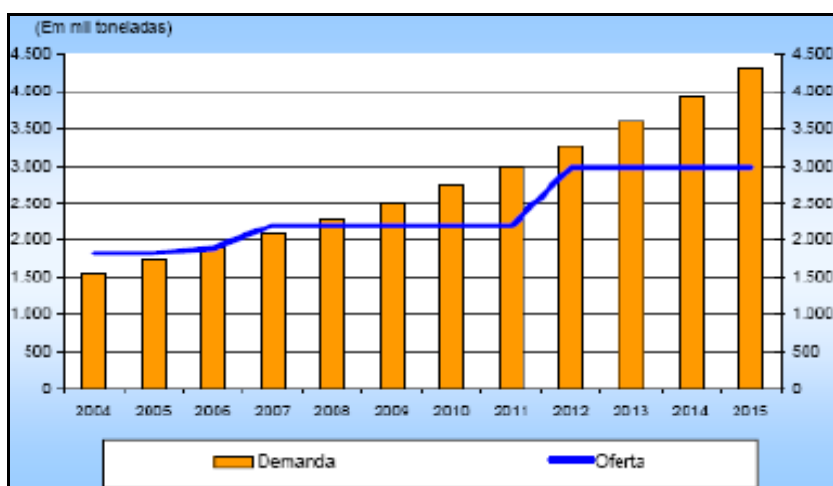


Figura 3.3 - Demanda e Oferta de Propeno no período de 2004-2015.
 Fonte: ABIQUIM (2006).

Dessa forma observa-se que as produções de eteno e propeno devem aumentar para que a oferta se equilibre com a demanda e o mercado possa ser atendido conforme as expectativas.

Como mencionado anteriormente, pode-se observar através na Figura 3.4 que com o aquecimento da economia tanto mundial quanto nacionalmente, a demanda por

produtos petroquímicos, principalmente os derivados de olefinas leves (eteno e propeno) sofreu um acentuado aumento.

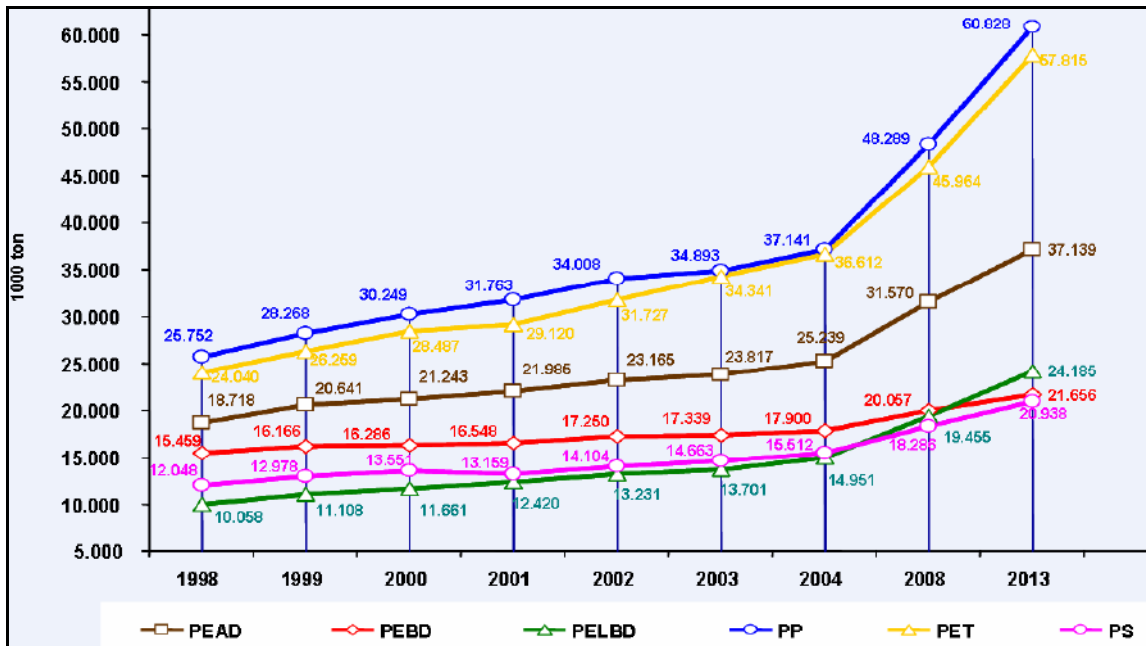


Figura 3.4 - Histórico e Projeção da Demanda Mundial por Alguns Petroquímicos.
 Fonte: FAIRON (2005) *apud* SANTOS (2006).

Na Figura 3.5 pode-se observar que o consumo per capita de resinas termoplásticas no Brasil ainda é muito baixo em comparação a outros países. Este fato decorre da elevada concentração de renda nacional, o que impede que o potencial do mercado brasileiro, embora seja amplo, seja aproveitado em sua totalidade (SANTOS, 2006).

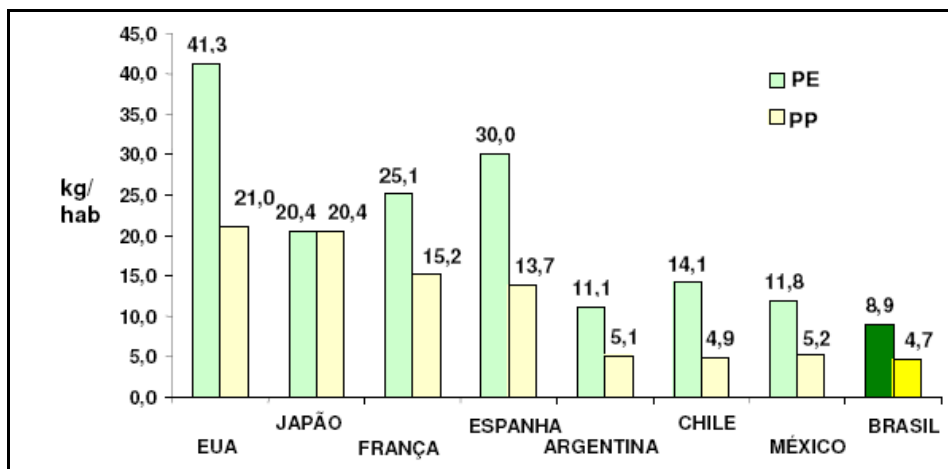


Figura 3.5 - Consumo per capita (kg/habitante) de PE e PP.
 Fonte: FAIRON (2005).

Como demonstrado na Tabela 3.2, MOREIRA et al. (2007) relata que foram realizadas outras estimativas de crescimento da demanda das principais resinas termoplásticas até 2012, pela Abiquim/Coplast para o Fórum de Competitividade da Cadeia do Plástico, com base no crescimento do PIB de 3,5% em 2004 (bem abaixo do realizado de 5,2%), 4,0% em 2005 (bastante superior aos 2,3% registrados), 4,5% em 2006 (compatível com a previsão inicial do governo) e 5,0% ao ano de 2007 a 2013.

Tabela 3.2 – Projeção de Demanda das Principais Resinas Termoplásticas (t/ano).

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

Fonte: Abiquim/Coplast *apud* MOREIRA et al. (2007).

Na Tabela 3.3 são apresentados os *superávits/déficits* de capacidade, por resina, para 2004 e projeções para os anos de 2008 e 2013, com base nas estimativas de crescimento da demanda e a capacidade instalada atual da indústria petroquímica brasileira, sem considerar as novas unidades: Petroquímica Paulínia (produção de PP) e Petroquímica Suape (produção de PTA/PET) (GOMES et al, 2005).

Tabela 3.3 - Projeção de Déficit/Superávit da Capacidade de Resinas Termoplásticas (t/a).

	PEAD	PEBD	PEBDL	PP	PET	PVC	PS
2004	250.616	136.014	228.676	271.131	(70.071)	72.561	214.100
2008	118.441	(57.473)	219.440	(469.806)	(404.066)	(253.111)	99.120
2013	(817.446)	(427.445)	(528.727)	(2.348.115)	(1.293.605)	(966.585)	(131.672)

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).

De acordo com a Figura 3.6, nota-se 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 1990-2003. 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 (SANTOS, 2006).

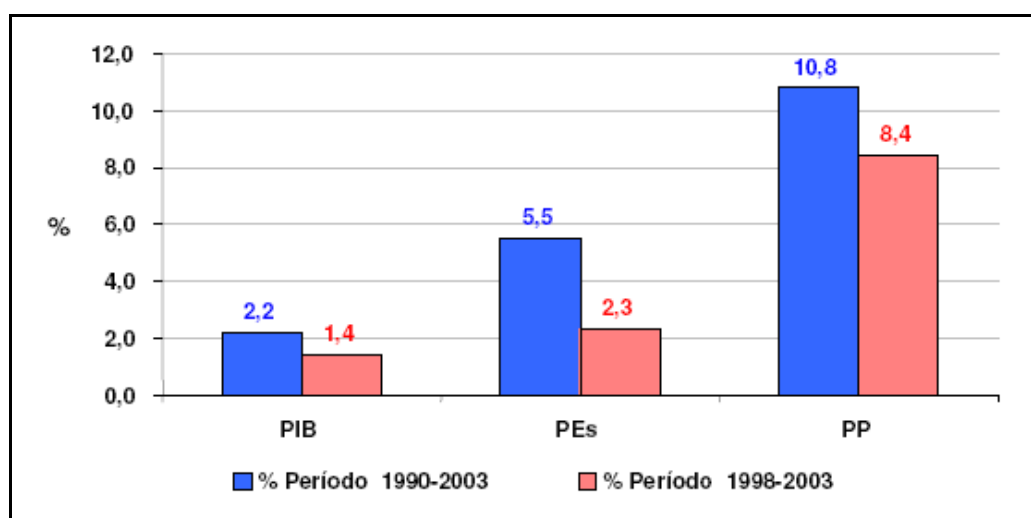


Figura 3.6 - Taxa Média Composta Anual de Crescimento de Poliolefinas (Brasil).
Fonte: FAIRON (2005).

3.3 – Demanda de 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, gasóleo

petroquímico, óleos lubrificantes, óleos isolantes, graxas, parafinas, resíduo aromático, resíduo asfáltico e asfaltos (SANTOS, 2006).

Dentre os derivados não-energéticos do petróleo, a nafta e gasóleos são as principais fontes utilizadas pela indústria petroquímica e, dentre os energéticos, esta indústria utiliza principalmente o gás natural, agregando valor a estes produtos e garantindo uma vida útil maior do que a obtida com sua queima para geração de energia.

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).

Na Figura 3.7 observa-se a previsão da demanda por nafta realizada por um estudo da ABIQUIM (2006), no qual se admite que para suprir a demanda por eteno e propeno toda a expansão adicional fosse feita com base na pirólise de nafta.

Dessa forma, a quantidade total dessa matéria-prima, para atender a demanda prevista para 2010, seria da ordem de 15,8 milhões de toneladas na hipótese conservadora ou 19,4 milhões de toneladas na hipótese otimista. Levando em conta que a oferta de nafta é da ordem de 10 milhões de toneladas anuais (sendo cerca de 3 milhões de importação), as quantidades adicionais de nafta equivalente seriam então, para 2010, de 5,8 ou 9,4 milhões de toneladas, conforme se considere a hipótese conservadora ou a otimista.

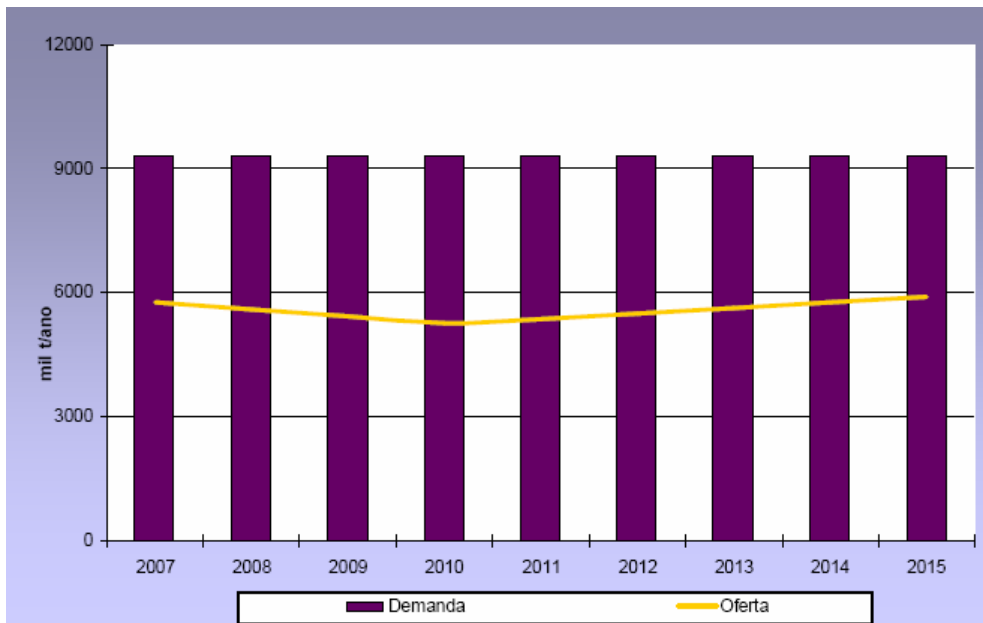


Figura 3.7 - Projeção de demanda x oferta de nafta para 2015 no Brasil.

Fonte: ABIQUIM (2006) *apud* MOREIRA (2008).

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 (SANTOS, 2006).

Além disso, o preço dos derivados tem uma estreita ligação com o preço do barril de petróleo, que é sensível a uma série de fatores, principalmente os de cunho geopolítico. Através da Figura 3.8, 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 (GOMES et al, 2005).

Segundo especialistas, o preço da tonelada da nafta é de 8 a 10 vezes o preço do barril de petróleo. Notícia recente relata que em julho de 2008 enquanto o barril de petróleo era cotado a US\$147, a tonelada da nafta era vendida no Brasil a R\$1.771. Devido à crise internacional que se estabeleceu no segundo semestre de 2008, o preço

do barril do petróleo recuou de R\$147 para cerca de R\$50, e houve também queda na cotação da nafta, que caiu do pico de R\$1.771 para cerca de R\$300.



Figura 3.8 - Breve Histórico de Preços do Barril do Petróleo Brent.

Fonte: SANTOS (2006).

A Figura 3.9 mostra um histórico maior do preço do barril de petróleo. Nota-se que há uma variação muito grande num período de pouco mais de 30 anos, e que as expectativas deste estudo seriam de que o preço do barril manteria uma tendência crescente a partir de 2005 até um próximo choque, que seria o 3º choque. Além disso, observa-se no mesmo gráfico uma relação de preços entre matérias primas (petróleo, etanol na usina, óleo vegetal). O *break even* entre o preço do álcool e da gasolina (tributação exclusiva) oscila entre US\$30 e US\$35,00 e por ser uma tecnologia ainda imatura, a mesma relação é estimada em torno de US\$60,00 para biocombustíveis derivados de óleo vegetal (GAZZONI, 2008).

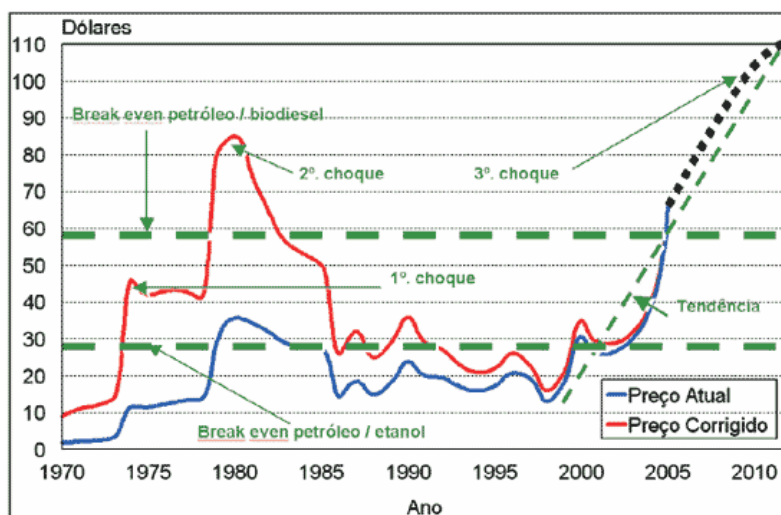


Figura 3.9 - Preço internacional do petróleo e eventos conexos.

Fonte: GAZZONI (2008).

Conforme os resultados apresentados, conclui-se que devido ao aumento da demanda por olefinas leves e à impossibilidade de se abastecer o mercado com quantidade suficiente de nafta, que é a principal matéria-prima utilizada nas centrais petroquímicas, haverá a necessidade de busca por alternativas viáveis que superem este obstáculo.

Nesse sentido, um estudo que analise uma maior integração entre refino e petroquímica apresenta-se como medida adequada a este cenário, já que as grandes centrais petroquímicas já estão operando praticamente em suas capacidades máximas, e apenas os investimentos previstos para suas expansões não serão suficientes. Portanto, a integração refino-petroquímica demonstra ser a opção mais propícia para mitigar os gargalos da indústria petroquímica, e será apresentada no próximo Capítulo.

Capítulo 4 – Integração Refino-Petroquímica

4.1 – Importância e Benefícios da Integração

A integração entre refino de petróleo e produção de petroquímicos é tema recorrente de estudos na área de processamento de petróleo, com o objetivo de aproveitar as sinergias existentes nessas atividades. Entretanto, essa inter-relação tradicional vem se intensificando e têm sido identificadas por diversos autores novas oportunidades de integração relacionadas a diversos fatores. Entre eles, destacam-se: as mudanças nos mercados de energia, com ênfase nos mercados de petróleo e gás e nas questões relacionadas ao meio-ambiente; inovações tecnológicas de processamento de hidrocarbonetos; e mudanças nos mercado petroquímico mundial (GOMES et al., 2007).

As mudanças nos mercados petroquímicos constituem um pano de fundo essencial para a análise da integração entre refino e petroquímica. O mercado mundial de petroquímicos está passando por mudanças drásticas como o aumento da capacidade de produção e exportação do Oriente Médio, a substituição dos EUA e Europa pela Ásia, como principal mercado consumidor, dentre outras, que mudarão o cenário internacional afetando fortemente a competitividade das empresas.

Diante das mudanças, a posição da Indústria Petroquímica Brasileira e as perspectivas para a América Latina permanecem indefinidas. Apesar disso, diversos projetos com base em diversas matérias-primas disponíveis, como o petróleo pesado brasileiro e o álcool, estão sendo estudados para atender o crescimento esperado do mercado regional.

Segundo GOMES et al. (2007) as justificativas tradicionais para a interação entre o refino e a petroquímica são a obtenção de sinergias operacionais, eficiência energética, ganhos de escala e escopo, entre outras. Para tal, alguns aspectos são importantes neste cenário:

a) Interesse de expansão, diversificação e agregação de empresas de petróleo: mudanças nos mercados de energia relacionadas ao aumento do preço do petróleo e a

restrições ambientais globais; crescimento da demanda por petroquímicos maior do que o crescimento da demanda por combustíveis; incerteza quanto a esse mercado: restrições ambientais, diesel versus gasolina, entrada de bio-combustíveis.

b) Interesse de verticalização de empresas petroquímicas, porque a integração reduz o risco em um mercado cíclico e que está passando por grandes mudanças: garantia de fornecimento de matéria-prima a custos competitivos; maior eficiência em seus processos produtivos

c) Vantagens tecnológicas: grandes investimentos em curso no refino geram sinergias adicionais à integração: unidades de HCC e HDT aumentam a produção de produtos que podem ser utilizados como matéria-prima petroquímica em fornos de pirólise; desenvolvimento de novas tecnologias de produção de petroquímicos através de processos catalíticos – FCC Petroquímico; gaseificação e síntese de *Fischer-Trops*.

No cenário mundial, verifica-se que podem existir tanto companhias de petróleo integradas quanto não-integradas, como mostra a Figura 4.1. Entretanto, a integração completa das operações petroquímicas e de refinaria fornece a oportunidade de maximizar a produção de produtos petroquímicos de maior valor agregado na mais competitiva estrutura de custos. 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 (SANTOS, 2006).

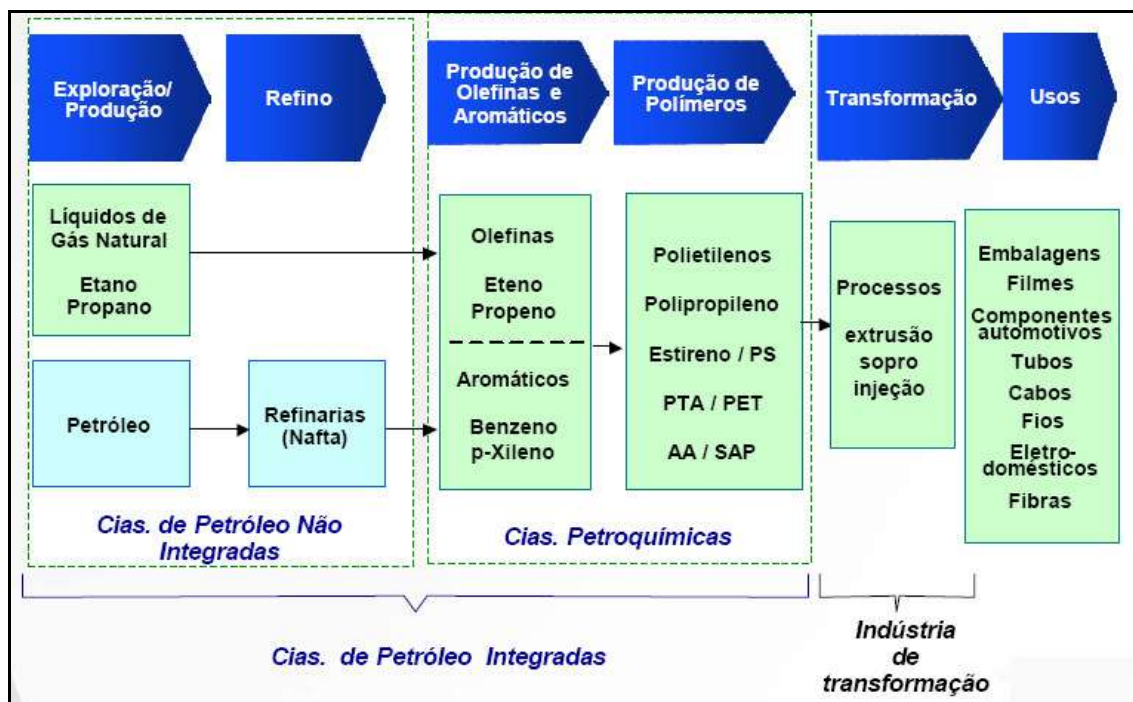


Figura 4.1 - Cadeia da Indústria Petroquímica.

Fonte: FAIRON (2005).

O processo de verticalização traz como um dos principais benefícios a diversificação do *portfolio* produtivo das empresas, pois a integração permite uma maior flexibilidade de resposta a movimentos de reestruturação que envolvam, por exemplo, fechamentos temporários de fábricas. Um ajuste na capacidade produtiva, numa empresa monoprodutora, equivaleria ao encerramento de suas atividades.

A crescente rigidez das especificações dos combustíveis também favorece a convergência das atividades do refino com as da petroquímica, pois levará a uma maior disponibilidade de correntes de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos. Essas correntes são excelentes matérias-primas de processos petroquímicos, gerando produtos de grande valor agregado. Portanto, a lucratividade de uma refinaria pode ser aumentada pela integração refino-petroquímica, que fornece uma otimização da utilização dos produtos, gerando um aproveitamento das propriedades de cada corrente manipulada nas refinarias (SANTOS, 2006).

4.2 – Adequação do Refino para a Integração

Devido às características do petróleo e as tecnologias de refino existentes, é extremamente difícil direcionar o perfil de produção para somente um determinado tipo de derivado. Uma refinaria-petroquímica tem como foco a produção direta de petroquímicos básicos, mas também produz outros produtos. As refinarias-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.

A maior inovação nas refinarias-petroquímicas está relacionada ao tipo de FCC utilizado. Através do FCC Petroquímico há a maximização na obtenção de olefinas leves, pois a estratégia de aumentar 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 e apresentava maior flexibilidade de operação e do perfil de produção que o craqueamento a vapor (tradicional processo de produção de olefinas leves). As principais barreiras a serem superadas no processo de FCC Petroquímico são a maior flexibilidade da carga a ser processada e a conversão obtida. A pesquisa em torno deste tema concentra seus esforços em modificações de condições operacionais, como temperatura, pressão, razão catalisador/óleo, o próprio catalisador utilizado no processo além da configuração do reator e do sentido de injeção da carga (SANTOS, 2006).

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. 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.

No cenário brasileiro, a construção do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ), que utilizará a tecnologia inovadora do FCC Petroquímico, apresenta-se como uma solução de atendimento à demanda de petroquímicos básicos, pois em decorrência deste empreendimento haverá uma diminuição da dependência externa para o fornecimento de matérias-primas petroquímicas e um aumento do valor agregado do petróleo brasileiro, já que será utilizado o petróleo pesado do Campo Marlim, resultando numa economia de cerca de 2 bilhões de dólares por ano para o país.

Com a instalação do COMPERJ serão obtidos benefícios, tais como: economia de escala; otimização dos processos e melhor aproveitamento de utilidades, como correntes de vapor, energia, fluido refrigerante e outras; além de redução nos custos de transporte e de armazenamento (SEIDL et al., 2007). No próximo Capítulo serão abordados os principais aspectos da construção deste Complexo Petroquímico.

A Figura 4.2 mostra o provável esquema simplificado de refino para o COMPERJ, que além do FCC Petroquímico contempla processos de separação, conversão, tratamento e auxiliares. As características da carga a ser processada e o perfil de produção desejado exercem papel essencial na escolha dos processos de refino. No caso da refinaria petroquímica, o perfil de derivados que se pretende obter já está definido. O complexo contará com as unidades de destilação atmosférica e a vácuo, sendo esta última indispensável no processamento de petróleos do tipo Marlim, onde se deseja recuperar ao máximo as frações mais leves. Devido à presença de compostos de enxofre, o complexo deverá contar com unidades de Hidrotratamento (HDT) para cada tipo de fração, um HDT para leves (nafta) e um HDT para médios. Além disso, o COMPERJ poderá ser a primeira refinaria brasileira a ter uma unidade de Hidrocraqueamento Catalítico (HCC) em seu esquema de refino, que devido às elevadas pressões de H_2 e ao sistema catalítico apropriado levará a hidrogenação e o fracionamento das cargas aromáticas do Marlim, reduzindo a produção de coque no processo de FCC (SEIDL et al., 2007).

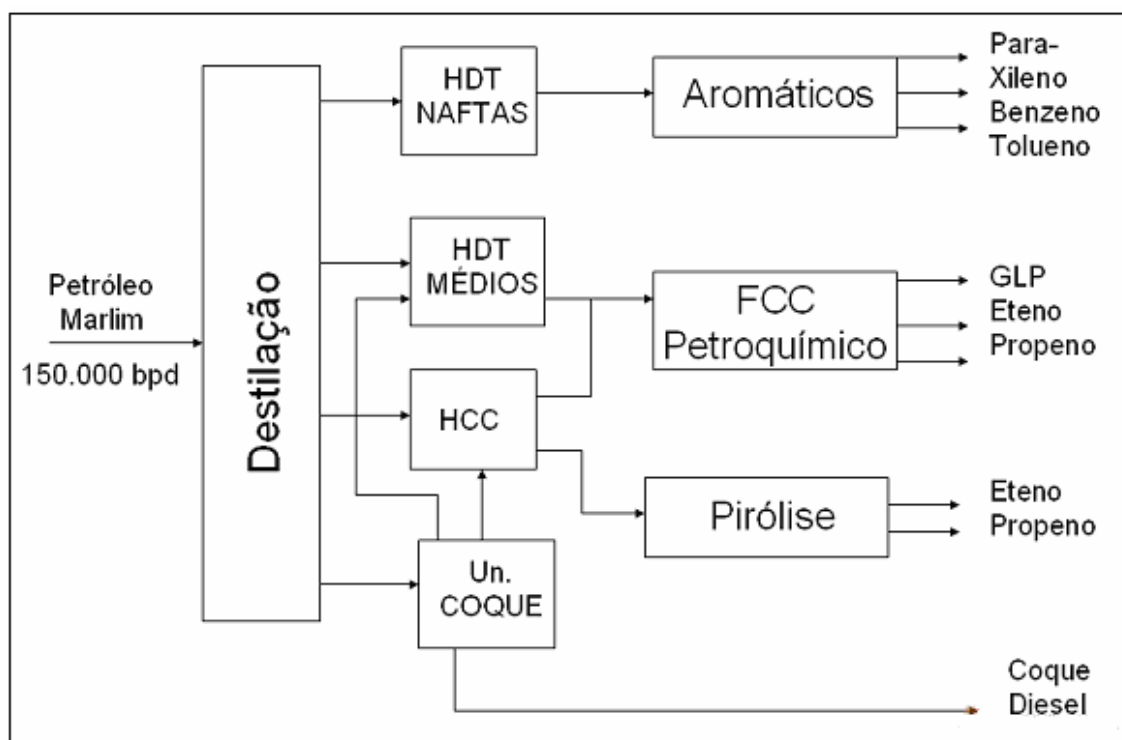


Figura 4.2 - Representação esquemática do provável esquema de refino do COMPERJ.

FONTE: MAINENTI *et al* (2006) *apud* SEIDL *et al.* (2007).

As produções de eteno e propeno serão maximizadas pelo uso em paralelo do tradicional processo de pirólise e do FCC Petroquímico. Os fornos de pirólise processarão as cargas mais leves e maximizará a produção de eteno, enquanto o FCC Petroquímico processará as cargas mais pesadas e maximizará a produção de propeno.

Com o objetivo de maximizar a produção de eteno na unidade de FCC Petroquímico, foi estudada a inserção de etanol nesta unidade, de forma que ocorra a desidratação desta matéria-prima renovável e então a produção de eteno seja elevada, produzindo-se mais eteno que propeno. Esta abordagem é bastante interessante visto que a demanda por eteno é muito superior à demanda por propeno, logo a busca por fontes alternativas para a produção de eteno torna-se importante do ponto de vista ambiental, pois se trata de uma fonte renovável, e também do ponto de vista econômico, devido à escassez de nafta no mercado. Este assunto será tratado no Capítulo 7 deste trabalho.

Capítulo 5 – COMPERJ

5.1 – Características principais

Considerado o maior empreendimento individual da história da PETROBRAS, o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro é o resultado de um investimento estimado em R\$ 15 bilhões. Tendo como seu principal objetivo refinar 150 mil barris diários de petróleo pesado proveniente da Bacia de Campos (Marlim), o COMPERJ está previsto para entrar em operação em 2012 e deve gerar para o país uma economia de divisas superior a R\$ 4 bilhões por ano, em decorrência da redução da importação de fontes de matéria-prima petroquímica e da redução da exportação de petróleo pesado (PETROBRAS, 2008a).

O COMPERJ marca a retomada da PETROBRAS ao setor petroquímico e integra, de forma pioneira no Brasil, operações de refino com a produção petroquímica. Hoje o Brasil consome cerca de dez milhões de toneladas por ano de nafta derivada do refino do petróleo. A nafta é utilizada principalmente como matéria-prima da indústria petroquímica. Das necessidades totais de consumo de nafta do País, 70% são fornecidos pelas refinarias da PETROBRAS, sendo o restante importado. Esta nafta é a matéria-prima empregada nos pólos petroquímicos de Camaçari, São Paulo e Triunfo (PETROBRAS, 2008a).

A escassez relativa de nafta petroquímica e de gás natural nos próximos anos conduz a um cenário de reduzido investimento para a produção de petroquímicos básicos no país, matérias-primas para produção de plásticos, e conseqüente importação, inclusive dos polímeros e outros produtos de segunda geração.

Assim sendo, a implantação de uma refinaria integrada a uma central petroquímica e outras unidades industriais surge como uma alternativa econômica para o país. Na refinaria, ocorrerá a separação e conversão do petróleo em diversas frações. A central petroquímica compreende um conjunto de unidades responsáveis pela conversão desses produtos petroquímicos básicos.

O COMPERJ é uma opção competitiva para o crescimento da indústria petroquímica brasileira. A partir de sua operação, aumentará a oferta de matéria-prima para produtos de consumo, o que provavelmente motivará outras empresas a instalarem-se nos municípios vizinhos e ao longo do Arco Metropolitano, que ligará Itaboraí ao Porto de Itaguaí, como é mostrado na Figura 5.1. Estas empresas farão a transformação dos produtos petroquímicos em bens de consumo, como copos e sacos plásticos, embalagens de alimentos e de cosméticos, brinquedos, fibras para a indústria têxtil e garrafas de refrigerantes e de água, assim como componentes para as indústrias montadoras de automóveis, eletrodomésticos entre outros (PETROBRAS, 2008a).



Figura 5.1 - COMPERJ no contexto regional – integração via Arco Metropolitano.
Fonte: PETROBRAS (2008a).

O Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro – COMPERJ transformará, diretamente e num único local, o petróleo em resinas plásticas e outros produtos petroquímicos de uso variado. No COMPERJ, o petróleo passará por duas etapas de produção. Na primeira, será transportado da Bacia de Campos por dutos e será transformado em produtos petroquímicos básicos; na segunda fase, estes produtos darão origem às resinas plásticas. Numa terceira etapa, fora do COMPERJ, estas resinas plásticas vão se transformar em bens de consumo (PETROBRAS, 2008a).

O COMPERJ vai produzir cerca de 2,3 milhões de toneladas/ano de resinas plásticas de três tipos: polietileno (PE), polipropileno (PP) e poli(tereftalato de etileno) (PET). Além das resinas plásticas, o COMPERJ vai produzir ácido tereftálico purificado

(PTA), etilenoglicol, benzeno, estireno e butadieno, que serão vendidos para outras indústrias químicas. Em geral, estes produtos sairão do COMPERJ na forma líquida, através de dutos e caminhões especiais (PETROBRAS, 2008a).

O COMPERJ também terá produtos típicos de uma refinaria, embora em quantidade reduzida, como:

- Óleo diesel de alta qualidade – para combustíveis
- Nafta – para fabricação de combustíveis e petroquímicos, além de solventes especiais
- Coque – para usinas siderúrgicas
- Enxofre – para indústrias químicas

A Figura 5.2 mostrada abaixo apresenta o fluxograma simplificado das unidades de produção e as principais correntes do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro.

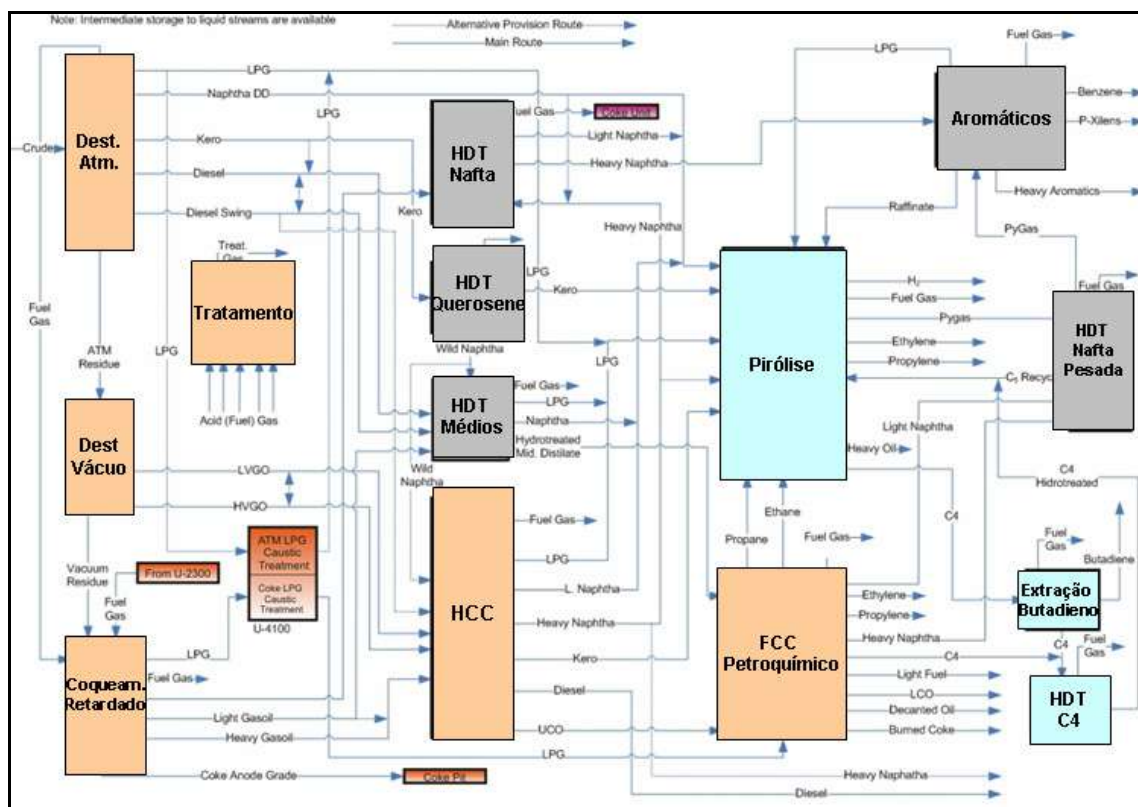


Figura 5.2 - Fluxograma simplificado do COMPERJ.
Fonte: PETROBRAS (2008b).

Dentre as principais vantagens que o COMPERJ trará para a economia nacional está a substituição de exportação de petróleo pesado e da importação de nafta petroquímica pela exportação de produtos de maior valor agregado a partir de petróleo nacional, como propeno e eteno.

O COMPERJ produzirá 1,3 milhões de toneladas/ano de eteno e 880 mil toneladas/ano de propeno. Esses gases devem ser consumidos dentro do próprio COMPERJ, transformando-se em polietileno, etilenoglicol, estireno e polipropileno. Na Figura 5.3 observa-se os principais produtos provenientes do eteno e do propeno.

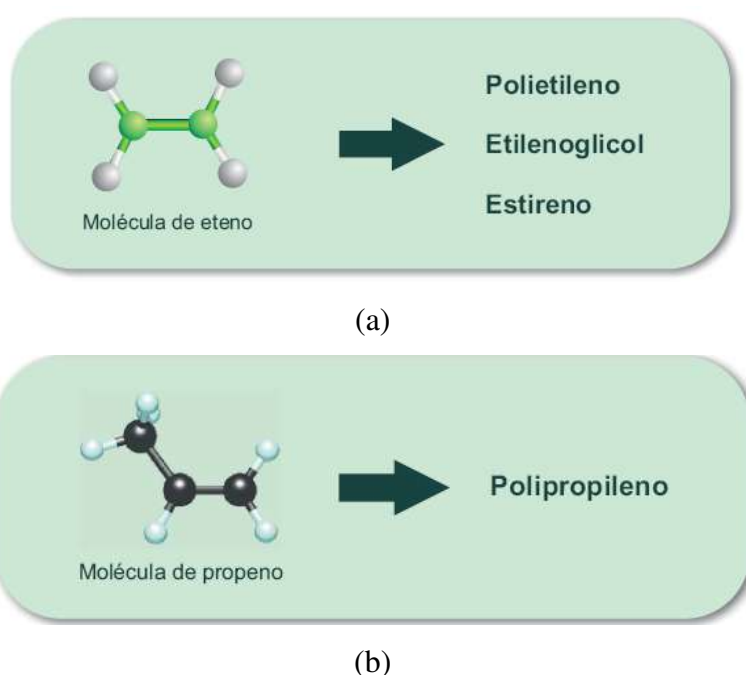


Figura 5.3 - Produtos gerados a partir de eteno (a) e de propeno (b).

Fonte: PETROBRAS (2008a).

O COMPERJ estará dividido em cinco principais Unidades conforme está esquematizado na Figura 5.4 e listado a seguir:

- UPB - Unidade de Petroquímicos Básicos,
- UPA - Unidades Petroquímicas Associadas,
- UTIL - Unidade de Utilidades,
- AUX - Unidades Auxiliares de Processos,
- Apoio - Unidades de Apoio, Transportes e Transferência.



Figura 5.4 - - Esquema das principais unidades do COMPERJ e suas interligações.
 Fonte: PETROBRAS (2008a).

5.2 - Unidade de Petroquímicos Básicos (UPB)

A UPB é a unidade que vai transformar o petróleo em eteno, propeno, butadieno, benzeno e para-xileno. O petróleo recebido é primeiramente separado em frações e derivados, através dos processos de destilação atmosférica e a vácuo. As frações mais leves desta destilação serão purificadas por reação com hidrogênio (hidrotratamento), que remove as impurezas, para que posteriormente suas moléculas sejam quebradas rapidamente em altas temperaturas na pirólise, resultando, após separações especiais, principalmente em eteno e propeno. As frações mais pesadas da destilação, que são muito viscosas, são encaminhadas para o craqueamento, resultando em frações oleosas mais leves, além de coque (PETROBRAS, 2008a).

As destilações e o coqueamento produzem correntes que serão combinadas e direcionadas para o hidrocraqueamento, que vai quebrar e purificar ainda mais esses líquidos, através de hidrogênio em altas temperaturas e pressões. A parte mais leve desses produtos do hidrocraqueamento vai também alimentar a pirólise e originar ainda mais eteno e propeno. Esta unidade vai produzir também óleo diesel de alta qualidade, sem enxofre e, portanto, mais adequado ambientalmente (PETROBRAS, 2008a).

O FCC Petroquímico (craqueamento catalítico fluido petroquímico) é uma inovação tecnológica da PETROBRAS, que promove a quebra das frações oleosas, não adequadas à pirólise, em eteno e propeno com alto rendimento e a temperaturas inferiores às da pirólise, maximizando o aproveitamento do petróleo para a produção de petroquímicos (PETROBRAS, 2008a).

Além de eteno e propeno, o FCC Petroquímico resulta também em uma “nafta de PFCC”, que é uma fração leve, de aspecto semelhante a uma gasolina comercial. A pirólise, por sua vez, também produz uma chamada “gasolina de pirólise”. As duas correntes serão tratadas no HDT e encaminhadas para a produção de aromáticos (benzeno e para-xileno). A pirólise também gera butadieno, que, para ser vendido, é separado por extração (PETROBRAS, 2008a).

5.2.1 – Definição da tecnologia para a UPB

A produção de olefinas leves (eteno e propeno) foi determinante na definição da configuração do complexo. No mundo, esta produção está dividida entre a tecnologia predominante (pirólise) e a utilização de processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado modificado (FCC). Os estudos iniciais consideraram a alternativa de pirólise como opção a um FCC Petroquímico somente. No entanto, a comprovação das tecnologias comercialmente disponíveis aliada à utilização de uma quantidade de quatro a cinco vezes menor de petróleo para a mesma quantidade de petroquímicos a serem produzidos no COMPERJ levou à decisão de utilizar as duas rotas tecnológicas possíveis: FCC Petroquímico e pirólise. A partir daí, foram selecionados os processos da UPB, como está mostrado na Figura 5.5 (PETROBRAS, 2008a).

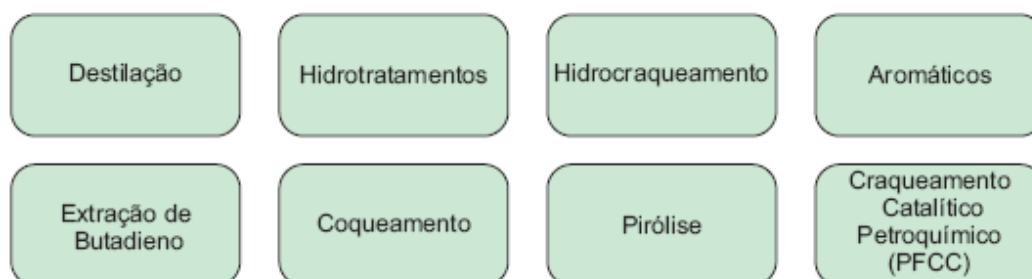


Figura 5.5 - Diagrama simplificado dos processos presentes na UPB.

Fonte: PETROBRAS (2008a).

5.3 - Unidades Petroquímicas Associadas (UPA)

As UPAs são unidades que se destinam a produzir resinas e produtos petroquímicos de maior valor agregado a partir de eteno, propeno, benzeno e para-xileno. Três tipos de plástico serão produzidos: polietileno, polipropileno e PET. Os produtos feitos a partir destes três plásticos são recicláveis (PETROBRAS, 2008a). A Figura 5.6 mostra as principais unidades que são contempladas no Complexo.

A produção de polietileno é feita através do processo de polimerização de eteno, gerando grânulos de resina plástica, com aproximadamente 2 milímetros de diâmetro. O polietileno fabricado no COMPERJ será de dois tipos: Linear de Baixa Densidade (PELBD) e de Alta Densidade (PEAD), os dois com características e aplicações distintas. A produção de polipropileno é realizada por polimerização de propeno, em processo semelhante ao utilizado para fabricar os polietilenos. Parte do eteno não usado para produzir resinas será direcionado para a produção de estireno, líquido fabricado através da reação de moléculas de eteno e de benzeno. O estireno é apenas intermediário para fabricação de outros produtos como o poliestireno. O eteno restante é encaminhado para a fabricação de etilenoglicol, também líquido, fabricado a partir da reação de eteno, oxigênio (retirado do ar) e água. Seu uso mais comum é como intermediário para a produção de PET (PETROBRAS, 2008a).

A fabricação de ácido tereftálico purificado (PTA) é feita através da reação entre o para-xileno e o oxigênio. Este produto é sólido a temperatura ambiente, mas pode ser liquefeito mediante um aquecimento brando. Seu uso é praticamente exclusivo como intermediário na fabricação de poli(tereftalato de etileno) (PET grau garrafa e fibra) ou de fibras de poliéster. Reagindo por polimerização o etilenoglicol com o PTA, produz-se a resina PET (PETROBRAS, 2008a).

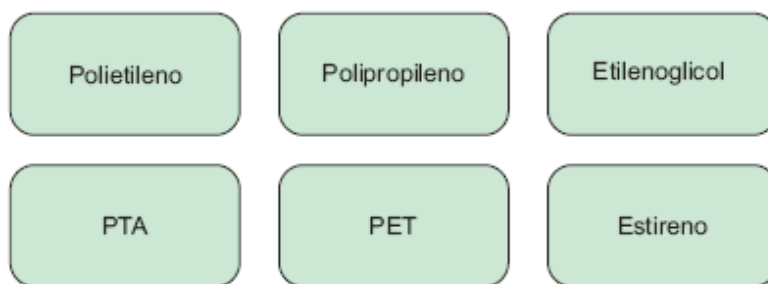


Figura 5.6 - Unidades Petroquímicas Associadas.

Fonte: PETROBRAS (2008a).

5.4 - Unidades Auxiliares de Processos (AUX)

As unidades auxiliares de processo são aquelas que embora não façam parte do processo principal são essenciais à produção. Nesse grupo destacam-se as Unidades Geradoras de Hidrogênio (UGH) e a Unidade de Recuperação de Enxofre (URE), gerando insumo ou destinando um subproduto, respectivamente, como está apresentado na Figura 5.7 (PETROBRAS, 2008a).

Existem águas ácidas que são geradas no processo, contendo H_2S (gás sulfídrico) e NH_3 (amônia). Nas três unidades de águas ácidas do complexo, estes gases são separados da água, tornando-a reutilizável. Estes gases são em seguida tratados. O ácido sulfídrico (H_2S) não pode ser liberado na atmosfera, pois é tóxico e pode contaminar a população e o meio ambiente. Desta forma, existem três unidades de recuperação de enxofre, que transformam este gás perigoso (H_2S) em um produto comercial (enxofre sólido), que tem muitos usos na indústria química e de fertilizantes. Uma quantidade pequena de H_2S que não pode ser convertida em enxofre sólido será convertida em SO_2 (dióxido de enxofre), em uma unidade de tratamento de gás residual (PETROBRAS, 2008a).

O COMPERJ vai liberar o gás SO_2 dentro dos limites da lei e dos regulamentos técnicos, minimizando os riscos e o impacto ambiental. Também a amônia, que foi separada nas unidades de águas ácidas, é convertida (na unidade de tratamento de gás residual), em gás N_2 , presente naturalmente na atmosfera. Por fim, os combustíveis que serão queimados e outras correntes que precisem estar livres de enxofre passarão por processos específicos, com alta eficiência para este fim: Unidade de Tratamento de Gás Liquefeito e Unidade de Tratamento de Gás Combustível (PETROBRAS, 2008a).

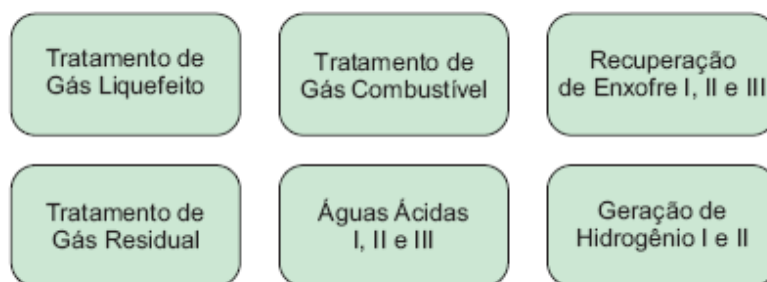


Figura 5.7 - Unidades Auxiliares de Processo.

Fonte: PETROBRAS (2008a).

5.5 - Unidades de Utilidades (UTIL)

A UTIL está representada na Figura 5.8 e se encarregará do suprimento de água, vapor, energia elétrica e gases especiais, imprescindíveis ao funcionamento da UPB, UPA, AUX e todas as outras necessidades destes insumos no COMPERJ. É nesta unidade que são purificados todos os esgotos sanitários, efluentes industriais, águas pluviais e águas ácidas. Uma vez purificadas, essas águas serão novamente utilizadas inúmeras vezes dentro do próprio complexo, ao invés de serem lançadas nos rios. Um sistema de efluentes como o do COMPERJ é inédito no Brasil pela sua escala e eficiência. A reutilização não será completa porque 6% da água, embora não represente risco ao meio ambiente, acaba se tornando salgada. Desta forma, será destinada ao ambiente marinho (PETROBRAS, 2008a).

Também é na UTIL que os resíduos gerados são tratados, armazenados e destinados, de acordo com as melhores técnicas e práticas. As empresas petroquímicas também possuem um equipamento chamado tocha (Flare), que se destina a proporcionar segurança quando, em condições especiais, existe um acúmulo de gases inflamáveis no processo (PETROBRAS, 2008a).

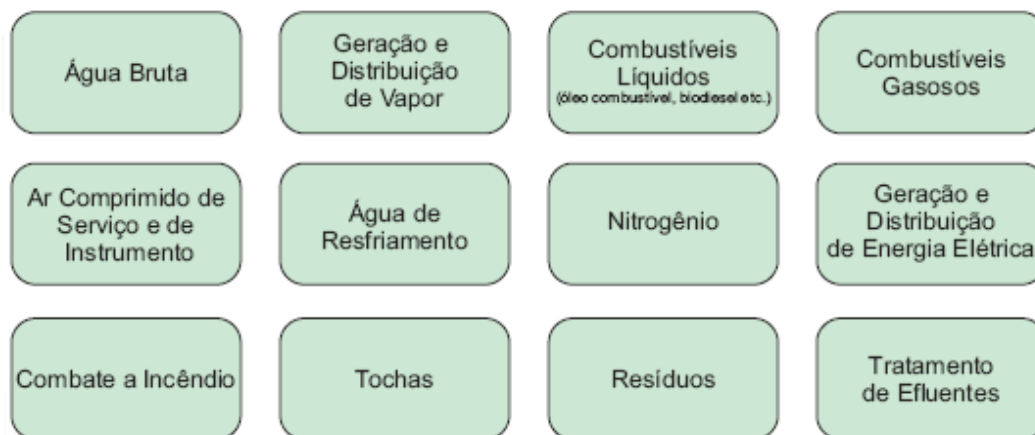


Figura 5.8 - Unidades de Utilidades.

Fonte: PETROBRAS (2008a).

No entanto, conforme mostrado na Figura 5.9, foi divulgado recentemente que o COMPERJ foi estruturado a partir de seis empresas, que em um primeiro momento serão 100% PETROBRAS, a saber:

- Comperj Participações S.A.: Sociedade de propósito específico, que deterá as participações da PETROBRAS nas sociedades produtoras do COMPERJ;
- Comperj Petroquímicos Básicos S.A.: Sociedade produtora de Petroquímicos Básicos;
- Comperj PET S.A.: Sociedade produtora de PTA /PET;
- Comperj Estirênicos S.A.: Sociedade produtora de Estireno;
- Comperj MEG S.A.: Sociedade produtora de Etilenoglicol e Óxido de Eteno;
- Comperj Poliolefinas S.A.: Sociedade produtora de Poliolefinas (PP/PE).

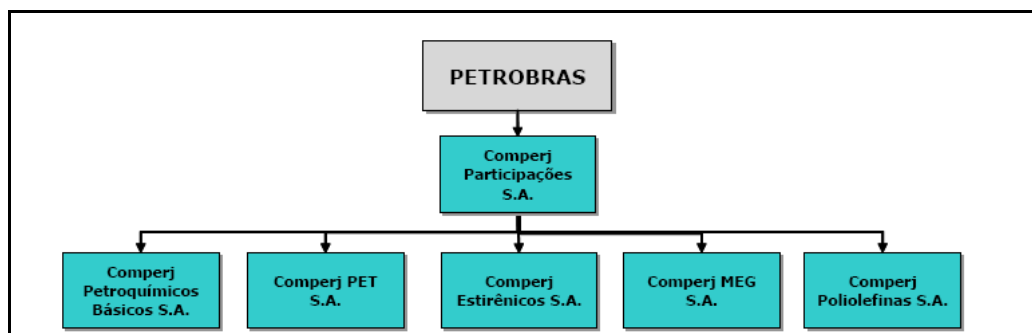


Figura 5.9 - Empresas que constituem o COMPERJ.

Fonte: PETROBRAS (2009).

Esse modelo tem a finalidade de capturar as sinergias decorrentes da localização de várias companhias em um mesmo local de produção. Os bens, obrigações e direitos relativos ao COMPERJ serão oportunamente transferidos pela PETROBRAS para essas sociedades. Com a constituição dessas empresas, a PETROBRAS inicia a fase de preparação do projeto para a entrada de potenciais sócios (PETROBRAS, 2009).

5.6 – FCC Petroquímico

Para a produção de eteno e propeno, será utilizada uma tecnologia nova, desenvolvida pelo CENPES: o FCC Petroquímico. Na UPB, a produção de eteno e propeno acontecerá em duas unidades: o FCC Petroquímico e a Pirólise. Enquanto a Pirólise transforma derivados leves do petróleo em eteno e propeno, o FCC Petroquímico obtém esses mesmos produtos a partir de frações mais pesadas. As unidades atuais de FCC costumam produzir gasolina, diesel, GLP e propeno (PETROBRAS, 2008a). A Figura 5.10 mostra um esquema básico da unidade de FCC Petroquímico do COMPERJ, descrevendo suas correntes de entrada e saída e as condições operacionais do mesmo.

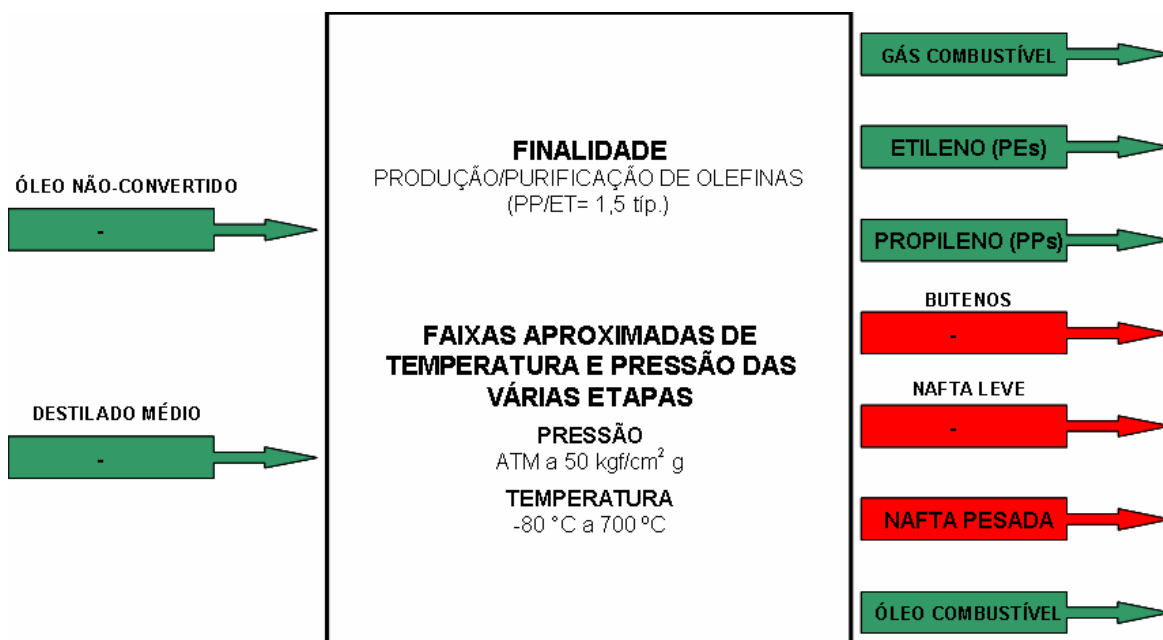


Figura 5.10 – Esquema da Unidade de FCC Petroquímico do COMPERJ.
 Fonte: PETROBRAS (2008b).

A novidade desenvolvida pelo Centro de Pesquisas da PETROBRAS para o FCC está no conversor, um conjunto de equipamentos que, operando em altas temperaturas com catalisadores, transforma produtos do petróleo de baixo valor em derivados nobres (PETROBRAS, 2007). A Figura 5.11 mostra o esquema de um FCC Petroquímico. O conversor tem dois reatores risers para que seja possível trabalhar com um tempo de residência adequado. Os reatores são interconectados a um grande regenerador, responsável pela queima do coque e principalmente pela geração de calor requerida pelos dois reatores. Seria possível trabalhar com apenas um reator para uma capacidade de produção menor.

O conversor, sistema interno do FCC Petroquímico, recebe e prepara frações de petróleo para a produção de eteno e propeno. Após os processos de Destilação Atmosférica e a Vácuo, no qual são obtidas diversas frações do petróleo, entre elas os chamados destilados médios, estes após ser hidrogenados são enviados ao FCC Petroquímico. No conversor, as frações são injetadas no riser, um reator em forma de tubo vertical com cerca de 1,5 metro de diâmetro por 40 metros de altura. Quando chega ao riser, a carga encontra o catalisador, que além de promover as reações de craqueamento, traz o calor necessário tanto para vaporizar a carga como para suprir as reações (PETROBRAS, 2007).

No final do riser as reações de craqueamento foram completadas e a mistura está mais fria. Os produtos, hidrocarbonetos (em estado gasoso), entre os quais o eteno e o propeno, são separados do catalisador (sólido) por centrifugação em equipamentos chamados ciclones. Os vapores saem pelo topo dos ciclones e são direcionados para seções de fracionamento e purificação do FCC Petroquímico (PETROBRAS, 2007).

O catalisador desce dos ciclones para um equipamento chamado retificador, em que alguns produtos ainda presos à sua superfície são separados com o uso de vapor d'água e enviados para fracionamento. O catalisador vindo do retificador está com o subproduto coque, que reduz sua atividade. Este catalisador já utilizado vai para o regenerador, no qual acontece a combustão do coque com a injeção de ar. O coque é transformado em gás de combustão, tem sua energia térmica aproveitada e depois é descarregado limpo. Livre de coque, o catalisador é enviado novamente ao riser para ser reutilizado (PETROBRAS, 2007).

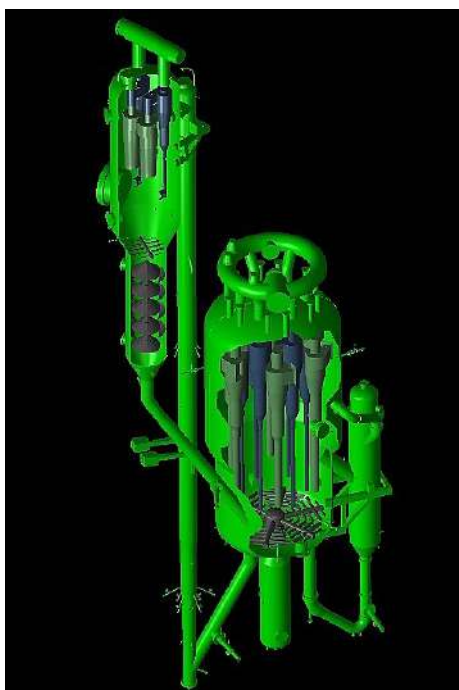


Figura 5.11 - Unidade de FCC Petroquímico.
 Fonte: PINHO (2008).

Na Tabela 5.1 estão presentes as tecnologias de FCC Petroquímico disponíveis atualmente no mercado, diferenciando-as por foco em propeno e eteno. As tecnologias disponíveis hoje em escala industrial são focadas em propeno.

Tabela 5.1 - Tecnologias de FCC Petroquímico.

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

Fonte: PINHO (2008).

As unidades convencionais de FCC operam com temperaturas de reação entre 520 e 550°C. O aumento da temperatura no riser leva a um aumento significativo no rendimento de coque, de gás combustível, GLP, e principalmente, gasolina. Já as condições operacionais do FCC Petroquímico são mais severas que as de um FCC

convencional, variando de 560-660°C conforme o produto desejado (eteno ou propeno). A partir de 550°C, aumenta-se a produção de GLP devido ao craqueamento da gasolina formada. Em aproximadamente 600°C, inicia-se o craqueamento do GLP formado e com isso, o aumento exponencial da produção de eteno. Portanto, a maximização de propeno exige temperaturas de reação entre 560 e 590°C, enquanto a maximização de eteno exige temperaturas de reação ainda mais elevadas, acima de 600°C (PINHO et al., 2005).

Na Tabela 5.2 observa-se que no processo tradicional, o rendimento de gás combustível situa-se em torno de 2 a 5% em peso, enquanto no FCC Petroquímico pode ultrapassar 30% em peso. Em condições normais de operação, o rendimento de eteno é de aproximadamente 0,8%, enquanto em um FCC Petroquímico voltado para eteno este valor pode ser 20 vezes maior, já que a partir de 600°C o rendimento de eteno ascende exponencialmente (PINHO et al., 2005).

Tabela 5.2 - Comparação entre os rendimentos de cada tipo de FCC Petroquímico.

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

Fonte: PINHO et al. (2005).

A alta demanda térmica do riser, a alta endotermia das reações neste tipo de operação e o baixo delta coque das cargas normalmente requeridas no caso do FCC Petroquímico podem levar a um equilíbrio térmico em que torna-se necessário adicionar calor à unidade. Ainda assim, a relação catalisador/óleo será sempre muito elevada, na

faixa de 15 a 30, e o rendimento de coque pode atingir valores acima de 10% peso, equiparáveis aos de um RFCC (unidade de resíduo), conforme Tabela 5.2 (PINHO et al., 2005).

A temperatura de regeneração do FCC Petroquímico situa-se na faixa das unidades de RFCC, embora sem a necessidade do emprego de resfriadores de catalisador, pelas razões acima expostas, que indicam tratar-se de um processo altamente demandante de coque e de calor, ao contrário do RFCC que exige remoção de calor e produz grande quantidade de coque. Olefinas leves são compostos relativamente ricos em hidrogênio. Assim, torna-se necessário o emprego de cargas também ricas em hidrogênio para atingir os altíssimos níveis de rendimento de eteno e propeno compatíveis com os de um FCC Petroquímico (PINHO et al., 2005).

Desta forma, a seleção da carga apropriada torna-se fundamental, sendo necessária a utilização de correntes ricas em hidrogênio e/ou cargas parafínicas. Para um mesmo conteúdo de hidrogênio, correntes mais pesadas, geram mais olefinas leves no FCC Petroquímico. No entanto, a maioria dos crus produzidos no Brasil possui características naftênico-aromáticas, com menor conteúdo de hidrogênio, inadequadas para uso em um FCC Petroquímico. A PETROBRAS iniciou, assim, estudos para avaliar alternativas, incluindo a utilização de cargas oriundas da destilação, tais como nafta, diesel, QAV, ou correntes hidrotratadas (PINHO et al., 2005).

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

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

A operação de um FCC Petroquímico exige a utilização de quantidades de ZSM-5 muito maiores que as empregadas em um FCC convencional, cujos valores de cristal de ZSM-5 no inventário situam-se entre 1,0 e 2,5%, enquanto em um FCC Petroquímico estes valores podem ser até dez vezes maiores (PINHO et al., 2005).

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

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

Quanto à forma de utilização no FCC, o ZSM-5 pode ser usado como um ingrediente do catalisador principal, incorporado em uma única partícula. Porém, sob esta forma, a sua efetividade é reduzida a aproximadamente 50% do que se pode obter

quando se apresenta sob a forma de aditivo. O seu uso sob a forma de uma partícula separada, além da maior efetividade, possibilita uma maior flexibilidade ao refinador, que pode iniciar ou interromper a adição do aditivo em função de suas necessidades (PINHO et al., 2005).

Como já foi dito anteriormente, para o mesmo conteúdo de hidrogênio cargas com ponto de ebulição mais elevado são mais adequadas para a produção de olefinas leves. Isto ocorre porque é necessário formar primeiro uma olefina de seis a dez átomos de carbono, pois são as olefinas que reagem mais rápido na ZSM-5. As parafinas são dez a vinte vezes menos reativas que as olefinas, devido ao mecanismo de formação de carbocátions (PINHO et al., 2005).

Pode ser observado na Figura 5.12 que um composto aromático com uma longa cadeia lateral sofre desalquilação, formando uma olefina de oito átomos de carbono, que por sua vez com a ZSM-5 formaria um propeno e um penteno. Assim, para um mesmo conteúdo de hidrogênio, os gasóleos são mais reativo que o diesel, que é mais reativo que a nafta.



Figura 5.12 - Reatividade de cargas pesadas no FCC Petroquímico.
Fonte: PINHO (2005)

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

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

A Tabela 5.3 apresenta o perfil de produção do FCC convencional, do FCC Petroquímico e do *Steam Cracker*. Pela tabela se pode ver que a produção, tanto de eteno, quanto de propeno, do FCC é muito limitada, se o FCC trabalha de forma convencional. No FCC Petroquímico, para maximizar a produção de eteno se usam temperaturas de reação elevadas, entre 600 e 650 C. O aumento na temperatura de reação leva a um aumento na relação catalisador/óleo, ou seja, na quantidade de catalisador que estará circulando na unidade e nos rendimentos de olefinas leves. Observa-se que os rendimentos de olefinas leves são quase os mesmos, mas o FCC Petroquímico produz mais propeno, mais de 20%, enquanto o *Steam Cracker* produz mais eteno, 25% (PINHO, 2008).

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

Tabela 5.3 - Perfil de Produção de FCC Convencional e *Steam Cracker*.

Processo	FCC GOP	P FCC Médios	<i>Steam Cracker</i> Médios
Temperatura de Reação, °C	520 - 550	600 - 650	750 - 900
Razão Catalisador/Óleo	6 - 8	20 - 50	-
Rendimentos (%p)			
Gás Combustível	2,2	10,4	11,5
GLP	13,0	14,3	10,8
C5 + nafta	55,0	23,3	9,9
Fundos mais coque	24,0	17,5	30,1
Total	100,0	100,0	100,0
Eteno, %p.	0,8	13,2	25,1
Propeno, %p.	5,0	21,3	12,6

Fonte: PINHO (2008).

No próximo Capítulo serão apresentados os principais projetos de produção de polímeros a partir de fontes renováveis, tema que será relacionado às unidades de FCC posteriormente por meio da utilização de etanol em co-processamento com cargas convencionais nesta unidade.

Capítulo 6 – Projetos a partir de matérias-primas renováveis

6.1 – Principais projetos existentes

Devido ao grande aumento da demanda por resinas termoplásticas nos próximos anos, a indústria petroquímica segue em busca de novas fontes de matéria-prima, pois mesmo a oferta de nafta crescendo, não será o suficiente para atender totalmente a demanda. Pelas projeções do estudo “Demanda de Matérias-Primas Petroquímicas”, atualizado pela ABIQUIM no ano de 2006, esta demanda deverá atingir 10 milhões de toneladas em 2020 e mesmo com a construção de três novas refinarias, Abreu Lima, Premium I e Premium II, não será possível alcançar um equilíbrio entre a oferta e a demanda por nafta. O estudo anteriormente citado estima que o *déficit* de nafta em 2020 seja da ordem de 2,2 milhões de toneladas (BOSCO, 2008).

A solução encontrada pela indústria petroquímica é a incorporação de produtos como gás de refinaria, petróleo pesado e etanol como matérias-primas para fabricação de resinas.

A Tabela 6.1 mostra os principais projetos a partir de fontes renováveis existentes, de onde se obtém informações principalmente a respeito das empresas investidoras, do produto final que será gerado e da matéria-prima utilizada.

Tabela 6.1 - Principais projetos a partir de fontes renováveis.

Empresa	Produto	Capacidade (mil toneladas)	Operação	Local	Fonte
Braskem	PE	200	2010	Não definido	Etanol
Dow / Crystalsev	PEBDL	350	2011	Não definido	Etanol
Solvay	PVC	60	2010	Santo André (SP)	Etanol
Quattor	PP	Não definida	2013	Não definido	Glicerina

Fonte: Adaptado de BOSCO (2008).

É importante esclarecer que existem dois conceitos distintos em relação aos projetos a partir de fontes renováveis. Os chamados “Projetos verdes” são aqueles em que além da utilização de fontes renováveis há a comprovação da sustentabilidade do mesmo, ou seja, durante o processo ocorre um maior consumo de CO₂ do que é gerado. Entretanto, os “Projetos do verde” estão relacionados apenas ao uso de fontes renováveis, mas não necessariamente o processo seja sustentável. Dessa forma, não se pode afirmar que tais projetos citados na tabela sejam “Projetos verdes”, pois estes termos podem ser facilmente confundidos e o artigo do qual a informação foi obtida não explicita a sustentabilidade dos mesmos.

A Braskem e a Dow prevêem investimentos em fábricas de polietilenos a partir de fontes renováveis, e a Solvay na produção de PVC a partir de etanol. A Quattor usará a glicerina de oleaginosas para fabricar polipropileno.

A produção de resinas a partir de biomassa ainda apresenta custos elevados, porém de acordo com pesquisadores existem muitas formas de melhorar a viabilidade econômica destes projetos.

Após dois anos de pesquisas e um investimento estimado em US\$ 5 milhões, a Braskem certificou seu polietileno verde, depositando cinco patentes no Brasil e no exterior. Para testar a aceitação da resina, a Braskem passou a produzir 12 toneladas em seu Centro de Tecnologia e Inovação. O interesse demonstrado pelos clientes do mundo inteiro deu respaldo para a empresa construir duas unidades industriais – a primeira, com capacidade de 200 mil toneladas, está em fase final de definições sobre a localização, em Triunfo ou Camaçari, onde a existência de instalações de polimerização reduz o volume de investimentos e aceleram o tempo de construção (BOSCO, 2008).

A Braskem realizou uma pesquisa com esses potenciais clientes, o que demonstrou que eles estariam dispostos a pagar um prêmio de 15% a 20% para produzir artefatos plásticos que tenham uma certificação de origem verde. O argumento é que, para cada tonelada de polietileno produzida com matéria-prima que possa ser plantada, duas toneladas de CO₂ são retiradas da atmosfera (BOSCO, 2008).

O projeto teve tanto sucesso que a Braskem investirá mais R\$ 50 milhões, em parceria com a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Fapesp em novas pesquisas na área de polímeros e intermediários a partir de matérias-primas renováveis. O conjunto de resinas já possui até um *grade* de polietileno linear feito com duas matérias-primas 100% renováveis – obtida através do desenvolvimento de tecnologia com utilização do biobuteno, o outro monômero utilizado na produção de polietileno linear.

Em contrapartida, a Dow já detém tecnologia para produção de poliálcool biológico a partir de óleo de soja, e propileno glicol e epícloridrina com glicerina. Porém, com o objetivo de criar no Brasil o primeiro pólo álcoolquímico integrado do mundo, a Dow escolheu a Crystalsev, que é o segundo maior produtor de álcool do país, para um projeto com escala industrial para produção de 350 mil toneladas de polietilenos por ano, estimado em US\$ 1 bilhão (BOSCO, 2008).

A Solvay Indupa irá retomar a produção de eteno via etanol da cana-de-açúcar para produzir mais 60 mil toneladas de PVC a partir de 2010. A rota não é novidade para a empresa, que operou uma unidade a partir de álcool até 1982, quando os baixos preços do barril de petróleo desestimularam a produção via rota álcoolquímica (BOSCO, 2008).

Na busca por combustíveis cada vez mais limpos, os biocombustíveis ganham cada vez mais espaço na matriz energética brasileira. A partir de 2008 o Brasil passou a adicionar 2% de biodiesel ao diesel de petróleo (B2) e logo em seguida esse valor alcançou 3%, originando o B3. O processo de produção de biodiesel é normalmente a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animal, utilizando metanol ou etanol e um catalisador. Este processo gera como subproduto a glicerina, a cada 90m³ de biodiesel produzidos, há a formação de aproximadamente 10 m³ de glicerina. Sendo assim, a estimativa é de geração de 80 mil toneladas de glicerina por ano, o que leva a uma urgente necessidade de se desenvolver novos fins para a glicerina (GONÇALVES et al., 2008).

Assim como a utilização de etanol no segmento petroquímico é possível para a produção de eteno, a glicerina também pode atuar como uma importante matéria-prima para a indústria petroquímica. Estudos relatam que é possível realizar a hidrogenação da glicerina para a produção de propileno-glicol, inclusive indústrias como Dow e Ashland também mostram intenção de instalar plantas industriais para esta produção. A Solvay também pretende construir uma planta para produção de epícloridrina a partir de glicerina. Segundo estudos realizados por Gonçalves et al. (2008) é proposta uma nova rota tecnológica para produção de propeno a partir da hidrogenação da glicerina sobre catalisadores metálicos apropriados.

6.2 – Processos de obtenção de eteno

Como já foi mencionado anteriormente, atualmente surge a necessidade da busca por fontes renováveis de energia devido à instabilidade dos preços do petróleo e a alta dependência da importação de matérias-primas para as indústrias petroquímicas, o que gera um *déficit* na balança comercial brasileira.

Neste cenário, como alternativa ao emprego do petróleo na matriz energética e diante de uma possível escassez de matéria-prima petroquímica há um ressurgimento do etanol para a produção de álcoolquímicos. O desenvolvimento dessas rotas tecnológicas, que estava estagnado há décadas, surge novamente (SILVÉRIO et al., 2008).

O eteno é um hidrocarboneto insaturado que pode ser convertido em outros hidrocarbonetos saturados, compostos halogenados e principalmente polímeros, como polietileno, poliestireno, PVC, através de reações de adição, halogenação, hidratação e polimerização.

6.2.1 – Rotas Convencionais Petroquímicas

Atualmente, a quase totalidade da produção mundial de eteno se dá pela via petroquímica convencional, cujas matérias-primas principais são a mistura etano/propano proveniente do gás natural, que vem sendo utilizado mais recentemente, e a nafta.

Apesar de o eteno poder ser produzido a partir do etano e do propano, derivados do gás natural, a nafta tem sido a matéria-prima mais utilizada em nível mundial. Isto porque, apesar de seu processo produtivo ser mais complexo, seus custos elevados são compensados na maior parte pelos créditos obtidos com a venda dos subprodutos gerados no processo produtivo, alguns de alto valor agregado.

A produção de eteno a partir da nafta e do gás natural é baseada principalmente no craqueamento térmico das mesmas em fornos de pirólise e posterior separação em colunas de destilação em seqüência. O eteno pode também ser produzido pela sua separação dos gases de refinaria, que são hidrocarbonetos leves oriundos das unidades de Craqueamento Catalítico e Coqueamento Retardado e possuem uma concentração considerável de eteno.

A entrada em operação do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro proporcionará um aumento da disponibilidade de eteno e propeno em função da unidade de craqueamento catalítico petroquímico que está inserida no projeto da planta e da unidade de *Steam Cracker*.

No processo de craqueamento térmico, uma corrente de hidrocarbonetos (em geral etano/propano ou nafta) recupera calor do gás de combustão nos tubos da seção de convecção do forno e em seguida é misturada a vapor de água, alcançando temperaturas na faixa de 500 a 650°C, dependendo da carga. Esta mistura passa então pela seção de radiação do reator, que na realidade é um forno tubular, onde, sob um perfil controlado de temperatura, tempo de residência e pressão é aquecida até a temperatura de craqueamento, que varia entre 750 e 875°C e permanece nesta condição por períodos de 0,1 a 0,5 segundos (SILVÉRIO et al., 2008).

6.2.2 – Rota Alcoolquímica

Nas décadas de 1930 e 1940, a desidratação do etanol foi o mais importante meio de produção de eteno, cujo papel foi decisivo para o início do desenvolvimento da indústria de polímeros. Posteriormente, o steam cracking surgiu como o processo dominante na produção deste insumo em larga escala, em função do menor custo da

matéria-prima e de produção, suplantando a tecnologia via etanol (SILVÉRIO et al., 2008).

A rota alcoolquímica escolhida para a comparação com a rota convencional é o processo via desidratação catalítica do etanol em reator adiabático com leito fixo, cuja patente é pertencente à PETROBRAS. Existem outros processos que fazem a mesma reação, porém utilizam reatores com configurações diferentes, como leitos fluidizados e reatores multi-tubulares isotérmicos (SILVÉRIO et al., 2008).

De acordo com a PETROBRAS, uma das principais evoluções do processo via reator adiabático em relação ao isotérmico foi a simplificação do vaso reator. O processo isotérmico usa um feixe multi-tubular aquecido constantemente por fluido térmico, que torna este reator mais complexo em termos de construção e operação, pois há a necessidade de se manter o fluido térmico sempre aquecido. Este fluido normalmente é um óleo orgânico de alto ponto de ebulição, em torno dos 370°C, ou um sal inorgânico de baixo ponto de fusão, por volta de 550°C, o que gera limitações de temperatura no reator.

O processo de desidratação catalítica de etanol a eteno via reator adiabático de leito fixo se dá pela passagem do reagente (etanol) na fase vapor por meio de um conjunto reator, composto por uma bateria de reatores com leito de alumina dispostos em série ou em paralelo. O etanol é pré-aquecido, vaporizado em um vaso com dois revedores, um recuperador e um auxiliar com vapor de água, e superaquecido em outro trocador recuperador para finalmente ser misturado com vapor de água (SILVÉRIO et al., 2008).

6.2.3 – Comparação entre os processos de produção de eteno

Esta comparação será feita sob aspectos tecnológicos e econômicos, considerando dados qualitativos e quantitativos. A comparação dos aspectos tecnológicos visa destacar especialmente alguns aspectos de operacionalidade, consumo de energia e utilidades e qualidade do produto formado. O estudo comparativo econômico será feito de forma quantitativa por meio de dados de que consideram investimento, custos de produção e de matéria-prima.

A Tabela 6.2 faz um comparativo prévio entre o processo petroquímico de pirólise, para ambas as cargas tratadas neste trabalho, e o processo alcoolquímico de desidratação catalítica de etanol em leito fixo adiabático.

Tabela 6.2 - Comparação entre rotas alcoolquímica e petroquímica.

Aspectos	Processos		
	Desidratação de Etanol	Pirólise de Nafta	Pirólise de Etano/Propano
Princípio de operação	Desidratação do etanol por processo catalítico	Craqueamento térmico de hidrocarbonetos em presença de vapor	
Reator	Vaso com leito catalítico	Forno tubular	
Temperatura de reação	315-400°C	740-760°C	780-800°C
Materiais	Resistentes à corrosividade do etanol	Nobres, para resistir às altas temperaturas do processo	
Função do vapor	Carga térmica	Evitar coqueamento, reduzir pressão parcial de hidrocarbonetos.	
Conversão em eteno	90-98% ¹	25-33% ²	39-54% ³

¹ Dados de Petrobras (1980). Variável conforme condições de operação.
² Dados de Ullmann (2002). Variável conforme relação etano-propano na carga e condições de operação.
³ Dados de Ullmann (2002). Variável conforme severidade da reação.

Fonte: SILVÉRIO et al. (2008).

Conforme a Tabela 6.2, a rota alcoolquímica tem as vantagens de ter maior conversão em eteno e menor consumo energético em função das menores temperaturas no forno. Em função deste último fator, infere-se que a construção dos fornos de pirólise exige que os materiais de construção dos tubos sejam mais nobres e, portanto, mais caros. Apesar da menor conversão em eteno da rota petroquímica, a conversão global do processo também é elevada gerando subprodutos com valor venal atrativo, tais como propeno, butenos, butadieno e gasolina de pirólise, os quais podem ser enviados ao mercado após serem fracionados. Os dados disponíveis indicam maior custo de investimento e de manutenção periódica (para descoqueamento e verificação de refratários) no processo de pirólise (SILVÉRIO et al., 2008).

Uma análise comparativa entre os dois processos pode ser feita também do ponto de vista econômico. Na prática a rota alcoolquímica para a produção de eteno gera eteno com preço maior do que a rota tradicional petroquímica, com a nafta como matéria-prima, ou seja, a pirólise de frações do petróleo consegue produzir eteno com preços mais competitivos do que a desidratação. Cabe ressaltar que a viabilidade da planta de eteno a partir de etanol é dependente da capacidade da planta. Em capacidades pequenas a planta de eteno a partir de etanol pode ser mais viável. Ou seja, em

condições de falta de disponibilidade de eteno e da necessidade de quantidades pequenas quando comparado às unidades hoje implementadas de pirólise, a melhor opção é a unidade de eteno a partir de etanol. Logo, uma vez que os dados usados para comparação não têm precisão suficiente e estão muito próximos, dentro de uma margem de erro, não se pode fazer uma análise totalmente conclusiva neste estudo (SILVÉRIO et al., 2008).

6.3 – Processos de produção de etanol

Com os avanços tecnológicos na produção de etanol utilizando-se rotas mais econômicas que aproveitam mais a biomassa, a competitividade do álcool como matéria-prima vai aumentar, o que leva à pesquisa de fins mais nobres para o etanol.

Mediante rotas biológicas, o etanol pode ser produzido com base em qualquer biomassa que contenha quantidades significativas de amido ou açúcares. Hoje em dia, há um leve predomínio da produção com base em materiais amiláceos (53% do total), como milho, trigo e outros cereais e grãos. Para esses casos, a tecnologia de conversão geralmente começa com a separação, a limpeza e a moagem do grão. A moagem pode ser úmida, quando o grão é embebido e fracionado antes da conversão do amido a açúcar (via úmida), ou seca, quando isso é feito durante o processo de conversão (via seca). Em ambos os casos, o amido é tipicamente convertido em açúcares por meio de um processo enzimático a altas temperaturas. Os açúcares liberados são, então, fermentados por leveduras, e o vinho resultante é destilado para a purificação do etanol. Além do etanol, esses processos envolvem, geralmente, diversos co-produtos, que variam conforme a biomassa utilizada. Na Tabela 6.3, incluíram-se apenas as rotas implementadas comercialmente; as demais alternativas em desenvolvimento, como mediante a hidrólise de materiais celulósicos, serão comentadas adiante (CGEE, 2008).

Tabela 6.3 - Características das rotas de produção de etanol.

Produto	Matéria-Prima	Redução na emissão de gases de efeito estufa	Custo de Produção	Produção por hectare	Terras utilizadas
Etanol	Grãos (trigo, milho)	Moderado a baixo	Moderado	Moderado	Terras férteis
Etanol	Cana-de-açúcar	Alto	Baixo	Alto	Terras férteis

Fonte: Adaptado de CGEE (2008).

Considerando a produção com base em açúcares, como é o caso da cana e da beterraba, o processo é mais simples e envolve uma etapa a menos, já que os açúcares estão disponíveis na biomassa. Normalmente, o processo se baseia na extração dos açúcares (por meio da moagem ou da difusão), que podem seguir diretamente para a fermentação. Após a fermentação, o vinho resultante é destilado, assim como no caso da produção com base no amido. A Figura 6.1 sintetiza as rotas tecnológicas para produção de etanol, considerando as diferentes matérias-primas de interesse. Observe-se que a produção de etanol utilizando celulose ainda está em nível de laboratório e plantas-piloto, ainda sem significado real no contexto energético, com obstáculos tecnológicos e econômicos por superar (CGEE, 2008).

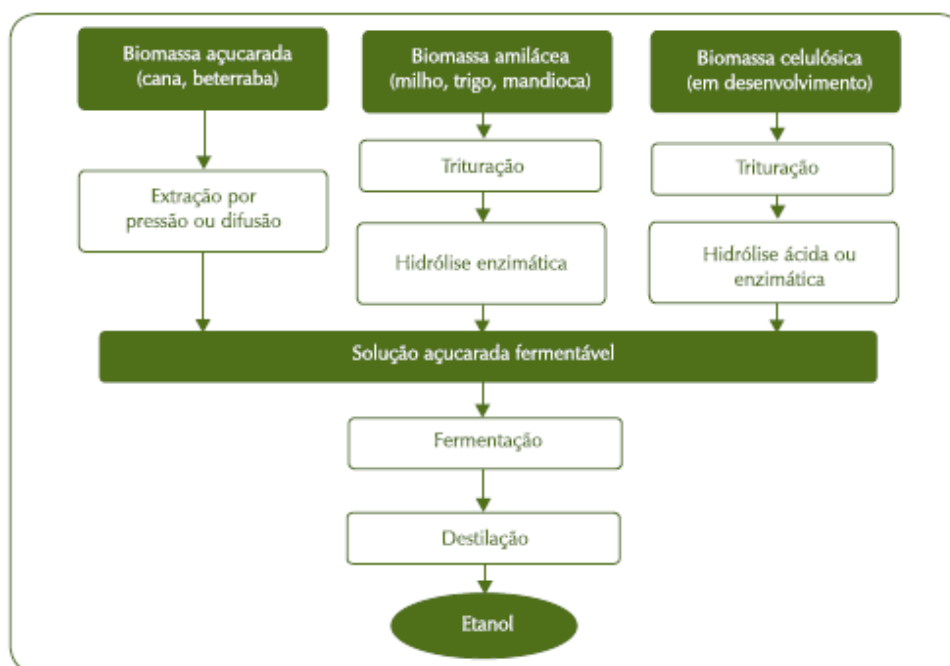


Figura 6.1 - Diagrama simplificado das rotas para produção de etanol.
Fonte: CGEE (2008).

Uma comparação entre as diferentes rotas para a produção de etanol é apresentada na Figura 6.2, que evidencia como podem ser diferentes os índices de produtividade por unidade de área cultivada. Os resultados do gráfico correspondem a lavouras em condições de boa produtividade, que em alguns casos podem implicar elevado uso de insumos, tendo sido tomados da literatura e modificados para o caso da cana e do sorgo, em função das análises apresentadas adiante neste trabalho. As tecnologias industriais implícitas no gráfico, para conversão de açúcares e amido em

etanol, podem ser consideradas maduras e disponíveis, exceto as referentes à hidrólise de materiais lignocelulósicos, ora em desenvolvimento, adotadas para a obtenção de etanol da parte celulósica da cana. Para a cana, na Figura 6.2, consideraram-se uma produção de 80 toneladas de cana por hectare, uma produtividade de 85 litros de etanol por tonelada de cana processada e a utilização de 30% do bagaço disponível e metade da palha, convertida em etanol à razão de 400 litros por tonelada de biomassa celulósica seca (CGEE, 2008).

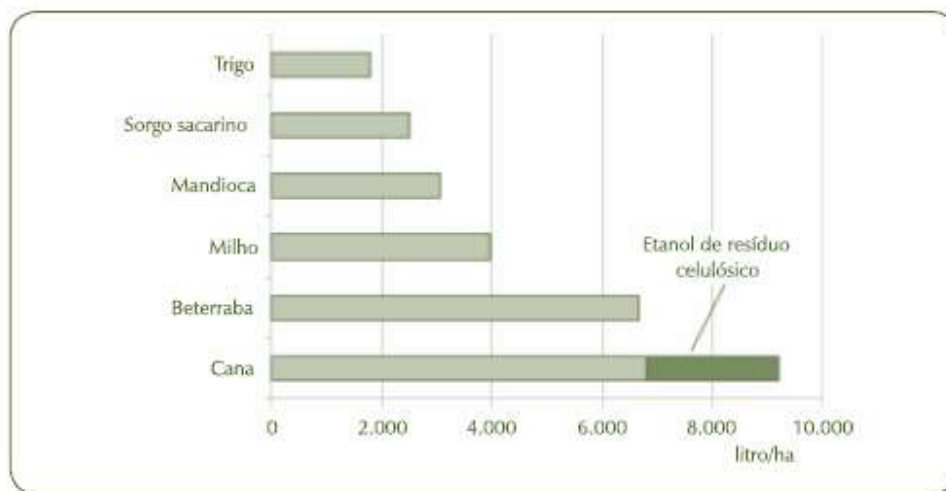


Figura 6.2 - Produtividade média de etanol por área para diferentes culturas.
Fonte: CGEE (2008).

Dos 51 bilhões de litros de etanol produzidos em 2006, a produção norte-americana, com base no milho, e a brasileira, com base na cana, representaram 70% do total, como mostrado na Figura 6.3. Por conta dessa enorme importância no contexto dos biocombustíveis, serão discutidas a seguir, com um pouco mais de detalhes, as tecnologias de produção envolvendo cada uma dessas biomassas, incluindo os aspectos agrícolas mais relevantes.

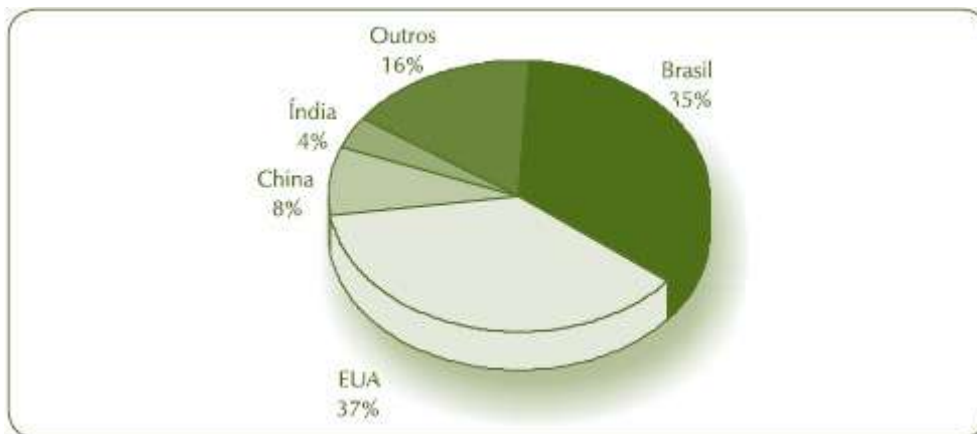


Figura 6.3 - Distribuição da produção mundial de etanol em 2006.
 Fonte: CGEE (2008).

6.3.1 - Etanol de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta que pertence ao gênero *Saccharum*, da família das gramíneas, composta de espécies de gramas altas perenes, oriundas de regiões temperadas quentes a tropicais da Ásia, especialmente da Índia. A parte aérea da planta é composta pelos colmos, nos quais se concentra a sacarose, e pelas pontas e folhas, que constituem a palha da cana, como mostrado na Figura 6.4. Todos esses componentes somados totalizam cerca de 35 toneladas de matéria seca por hectare. Um dos cultivos comerciais de maior importância em todo o mundo, a cana ocupa mais de 20 milhões de hectares, nos quais foram produzidos, aproximadamente, 1.300 milhões de toneladas em 2006/2007, com destaque para o Brasil, que, com uma área plantada de cerca de 7 milhões de hectares, respondeu por cerca de 42% do total produzido. Observe-se que o ano açucareiro, adotado internacionalmente, começa em setembro e termina em agosto do ano seguinte (CGEE, 2008).

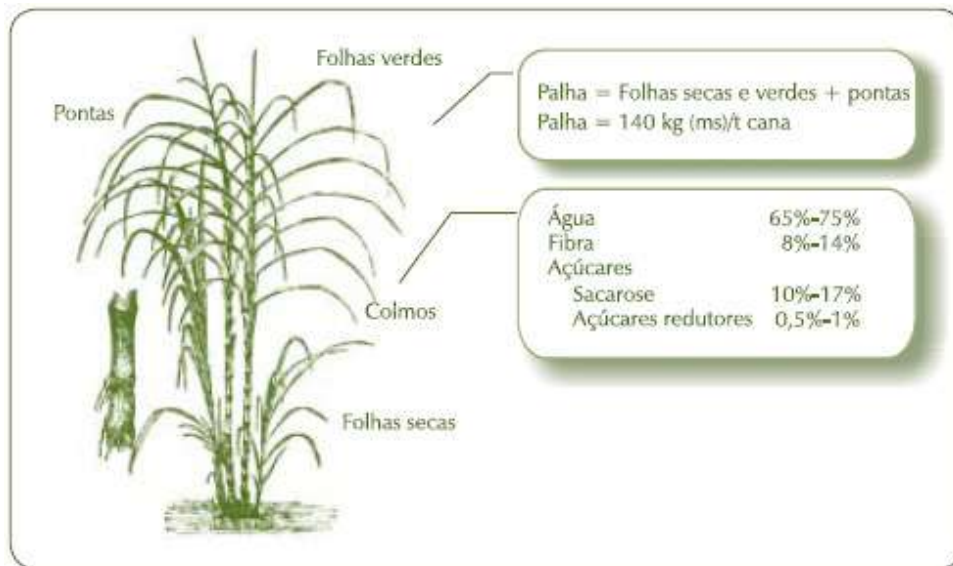


Figura 6.4 - Estrutura típica da biomassa da cana.

Fonte: CGEE (2008).

Em média, a produtividade anual, bastante influenciada pela variabilidade climática e pela região produtora, está entre 50 t/ha e 100 t/ha (peso do colmo úmido), ficando a média brasileira em torno de 70 t/ha plantado, um valor comparável às melhores regiões produtoras em outros países. Embora existam registros de produtividade de cana alcançando até 200 t/ha, na Região Centro-Sul do Brasil, onde se localiza a maior parte das usinas brasileiras, esses índices estão entre 78 t/ha e 80 t/ha, enquanto no Estado de São Paulo, principal produtor, situam-se na faixa de 80 t/ha a 85 t/ha, ambos os casos considerando ciclo de cinco cortes. A Figura 6.5 mostra as principais usinas produtoras de etanol no Brasil.



Figura 6.5 - Distribuição das 350 usinas de processamento de cana-de-açúcar no Brasil.

Fonte: CGEE (2008).

A cana não pode ser armazenada por mais do que poucos dias e, independentemente do tipo de instalação, as usinas só operam durante o período de safra, sendo as etapas iniciais do processamento para etanol basicamente as mesmas empregadas para a produção de açúcar, como mostrado na Figura 6.6. Uma vez na usina, a cana, em geral, é lavada (somente a cana inteira) e segue para o sistema de preparo e extração, que no Brasil é baseado em moendas, isto é, a extração do caldo se realiza sob pressão de rolos, montados em conjuntos com quatro a sete sucessivos ternos de moenda. No conjunto de rolos da moenda, o caldo, que contém a sacarose, é separado da fibra (bagaço), que segue para a planta de energia da usina, na qual é usada como combustível. Em algumas novas unidades implantadas no Brasil, tem sido adotada a extração por difusão, com expectativas de vantagens do ponto de vista energético. Nos difusores, a cana picada e desfibrada passa por sucessivas lavagens com água quente, cedendo por lixiviação seus açúcares, e, ao final, passa por um rolo de secagem, de onde sai o bagaço a ser utilizado nas caldeiras. Produzido na moenda ou no difusor, o caldo contendo os açúcares da cana pode, então, ser destinado à produção de açúcar ou etanol.

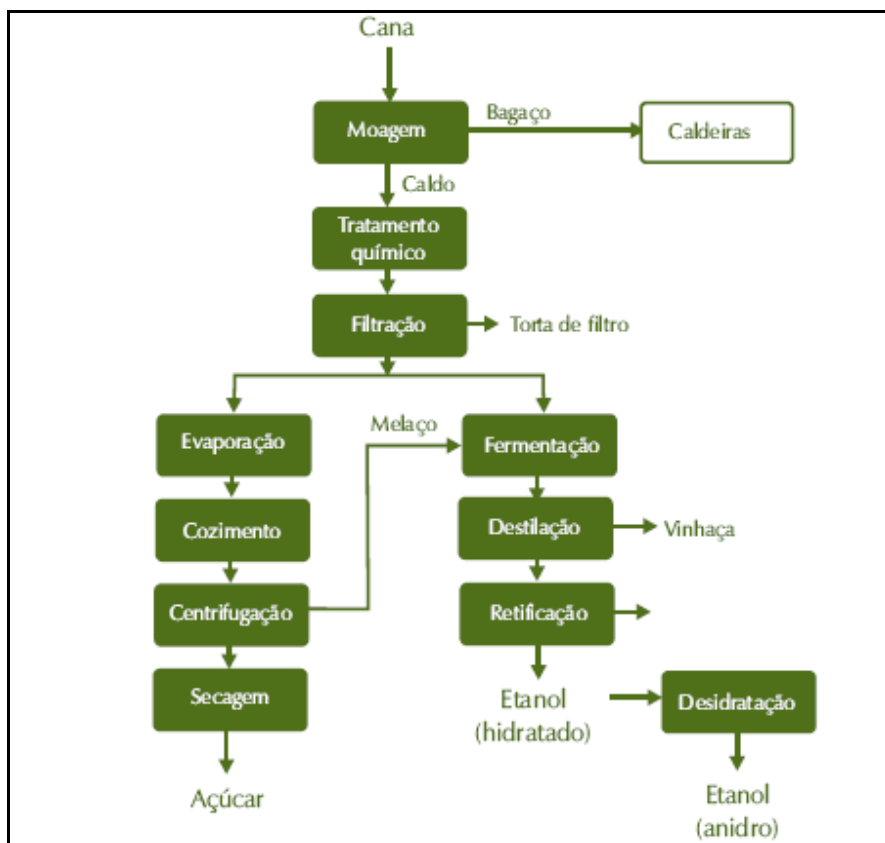


Figura 6.6 - Diagrama de fluxo da produção de açúcar e etanol de cana.
 Fonte: CGEE (2008).

Quanto aos rendimentos industriais, pode-se dizer que, em geral, uma tonelada de cana utilizada exclusivamente para a produção de açúcar dá origem a cerca de 100 kg de açúcar, além de se poder produzir mais de 20 litros de etanol por meio do melão. Mais especificamente para o contexto brasileiro, considerando os valores médios observados em cerca de 60 usinas do Estado de São Paulo (valores adaptados de CTC, 2005), obtêm-se os dados apresentados na Tabela 6.4, com as perdas referidas a uma cana média com teor de sacarose de 14%. Com base nesses valores de rendimento, no caso do uso exclusivo para a produção de etanol, com uma tonelada de cana é possível obter 86 litros de etanol hidratado, ao passo que, quando o objetivo é a produção de açúcar, além de 100 kg desse produto, ainda é possível produzir 23 litros de etanol hidratado por tonelada de cana por meio do melão. Esses últimos valores correspondem a um processo de produção de açúcar com duas massas (processos sucessivos de cristalização), no qual o mel não é esgotado, sendo enviado relativamente rico em sacarose para a produção de etanol, o que permite melhorar a qualidade do produto e reduzir o consumo de energia na produção de açúcar. Em síntese, as sinergias

e complementaridades possíveis entre a produção de açúcar e etanol ajudam na redução de custos e no incremento da eficiência dos processos agroindustriais (CGEE, 2008).

Tabela 6.4 - Perdas e rendimentos médios das usinas de cana.

Item	Perda de açúcar ou rendimento
Lavagem da cana	0,7%
Extração	3,9%
Torta de filtro	0,5%
Indeterminada	3,5%
Destilação	0,2%
Rendimento fermentativo	90,0%
Rendimento global	
Açúcar	100 kg/t cana (+ 23 litros/t cana)
Bioetanol hidratado	86 litros/t cana

Fonte: CGEE (2008).

6.3.2 - Etanol de milho

No processo úmido, apresentado na Figura 6.7, as diferentes frações do grão do milho são separadas, possibilitando a recuperação de diversos produtos, como proteínas, nutrientes, gás carbônico (CO₂, utilizado em fábricas de refrigerantes), amido e óleo de milho. Enquanto o óleo de milho é o produto mais valioso, o amido (e, por conseguinte, o etanol) é aquele produzido em maior volume, com rendimentos ao redor de 440 litros de etanol por tonelada seca de milho, como mostrado na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Rendimentos dos co-produtos na via úmida.

Produto	Rendimento
Óleo de milho	34–38 kg/t milho
Proteína 20%	306 kg/t milho
Proteína 60%	68 kg/t milho
CO ₂	308 kg/t milho
Bioetanol	440 litros/t milho

Fonte: CGEE (2008).

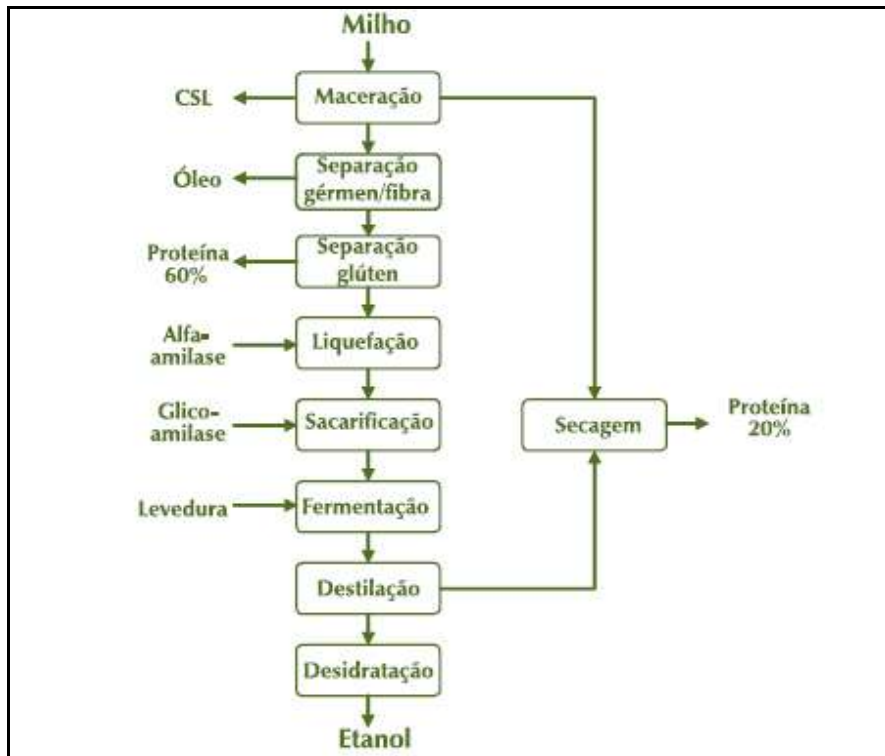


Figura 6.7 - Diagrama do processo via úmida para a produção de etanol de milho.
 Fonte: CGEE (2008).

Já no caso da via seca, o único co-produto do etanol é um suplemento protéico para alimentação animal conhecido como DDGS (*distillers dried grains with solubles*). Nesse processo, esquematizado na Figura 6.8, o grão de milho moído é adicionado de água e enzimas (alfa-amilase), a fim de promover a hidrólise do amido em cadeias menores de açúcar. Na etapa seguinte, essas cadeias são sacarificadas pela ação da glico-amilase e a solução resultante segue para a fermentação. Em algumas unidades, essas operações de liquefação/sacarificação sofrem o reciclo de uma parte da vinhaça fina (processo de *backsetting*) com o intuito de reduzir o pH e prover nutrientes para a fermentação.

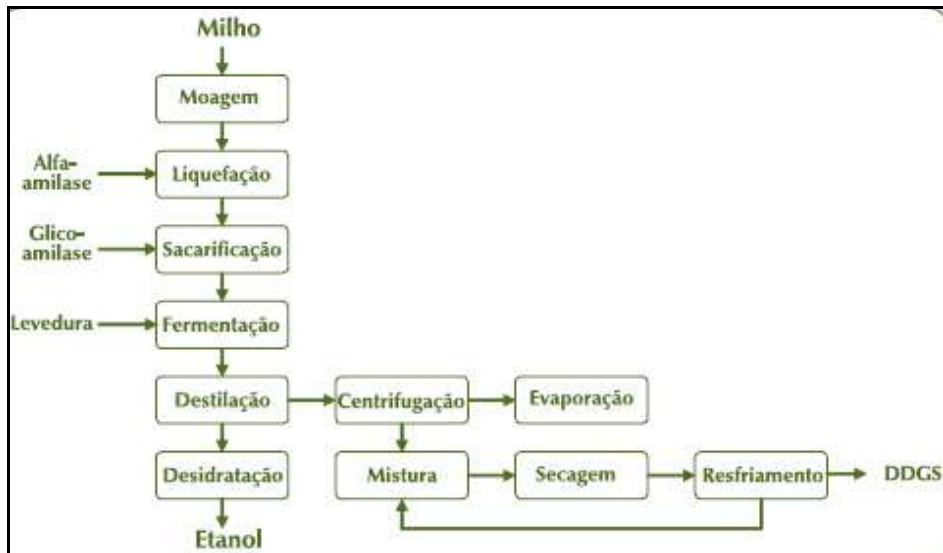


Figura 6.8 - Diagrama do processo via seca para a produção de etanol de milho.

Fonte: CGEE (2008).

Apesar de desenvolver-se rapidamente no início, o processo de liberação de açúcares reduz sua velocidade em pouco tempo, o que pode exigir tempos de residência nos reatores de 48 a 72 horas para alcançar a máxima sacarificação do amido. Para reduzir esse tempo de residência e o risco de contaminação, muitas unidades desenvolvem a sacarificação e a fermentação de modo simultâneo. Nesse caso, a conversão à glicose também é diminuída, mas, para os processos que utilizam o *backsetting*, os açúcares não convertidos ganham com o reciclo mais uma oportunidade de serem aproveitados.

Como no caso do etanol de cana, na fermentação, a glicose é transformada em etanol pela ação da levedura *Saccharomyces cerevisiae* e o vinho produzido segue para a destilação. A vinhaça produzida nessa etapa segue para um conjunto de centrífugas, no qual é separada a vinhaça fina, que pode ser recirculada no processo. A parte restante da vinhaça é normalmente concentrada em evaporadores, produzindo um xarope com cerca de 50% de umidade. Esse xarope é combinado com os sólidos retirados na centrífuga e secado até aproximadamente 10% de umidade, dando origem ao DDGS mencionado anteriormente. As demais etapas da destilação são equivalentes ao processo utilizado para o etanol de cana no Brasil, com a diferença de que, nos EUA, a desidratação com peneira molecular já é o processo mais utilizado para a produção do etanol anidro. Quanto aos rendimentos, são obtidos por tonelada seca de milho cerca de 460 litros de etanol anidro e 380 kg de DDGS (CGEE, 2008).

6.3.3 - Etanol de outras matérias-primas

Uma pesquisa promissora é o desenvolvimento da tecnologia para a obtenção de etanol a partir do bagaço da cana-de-açúcar, como mostra o esquema básico da Figura 6.9, que poderá aumentar em muito a produção deste biocombustível e incrementar a participação das fontes renováveis na matriz energética. A iniciativa surgiu da necessidade de investir em alternativas que aumentassem a produção de álcool sem expandir a área de cana plantada, o que evitaria a competição com a agricultura voltada para a produção de alimentos e não estimularia o desmatamento. Para se fabricar etanol a partir da lignocelulose, o bagaço da cana é prensado dentro de um reator e submetido à uma solução ácida que quebra a estrutura da fibra. No processo, a hemicelulose é decomposta em açúcares que ficam em um resíduo líquido. Este passa por uma etapa de fermentação, em que microrganismos usam os açúcares para produzir o etanol. Paralelamente, a lignina presente no resíduo sólido do pré-tratamento do bagaço é retirada e o material rico em celulose, recebe enzimas que quebram o composto em açúcares, que também seguem para fermentação. A etapa final é a destilação, ou seja, a recuperação e purificação do etanol (BAPTISTA et al., 2008).

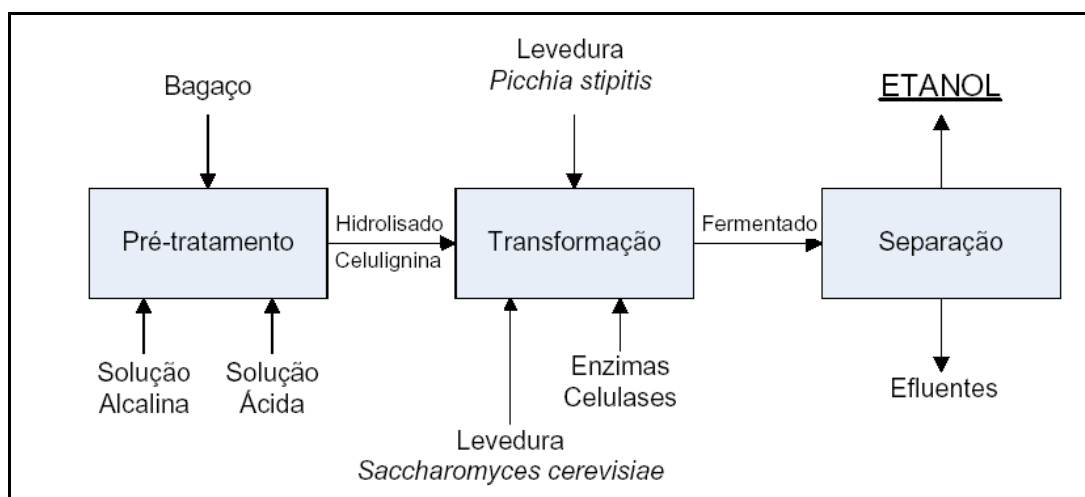


Figura 6.9 - Esquema de produção de Etanol Lignocelulósico.

Fonte: BAPTISTA et al. (2008).

A tecnologia utiliza matérias-primas que contêm lignocelulose, presente em qualquer fibra vegetal, para obter etanol. O etanol convencional é produzido a partir da fermentação do caldo de cana, e não da biomassa propriamente dita. Com o álcool de

lignocelulose, inaugura-se a segunda geração de biocombustíveis, extraídos da matéria descartada nos processos usuais de produção do etanol.

A lignocelulose é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose e a hemicelulose são polímeros constituídos de açúcares e a lignina é um composto que protege essas substâncias de microrganismos e dá resistência à fibra. O processo objetiva desorganizar essa estrutura. A grande vantagem do processo é a reciclagem de resíduos que seriam descartados para a geração de energia e o bagaço da cana é o resíduo agroindustrial com maior potencial para o incremento na produção do etanol. A tecnologia encontra-se em fase de testes em escala piloto e o equipamento foi projetado de forma que o processo todo seja integrado, desde o pré-tratamento do bagaço até a fermentação e destilação do álcool (BAPTISTA et al., 2008).

A Tabela 6.6 resume os principais resultados de estudos recentes sobre processos em desenvolvimento para produção de bioetanol por hidrólise, mas deve-se observar que as previsões de disponibilidade apresentadas na última coluna foram efetuadas, naturalmente, na época dos estudos comentados. Nessa tabela, os rendimentos se referem à produção de bioetanol por tonelada de biomassa seca. O custo dessa biomassa, apresentado na mesma tabela, informa o valor adotado para o cálculo do custo do bioetanol, sendo definido de forma exógena ao processo produtivo.

Tabela 6.6 - Comparação das estimativas de rendimentos e custos para a produção de etanol por meio da hidrólise.

Referência	Processo	Rendimento (litro/t)	Custo da biomassa	Custo do etanol	Disponibilidade
Hamelinck et al. (2005)	SSF com pré-tratamento com ácido diluído	~300	3 €/GJ	0,98 €/litro	Curto prazo
	SSCF com pré-tratamento com explosão de vapor	~340	2,5 €/GJ	0,58 €/litro	Médio prazo
	CBP com termoidrólise	~400	2 €/GJ	0,39 €/litro	Longo prazo
Aden et al. (2002)	SSCF com pré-tratamento com ácido diluído	374	33 US\$/t	0,28 US\$/litro (mínimo preço)	Curto prazo
Wooley et al. (1999)	SSCF com pré-tratamento com ácido diluído	283	44 US\$/t	0,38 US\$/litro	Curto prazo
	Idem	413	28 US\$/t	0,20 US\$/litro	Longo prazo

Fonte: CGEE (2008).

Onde:

SSF – *Simultaneous saccharification and fermentation* – processo que permite fermentação simultânea à sacarificação

SSCF – *Simultaneous saccharification and co-fermentation* – processo que permite a co-fermentação simultânea à sacarificação

CBP – *Consolidated bioprocessing* – processo em que a produção de enzimas, sacarificação, fermentação de hexoses e fermentação de pentoses ocorrem em uma única etapa

Como comentado anteriormente, qualquer matéria-prima com suficiente teor de açúcar ou amido pode ser convertida em etanol. Nesse sentido, em alguns países utilizam-se cultivos como mandioca, trigo e beterraba açucareira, assim como são freqüentemente mencionadas as possibilidades do sorgo sacarino. Essas alternativas serão comentadas a seguir.

A mandioca (*Manihot esculenta*) é uma planta originária do Brasil e bastante cultivada em regiões tropicais da África e da Ásia. Como principais vantagens, apresenta um elevado conteúdo de amido de suas raízes, entre 20% e 30%, associado à rusticidade dos cultivos, à baixa exigência edafoclimática e à possibilidade de produzir ao longo de quase todo o ano. Essas características motivaram tentativas concretas para o uso de mandioca durante a primeira fase do Proálcool, o programa brasileiro de etanol, nos anos 1970. Entretanto, tais projetos não tiveram êxito, principalmente por causa do preço elevado do etanol de mandioca frente ao etanol de cana-de-açúcar e das discontinuidades no fornecimento regular de raízes para a indústria. Nos últimos anos, principalmente em países asiáticos, a mandioca tem sido proposta para produção de etanol combustível e tem sido efetivamente empregada em destilarias na Tailândia (CGEE, 2008).

O trigo (*Triticum spp.*), outro cultivo fornecedor de amido, tem sido empregado, nos últimos anos, para a produção de etanol em alguns países europeus, como Inglaterra e Alemanha, mediante um processo industrial bastante similar ao utilizado para o milho. Nesse caso, a produtividade agrícola e a produtividade industrial típicas são, respectivamente, 7,5 toneladas por hectare e 240 litros de etanol por tonelada de grãos processado, resultando numa produção de 1.800 litros por hectare cultivado. Também

como o milho, são produzidos cerca de 320 kg de co-produtos com valor para a alimentação animal por tonelada de trigo processado. Bastante parecidas com o trigo, as culturas da cevada e do centeio também têm sido adotadas, em pequena escala, para a produção de etanol combustível em países da Europa (CGEE, 2008).

Entre os cultivos que produzem diretamente açúcar, além da cana, a beterraba açucareira (*Beta vulgaris*) tem sido utilizada para a fabricação de etanol, utilizando o mel residual (melaço) sempre disponível na produção industrial de sacarose. Essa hortaliça tem uma raiz tuberosa, na qual acumula quantidades elevadas de açúcar, apresentando produtividade entre 50 e 100 toneladas por hectare e teores de sacarose da ordem de 18%, podendo alcançar índices de produtividade agroindustriais bastante elevados, da ordem de 7.500 litros de etanol por hectare cultivado, similares à cana. O processamento industrial da beterraba se inicia com sua limpeza e fracionamento em fatias finas, que seguem para um difusor, no qual são, sucessivamente, lavadas em água quente, cedendo seu açúcar. O líquido resultante dessa operação contém aproximadamente 16% de sólidos solúveis extraídos da beterraba, sendo então processado de forma análoga ao caldo de cana, para açúcar ou para etanol. Com uma tonelada de tubérculos, são produzidos 86 litros de etanol e 51 kg de uma torta fibrosa que pode ser utilizada para alimentação animal. Observe-se que, apesar de apresentar elevada produtividade, a beterraba depende de energia externa (eletricidade e combustível) para seu processamento (CGEE, 2008).

6.4 – Produtividade, emissões e balanços energéticos

De acordo com Macedo et al. (2008) *apud* CGEE (2008), na última avaliação publicada, foram analisados os balanços de energia e emissões de gases de efeito estufa para a situação atual e para um cenário para 2020, considerando uma abordagem “do plantio da cana ao portão da usina”. Com base nas médias dos principais parâmetros agrícolas e industriais de 44 usinas na Região Centro-Sul do Brasil, esse estudo indica que, atualmente, para cada unidade de energia fóssil utilizada na produção do etanol de cana, mais de nove unidades de energia renovável são produzidas, na forma de etanol e excedentes de energia elétrica e bagaço, como apresentado na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 - Balanço de energia na produção de etanol de cana (MJ/tc).

Componente do balanço energético	2005/2006	Cenário 2020
Produção e transporte de cana	210,2	238,0
Produção do bioetanol	23,6	24,0
<i>Input fóssil (total)</i>	233,8	262,0
Bioetanol	1.926,0	2.060,0
Excedente de bagaço	176,0	0,0
Excedente de eletricidade	82,8	972,0
<i>Output renovável (total)</i>	2.185,0	3.032,0
Produção/consumo energético		
Bioetanol + bagaço	9,0	7,9
Bioetanol + bagaço + eletricidade	9,3	11,6

Fonte: CGEE (2008).

Mesmo considerando a maior mecanização e o uso de tecnologias agrícolas que devem ampliar a demanda energética em 12% nesse período de 15 anos, o incremento da produção de etanol por tonelada de cana processada e, principalmente, a significativa ampliação da produção de energia elétrica deverão permitir que a agroindústria da cana-de-açúcar se mantenha como a mais eficiente forma de produzir biocombustíveis e, em proporções crescentes, bioeletricidade, com expectativas de que a relação de energia (produção/ consumo energético) alcance níveis superiores a 11.

Em termos de emissões de gases de efeito estufa, atualmente a produção do etanol anidro de cana-de-açúcar envolve uma emissão de quase 440 kg CO₂eq/m³ de etanol, com perspectivas de alguma redução nos próximos anos, como mostrado na Tabela 6.8.

Tabela 6.8 - Emissões na produção do etanol de cana (kg CO₂eq/m³).

	2005/2006		Cenário 2020	
	Hidratado	Anidro	Hidratado	Anidro
Bioetanol				
Emissão total	417	436	330	345
Combustíveis fósseis	201	210	210	219
Queimadas	80	84	0	0
Solo	136	143	120	126

Fonte: CGEE (2008).

Considerando as outras opções de biomassa para a produção de etanol, a situação não é muito diferente, pelo menos para os casos da beterraba, do trigo e da mandioca, como apresentado na Tabela 6.9, na qual os valores da relação de energia e das emissões evitadas são muito modestos. Recorde-se a importância desses parâmetros: a relação de energia representa a energia renovável produzida na cadeia produtiva do

biocombustível, dividida pela quantidade de energia não-renovável requerida para sua produção, e as emissões evitadas nessa tabela correspondem à redução percentual das emissões com relação às emissões do ciclo de vida da gasolina, indicando, respectivamente, a consistência energética e ambiental de cada rota tecnológica para a produção de etanol.

Tabela 6.9 - Comparação das diferentes matérias-primas para a produção de etanol.

Matéria-prima	Relação de energia	Emissões evitadas
Cana	9,3	89%
Milho	0,6 – 2,0	-30% a 38%
Trigo	0,97 – 1,11	19% a 47%
Beterraba	1,2 – 1,8	35% a 56%
Mandioca	1,6 – 1,7	63%
Resíduos lignocelulósicos*	8,3 – 8,4	66% a 73%

Fonte: CGEE (2008). (*Estimativa teórica, processo em desenvolvimento.)

Devido a esses resultados, além da cana, que já demonstrou suas vantagens energéticas e ambientais como fonte de etanol, para o médio-longo prazo, a esperança está efetivamente depositada também na produção de etanol com base em materiais lignocelulósicos, tendo em vista tanto os critérios ambientais quanto o potencial de produção. Contudo, não se trata de uma tecnologia comercial e muitos esforços de pesquisa e demonstração ainda são necessários para que essa possibilidade venha a ser uma opção realmente viável no futuro.

Desse modo, a redução das emissões de gases de efeito estufa possivelmente é um dos efeitos positivos mais importantes associados ao etanol de cana-de-açúcar. Conforme a Comunicação Brasileira para a Convenção-Quadro das Nações Unidas para Mudança do Clima, com valores para 1994, a utilização da energia da cana reduziu em 13% as emissões de carbono de todo o setor energético. Como uma referência para cálculos em situações parecidas, para cada 100 milhões de toneladas de cana destinadas a fins energéticos, poderia ser evitada a emissão de 12,6 milhões de toneladas de CO₂ equivalente, considerando etanol, bagaço e o excedente adicional de energia elétrica fornecida à rede (CGEE, 2008).

No próximo Capítulo será mostrado como as fontes renováveis podem ser integradas a uma das unidades presente no esquema de refino, a unidade de Craqueamento Catalítico Fluido, que apresenta flexibilidade para maximizar a produção de eteno.

Capítulo 7 – Inserção de etanol na unidade de FCC Petroquímico

7.1 – Motivação

Preocupações a respeito de fontes fósseis e suas conseqüências ambientais levam à busca por matérias-primas renováveis que possam ser utilizadas na produção de olefinas leves e de outros produtos, pois como já foi mencionado anteriormente, a demanda por estes produtos vêm crescendo ao longo dos anos. Nesse sentido, todo o conhecimento acumulado pela indústria do petróleo ao longo dos anos pode ser usado para adaptar processos existentes à inserção de fontes não convencionais.

Algumas das tecnologias presentes nas refinarias são bastante flexíveis, como a unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC), que vem sendo utilizada há décadas principalmente para a produção de gasolina de alta octanagem. Esta flexibilidade apresentada pelo FCC pode ser aproveitada para o processamento de matérias-primas renováveis, como o etanol e óleos vegetais. Experimentos realizados em unidades piloto de FCC mostram o potencial dessas fontes alternativas (PINHO et al., 2008b).

A produção de eteno, que é um importante monômero para a indústria petroquímica, é convencionalmente realizada através da pirólise de nafta ou de outras fontes fósseis. Porém, aproximadamente 30% da nafta utilizada nos pólos petroquímicos convencionais provêm de importação, e seu preço tem se mostrado tão instável quanto os preços do petróleo (PINHO et al., 2008b).

Na Tabela 7.1 observa-se uma comparação entre os preços do petróleo e seus derivados, de onde se pode concluir que o eteno e seus derivados são produtos de maior valor agregado, e portanto sua produção é de interesse para a economia nacional.

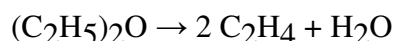
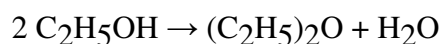
Tabela 7.1 - Preços internacionais do petróleo e seus derivados.

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

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

Fonte: MAINENTI (2006) *apud* SANTOS (2008).

Nesse cenário, uma alternativa para a produção de eteno é a utilização de etanol, pois através da reação de desidratação é possível realizar a transformação de etanol a eteno. O mecanismo de desidratação de etanol a eteno está descrito abaixo:



Muitas unidades comerciais de desidratação de etanol foram construídas nas décadas de 60, 70 e 80 na Ásia e na América do Sul, inclusive no Brasil, e estão baseadas na passagem de vapores de etanol sobre catalisadores sólidos em reatores de leito fixo ou fluidizado. Porém devido aos elevados e instáveis preços do etanol, essas unidades dedicadas foram gradativamente sendo desativadas (PINHO et al., 2007).

Os fatos supracitados motivaram então um estudo realizado por PINHO et al. (2008a) acerca da desidratação de etanol em unidades de FCC com o objetivo de produzir eteno, utilizando correntes puras de etanol ou em co-processamento com cargas convencionais e catalisadores comerciais de FCC. Este estudo gerou uma patente registrada em Julho de 2008 com o título “*Process for converting ethanol and hydrocarbons in a fluidized catalytic cracking unit*”.

7.2 – Realização de testes experimentais

O estudo realizado foi desenvolvido a partir de dois sistemas catalíticos comerciais, sendo o primeiro constituído de uma mistura de catalisador de equilíbrio com zeólita Y e um aditivo à base de ZSM-5, enquanto o segundo sistema de um catalisador comercial de equilíbrio de zeólita Y, proveniente de uma refinaria da PETROBRAS (PINHO et al., 2008a).

O primeiro experimento consistiu na desidratação de etanol hidratado puro, que foi conduzida em uma unidade-piloto de FCC do tipo DCR (*Davison Circulating Unit*). No primeiro conjunto de experimentos, a desidratação foi realizada utilizando a mistura de catalisador de equilíbrio e aditivo ZSM-5 sobre temperaturas de reação que variaram entre 380°C e 620°C. As condições operacionais usadas nesta etapa foram vazão de carga de 350g/h, pressão de 240 kPa e tempo de residência no reator riser de aproximadamente 1,2 segundos (PINHO et al., 2008a).

A Tabela 7.1 mostra os produtos resultantes deste primeiro grupo de experimentos. Nota-se que as conversões em eteno foram tão elevadas quanto às alcançadas em unidades dedicadas para desidratação de etanol, em torno de 95%, produzindo assim entre 52% e 58% de eteno (%peso em relação à carga) e aproximadamente 39% de água. Além disso, observa-se que os maiores rendimentos em eteno e as maiores conversões são obtidos em temperaturas entre 400 °C e 580 °C e que a formação de coque é baixa, entre 0,3% e 0,9%p (PINHO et al. 2008b).

Tabela 7.2 - Produtos a partir da desidratação de etanol puro.

Temperatura de Reação	380 °C	400 °C	580 °C	600 °C	619 °C
Eteno, %p.	53.9	57.8	57.1	55.5	52.2
Etano, %p.	0.43	0.22	0.45	0.54	0.79
GLP, %p.	3.6	1.1	2.0	2.9	3.5
Gasolina, %p.	2.99	1.01	1.17	0.98	0.94
Água, %p.	38.6	39.7	38.8	39.7	41.3
Coque, %p.	0.32	0.17	0.38	0.23	0.92
Conversão de Etanol a Eteno, %p.	93.3	99.9	98.7	96.0	90.3

Fonte: Adaptado de PINHO et al. (2008b).

No segundo grupo de experimentos, ocorreu o co-processamento de etanol (20%p.) e gasóleo de vácuo na unidade-piloto de FCC, utilizando catalisador comercial com zeólita Y. As condições operacionais usadas neste conjunto foram temperatura de reação de 540 °C vazão de carga de 1000g/h, pressão de 274 kPa e a relação catalisador/óleo variou de 5 a 9 de acordo com o ajuste da temperatura de carga (PINHO et al., 2008a).

Na Tabela 7.3 observa-se as propriedades do gasóleo de vácuo utilizado como carga convencional para o co-processamento com etanol.

Tabela 7.3 - Características do gasóleo de vácuo.

Densidade, 20/4 °C	0,9334	
Índice de Refração, 20 °C	15,034	
Enxofre (ASTM D 5354), %p.	0,71	
Nitrogênio Total, ppm	3334	
Nitrogênio Básico, ppm	1101	
Ponto de Anilina, °C	87,2	
Carbono Ramsbottom, %p.	0,31	
Destilação Simulada (ASTM D 2887), °C	PIE	249,2
	5%p.	325,8
	10%p.	356,8
	30%p.	417
	50%p.	449
	70%p.	528,4
	90%p.	528,4
	95%p.	546,2
PFE	593,6	

Fonte: PINHO et al. (2008a).

A alimentação de etanol no reator foi testada de duas formas diferentes, a primeira foi utilizando uma mistura de 20%p. de etanol com 80%p. de gasóleo, que foi injetada no mesmo ponto do riser, enquanto que a segunda foi de forma segregada, ou seja, 20%p. de etanol foi injetado na base do riser antes do contato entre o catalisador regenerado com 80%p. do gasóleo (PINHO et al., 2008a).

Com a alimentação segregada, são criadas duas zonas de reação diferentes. A primeira é uma zona de desidratação de etanol na base do riser, e a segunda é uma seção de craqueamento, onde o gasóleo é craqueado.

Na Tabela 7.4 há uma comparação entre os rendimentos gerados a partir de três testes realizados nas mesmas condições operacionais (temperatura de carga de 120 °C, relação catalisador-óleo cerca de 9 e temperatura de reação de 540°C): gasóleo de vácuo puro (utilizado como referência de uma unidade convencional de FCC), alimentação de mistura de etanol com gasóleo e alimentação segregada de etanol e gasóleo.

Tabela 7.4 - Rendimentos da Unidade-Piloto de FCC.

Produtos	Referência Gasóleo Puro	Mistura 20% Etanol	Segregado 20% Etanol
Eteno, %p.	1,3	4,2	11,1
Etano, %p.	1,0	5,4	2,3
Eteno no Gás Combustível, %p./%p.	29,5	36,2	74,0
Água, %p.	-	6,3	6,8
Gás Combustível, %p.	4,4	11,6	15,0
GLP,%p.	15,9	14,6	12,8
Gasolina, %p.	44,0	35,5	34,3
Coque, %p.	7,8	7,6	5,7
Conversão de Etanol em Eteno, %p.	-	26,2	84,0

Fonte: PINHO et al. (2008b).

A partir das informações presentes na Tabela 7.4 conclui-se que o rendimento de eteno depende da maneira como o etanol é alimentado na unidade-piloto de FCC, pois a segregação de etanol favoreceu a sua produção, enquanto o etano é favorecido quando o etanol é misturado com a carga convencional no mesmo ponto do riser.

Portanto, o contato entre o etanol e o gasóleo interfere nas reações de desidratação e promove alguma doação de hidrogênio do gasóleo para os produtos da desidratação, justificando uma maior produção de etano. Finalmente, com o objetivo de maximizar a produção de eteno na unidade de FCC é recomendável que o etanol seja injetado na base do riser, antes do contato do catalisador com a carga principal.

A Figura 7.1 mostra que ocorre a criação de duas zonas de reação diferentes dentro do reator quando há a alimentação segregada, uma zona de desidratação na base no riser, onde o catalisador quente proveniente do regenerador em alta temperatura entra em contato com o etanol em elevada relação catalisador/óleo e uma segunda zona que é a de craqueamento, onde a carga de gasóleo é processada.

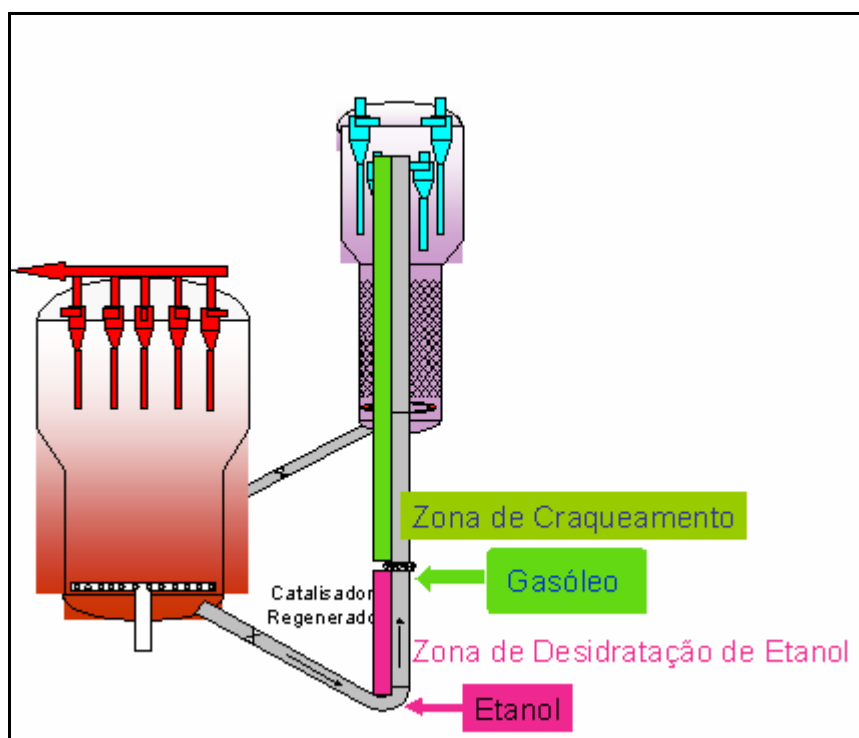


Figura 7.1 - Co-processamento de gasóleo de vácuo e etanol com alimentação segregada.

Fonte: PINHO et al. (2008b).

Utilizando cargas normais, geralmente as unidades de FCC apresentam um máximo rendimento de eteno no gás combustível em torno de 30%p, porém este valor aumenta para 74%p. quando o etanol é utilizado na forma segregada, melhorando a viabilidade econômica dos sistemas de recuperação de eteno (PINHO et al. 2008b).

De acordo com o trabalho apresentado, a inserção de etanol na unidade de FCC apresenta-se como uma alternativa vantajosa para complementação da produção de eteno a partir destas unidades, pois não são necessários investimentos adicionais na unidade de FCC e a injeção de etanol pode ser interrompida sem interferir na operação da unidade, caso os preços do etanol se tornem pouco atraentes.

O processamento de etanol é mais viável quando existe uma maior integração entre a refinaria e a indústria petroquímica, o que se traduz numa maior flexibilidade para a indústria petroquímica.

A unidade de FCC Petroquímico do COMPERJ processa correntes mais pesadas e produz predominantemente propeno, enquanto o *Steam Cracker* utiliza correntes mais leves e produz eteno em maior quantidade. A utilização de etanol no FCC Petroquímico é uma excelente alternativa que possibilita aumentar a produção de eteno nesta unidade, o que significa uma economia de 20% de energia que deixa de ser gasta no *Steam Cracker*, e ainda há a flexibilidade de utilizar um mesmo catalisador tanto para maximizar produção de eteno quanto de propeno e ocorrer uma redução de 20% na emissão de CO₂ ou carbono zero com a utilização de matéria-prima renovável (PINHO, 2008).

Sobretudo o aspecto ambiental é favorecido neste cenário, pois a utilização de etanol possibilita a produção de polímeros feitos a partir de uma matéria-prima renovável diminuindo assim as emissões de gases de efeito estufa, incentivando a produção dos polímeros verdes ou do verde, conceitos que já foram explicados anteriormente.

Capítulo 8 – Conclusões

A atual instabilidade do preço do petróleo e seus derivados, inclusive a nafta petroquímica, em conjunto com preocupações ambientais em relação à diminuição da dependência na utilização de fontes fósseis e as mudanças climáticas que vem afetando o mundo, levam à necessidade de busca por matérias-primas alternativas para a geração de produtos petroquímicos básicos.

As demandas por eteno e propeno, que são os principais produtos petroquímicos de 1ª geração, têm mostrado um crescimento acelerado nos últimos anos, enquanto que sua oferta não tem sido suficiente para suprir esta demanda. A produção nacional desses produtos é realizada basicamente a partir da pirólise da nafta ou do processo de craqueamento catalítico fluido (FCC). A pirólise processa principalmente correntes leves e foca na produção de eteno, enquanto que o FCC trabalha com correntes mais pesadas, gerando em maior quantidade propeno.

Outro ponto preocupante é que há previsão de dificuldade no fornecimento de nafta, devido tanto às características não-convencionais dos óleos processados, como o petróleo pesado do campo Marlim, que não podem ser processados em unidades convencionais, quanto ao elevado crescimento da demanda por petroquímicos básicos em nível internacional. Aliado a isso, naturalmente o preço da nafta mostra-se tão instável quanto o preço do petróleo.

Dessa forma, é de suma importância a busca por alternativas para que diminuam os impactos causados pelos fatos supracitados. Uma maior integração entre as atividades de refino e de petroquímica apresenta-se como solução promissora, pois demonstra benefícios como a oportunidade de maximizar a produção de derivados de maior valor agregado em uma estrutura competitiva de custos, otimizando o suprimento de matérias-primas.

Nas refinarias-petroquímicas, a maior inovação está na unidade de FCC, que usualmente costuma produzir gasolina, diesel e GLP e, no novo cenário, passa então a focar na produção de olefinas leves, eteno e propeno. Esta unidade é denominada FCC

Petroquímico, e será utilizada pela primeira vez no Brasil no Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ). Este empreendimento será o primeiro complexo brasileiro a englobar atividades de refinaria e petroquímica, utilizando o petróleo pesado nacional do campo Marlim, e maximizando a produção de eteno e propeno.

Além da implementação de refinarias-petroquímicas, outra solução encontrada pela indústria petroquímica para superar a falta de matérias-primas é a incorporação de produtos como gás de refinaria, petróleo pesado e etanol como fontes para produção de olefinas. Atualmente existem diversos projetos no mercado referentes à geração de produtos petroquímicos a partir de fontes renováveis. A retomada de produção de eteno a partir da rota alcoólquímica utilizando etanol como matéria-prima apresenta como vantagens em relação aos processos convencionais das rotas petroquímicas a utilização de temperaturas mais brandas, maiores rendimentos em eteno e a diminuição da emissão de gases de efeito estufa.

Com os avanços tecnológicos na produção de etanol utilizando-se rotas mais econômicas que aproveitam mais a biomassa, incluindo pesquisas relacionadas ao uso de materiais lignocelulósicos, a competitividade do álcool como matéria-prima vai aumentar, levando à pesquisa de fins mais nobres para o etanol.

Nesse sentido, todo o conhecimento acumulado pela indústria do petróleo ao longo dos anos pode ser usado para adaptar processos existentes à inserção de fontes não convencionais. Portanto, a flexibilidade apresentada pelo FCC pode ser aproveitada para o processamento de matérias-primas renováveis, como o etanol. Com a inserção de etanol na base do riser do FCC é possível que haja rendimentos de aproximadamente 95% na desidratação para gerar eteno.

Diante do exposto, conclui-se que a inserção de etanol no FCC Petroquímico do COMPERJ certamente é uma alternativa vantajosa para complementação da produção de eteno a partir destas unidades, pois não são necessários investimentos adicionais na unidade de FCC e a injeção de etanol pode ser interrompida sem interferir na operação da unidade, caso os preços do etanol se tornem pouco atraentes.

Capítulo 9 – Sugestões

Inicialmente, é de extrema importância que seja feita uma análise econômica dos principais fatores relacionados às rotas petroquímica e alcoolquímica para produção de eteno, para que possa ser concluída uma comparação efetiva entre as rotas mencionadas.

Sugere-se também a realização de acompanhamentos dos preços do etanol e da nafta para que possa ser desenvolvido um estudo de viabilidade econômica da inserção de etanol no FCC Petroquímico.

Recomenda-se aprofundar os estudos sobre a sustentabilidade dos projetos a partir de matérias-primas renováveis, pois para que um projeto seja sustentável não basta utilizar fontes renováveis, mas também ter um saldo positivo entre gasto e geração de CO₂.

Na conjuntura atual, em meio à crise econômica que implica diversas consequências para o mercado, o preço do barril de petróleo pode oscilar muito em um curto período de tempo, o que não nos permite, neste momento, confirmar as expectativas dos trabalhos usados como referência. Então, julga-se necessário o acompanhamento do preço do barril de petróleo para uma melhor análise econômica dos estudos apresentados.

Capítulo 10 – Referências Bibliográficas

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

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

ANP. **Refino e Processamento de gás natural.** Disponível em www.anp.gov.br, acessado em novembro, 2008.

BAPTISTA, C.A., OLIVEIRA, S.L., SILVA, S.C. **O desafio da integração refino-bio-refino: Uma visão do futuro.** In: Rio Oil & Gás Expo and Conference, 2008.

BOSCO, F. **Demanda cresce, e indústria desenha projetos com matérias-primas alternativas.** Petro & Química nº 304, 2008.

CALDAS, J.N. **Esquemas de Refino.** Curso ministrado na Chemtech. Setembro, 2008.

CGEE. **Bioetanol de Cana-de-Açúcar. Energia para o desenvolvimento sustentável.** Rio de Janeiro, Novembro de 2008. Disponível em www.bioetanoldecana.org, acessado em dezembro, 2008.

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

GAZZONI, D.L. (2008) **Energia – Panorama energético atual e perspectivas futuras.** Disponível em www.biodieselbr.com/energia, acessado em janeiro, 2009.

GOMES, G., DVORSAK, P., HEIL, T. **Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectivas.** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, Fevereiro, 2005. Disponível em <http://www.bndes.gov.br>, acessado em novembro, 2008.

GOMES, G.L, SZKLO, A.S., MACHADO, G. **A influência das alterações de petroquímicos sobre a integração refino-petroquímica no Brasil.** In: 4º PDPETRO, Campinas, SP. Outubro, 2007.

GONÇALVES, V.L.C, RODRIGUES, R.C., GAMBETTA, R., FADIGAS, J.C., MOTA, C.J.A. **Processo de produção de propeno a partir da glicerina: Obtenção de propeno verde.** In: 4º Congresso da Indústria Química do Mercosul – 8º Congresso Brasileiro de Petroquímica, 2008.

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

MOREIRA, C., FERNANDES, E., GOMES, G., DVORSAK, P., HEIL, T., BASTOS, V. **Potencial de Investimentos no Setor Petroquímico Brasileiro 2007-2010.** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, Junho, 2007. Disponível em <http://www.bndes.gov.br>, acessado em novembro, 2008.

MOREIRA, F.S. **A Integração Refino Petroquímica como alternativa para o atendimento do crescente Mercado de Petroquímicos.** Tese de Mestrado, ANP, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

PETROBRAS. **Muito além do combustível.** Disponível em www.pordentrotecnologia.com.br , Arquivo 2007 / Agosto, acessado em dezembro, 2008. Rio de Janeiro, 2007.

PETROBRAS. **Relatório de Impacto Ambiental COMPERJ.** Disponível em www.petrobras.com.br, acessado em dezembro, 2008. Rio de Janeiro, 2008a.

PETROBRAS. Apresentação de kick-off do projeto FEED COMPERJ. Rio de Janeiro, 2008b.

PETROBRAS. Resumo de apostilas da PETROBRAS, Anexo I: Os Processos de Refinação do Petróleo. Rio de Janeiro, 2008c.

PETROBRAS. Notícia: Petrobras constitui as empresas do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro – COMPERJ. Disponível em www.petrobras.com.br, acessado em fevereiro, 2009.

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

PINHO, A.R., CABRAL, J.A.R., LEITE, L.F. **Ethanol – A green raw material for the Petrochemical Industry**. Prep. Pap. – Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem, 2007, 52(2).

PINHO, A. R. **Novas Tecnologias e Matérias-Primas para a Produção de Insumos Petroquímicos**. In: Escola de Química/UFRJ. Rio de Janeiro, Março/2008.

PINHO, A.R., CABRAL, J.A.R., LEITE, L.F. **Etanol – Uma matéria-prima renovável para a indústria petroquímica**. Petro & Química nº 304, 2008a.

PINHO, A.R., CABRAL, J.A.R., MAESHIRO, K., MENDES, F.L. **Renewable Raw Materials for Fuels and Petrochemicals Production**. In: NPRA Annual Meeting. San Diego, CA. Março, 2008b.

SANTOS, M.C.C. **Análise de Processos Relevantes para a Obtenção de Olefinas a partir de Petróleos Pesados**. Projeto Final de Curso, ANP, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

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

SEIDL, P.R., MOREIRA, F.S., GUIMARÃES, M.J.O.C. **O Papel da inovação tecnológica na integração refino-petroquímica no Brasil**. In: 4º PDPETRO, Campinas, SP. Outubro, 2007.

SILVÉRIO, C.A.N., OLIVEIRA, C.V.R., JOÃO, R.R., HASHIZUME, T.K. **Obtenção de produtos petroquímicos a partir do etanol.** In Rio Oil & Gás Expo and Conference, 2008.