



Programa de
Recursos
Humanos



anp
Agência
Nacional do
Petróleo



PROGRAMA EQ-ANP

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



**Alternativas tecnológicas para a
maximização da produção de olefinas leves a
partir de petróleos pesados**

Fabília de Souza Moreira

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Peter Rudolf Seidl, Phd.

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

Fevereiro de 2006

Alternativas tecnológicas para a maximização da produção de olefinas leves a partir de petróleos pesados

Fabília de Souza Moreira

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

Aprovado por:

Cristiane Mendes Fontes, Química (EQ/UFRJ)

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

Guilherme Sellos de Lima, Eng. Químico (Furnas)

Orientado por:

Peter Rudolf Seidl, Phd.

Maria José Oliveira.C Guimarães, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2006

Ficha Catalográfica

Moreira, Fabrícia de Souza

Aternativas tecnológicas para maximização da produção de olefinas leves a partir de petróleos pesados/ Fabrícia de Souza Moreira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ,2006.

vi, 127 p.; il.

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

1. Petróleo. 2. Óleos Pesados. 3. Processos de Craqueamento. 4. Olefinas Leves. 5. FCC Petroquímico.

Aos meus pais e irmão

AGRADECIMENTOS

À DEUS

- agradeço acima de tudo pela saúde, pela fé e pela determinação que tive durante toda minha vida e por todas as metas e sonhos realizados.

À AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP)

- pela bolsa de estudos e oportunidade de participar do programa PRH 13 (EQ-ANP);

À ESCOLA DE QUÍMICA DA U.F.R.J.

- pelo aprendizado e convívio nesta Instituição, a qual permitiu a minha formação acadêmica;

AO PROF. PETER RUDOLF SEIDL

- pelo apoio, atenção e orientação dada para a elaboração deste projeto;

À PROF^a MARIA JOSÉ OLIVEIRAC. GUIMARÃES

- por toda ajuda, incentivo, aprendizado, orientação e acima de tudo, pela amizade e convívio durante toda minha vida acadêmica;

AO PROF. EDUARDO MACH QUEIROZ

- por toda ajuda, pelo incentivo e aprendizado em toda minha vida acadêmica;

À Sr.^a ALZIRENE RODRIGUES

- por toda ajuda, paciência e amizade durante a vigência da minha bolsa de estudos;

AOS MEUS FAMILIARES

- em especial a minha mãe, que me incentivou, me apoiou e me acolheu nos momentos mais difíceis da minha vida;

- ao meu pai que sempre me incentivou e acreditou no meu potencial;

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

ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA A MAXIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES A PARTIR DE PETRÓLEOS PESADOS

Fabírcia de Souza Moreira
Fevereiro de 2006

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

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. Diante da qualidade do petróleo nacional, pesado e pobre em derivados leves surge a necessidade de investimentos em processos de conversão de frações pesadas a fim de se maximizar a produção dessas olefinas. O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um processo de conversão de frações pesadas amplamente utilizado na Petrobras, além de ser o provedor preferencial de gasolina, é também uma fonte importante de hidrocarbonetos leves, tais como gás liquefeito de petróleo (GLP) e olefinas de alto valor agregado. A atual crescente demanda de eteno e propeno foi o principal incentivo ao estudo de alternativas ao processo de FCC convencional que permitam a maximização das olefinas leves. No presente trabalho serão comparadas as alternativas tecnológicas disponibilizadas pelos principais licenciadores no mundo (UOP, KBR, Stone&Webster) no que diz respeito às condições operacionais utilizadas e às suas potencialidades para o aumento de oferta de olefinas leves. Será abordada também a rota catalítica, que atualmente já está sendo utilizada pela Petrobras, através da utilização de um aditivo à base de zeólita ZSM-5, que é adicionado aos sistemas catalíticos das unidades de FCC da companhia.

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

TECHNOLOGICAL ALTERNATIVES FOR MAXIMIZING THE PRODUCTION OF LIGHT OLEFINS FROM HEAVY OILS

Fabírcia de Souza Moreira
February, 2006

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

Abstract

With the growth of local and world economies there is a considerable increase in the demand for polyolefins, requiring an increase in the production of basic petrochemicals, mainly ethylene and propylene. In view of the properties of petroleum produced in the country, mostly-heavy constituents and poor in lighter derivatives, it is necessary to invest in processes that convert heavy fractions in order to maximize the production of these olefins. The Fluid Catalytic Cracking (FCC) process for heavy fractions is widely used by Petrobras. Besides being the main source of gasoline it also provides light hydrocarbons, such as liquefied petroleum gas (LPG) and high added-value olefins. The present growing demand for ethylene and propylene was the main incentive for the study of alternatives to the conventional FCC process that allows maximization of light olefins. In the present work, the technological alternatives offered by the main licensors on a world scale (UOP, KBR, Stone & Webster) are compared relative to their respective operational conditions and their potential for increasing the availability of light olefins. The catalytic route that is presently used by Petrobras through the use of an additive based on a ZSM-5 Zeolite will also be included in the comparison.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVO	21
1.2 METODOLOGIA	21
CAPÍTULO 2 - O PETRÓLEO	23
2.1 APRESENTAÇÃO	23
2.2 CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO E SUAS FRAÇÕES	25
i. Classe Parafínica	25
ii. Classe Parafínica – Naftênica	25
iii. Classe Naftênica	26
iv. Classe Aromática Intermediária	26
v. Classe Aromática – Naftênica	26
vi. Aromática – Asfáltica	26
2.3 PRODUÇÃO DE PETRÓLEO	27
2.4 PETRÓLEO IMPORTADO	28
2.5 O REFINO	30
2.5.1 TIPOS DE PROCESSO	32
2.5.1.1 Processos de Separação	32
i. Destilação	33
ii. Desasfaltação a propano	34
iii. Desaromatização a furfural	34
iv. Desparafinação a MIBC	35
v. Desoleificação a MIBC	35
vi. Extração de Aromáticos	36
vii. Adsorção de n-parafinas	37
2.5.1.2 Processos de Conversão	37
i. Craqueamento Térmico	38
ii. Viscorredução	38
iii. Coqueamento Retardado	39

iv. Craqueamento Catalítico	39
v. Craqueamento Catalítico Fluido.....	39
vi. Hidrocraqueamento Catalítico.....	42
vii. Hidrocraqueamento Catalítico Brando.....	43
viii. Alquilação	43
ix. Reforma Catalítica.....	44
2.5.1.3 Processos de Tratamento	44
i. Tratamento Cáustico	45
ii. Tratamento Merox	46
iii. Tratamento Bender.....	47
iv. Tratamento DEA	48
2.5.1.4 Processos Auxiliares.....	49

CAPÍTULO 3 - O PARQUE DE REFINO BRASILEIRO **50**

3.1 O PARQUE DE REFINO NACIONAL.....	50
3.2 SITUAÇÃO ATUAL DO REFINO NO BRASIL	53
3.3 PERFIL DE PRODUÇÃO DAS REFINARIAS BRASILEIRAS	57
3.3 PERSPECTIVAS DE INVESTIMENTOS NO PARQUE DE REFINO EXISTENTE.....	61

CAPÍTULO 4 - DEMANDA DE DERIVADOS NO BRASIL **66**

4.1 EVOLUÇÃO DA DEMANDA DE DERIVADOS NO BRASIL	66
4.2 DEMANDA POR MATÉRIAS-PRIMAS PETROQUÍMICAS.....	71
4.2.1 A Indústria Petroquímica	71
4.2.2 Produção de Petroquímicos Básicos	74
4.2.2.1 Propeno.....	74
4.2.2.2 Eteno.....	74
4.2.3 O Mercado de Petroquímicos Básicos	75
4.2.4 Projeções de Oferta e Consumo de Petroquímicos Básicos.....	76
4.2.4.1 Projeção de Consumo	76
4.2.4.2 Projeção de Oferta	77
4.2.5 Necessidade de Matérias-Primas Petroquímicas	79

4.2.6 Alternativas de Suprimento.....	80
4.2.6.1 Nafta	80
4.2.6.2 Gás Natural.....	82
4.2.6.3 Gás de Refinaria	87
4.2.6.4 Condensado	88

CAPÍTULO 5 - PRINCIPAIS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS

5.1 CRAQUEAMENTO A VAPOR (STEAM CRACKER).....	91
5.1.1 Aspectos Introdutórios	91
5.1.2 Processo de Craqueamento a vapor	92
5.1.2.1 Variáveis do Processo.....	92
i. Temperatura	92
ii. Tempo de Residência.....	93
iii. Relação vapor/hidrocarboneto	93
iv. Cargas	94
v. Craqueamento de Cargas Gasosas	95
vi. Craqueamento de Cargas Líquidas	96
5.2 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO (FCC)	97
5.2.1 Aspectos Introdutórios	97
5.2.2 Descrição Sumária do Processo	99
5.2.3 Características da Carga para Craqueamento	102
5.2.4 Produtos do Craqueamento Catalítico	103
5.2.5 Características do Catalisador de Craqueamento.....	104
5.2.6 Atividade de um Catalisador.....	106
5.2.7 Conversão	107
5.2.8 Regeneração do Catalisador.....	107

CAPÍTULO 6 - FCC PETROQUÍMICO 108

6.1 APRESENTAÇÃO	108
6.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS E PERFIL DE RENDIMENTOS	108

6.2.1 A Carga	111
6.2.2 O Catalisador	111
6.2.2.1 Rota Catalítica- Utilização do ZSM-5 na Petrobrás	113
6.3 PROCESSOS DE FCC PETROQUÍMICO	116
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES	119
REFERÊNCIAS	122

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Gráfico da evolução da produção de petróleo, por localização (terra e marentre 1993 e 2003	28
Figura 2.2 – Unidade de destilação	33
Figura 2.3 – Processo de Craqueamento Catalítico Fluido	41
Figura 2.4 – Processo de Tratamento Cáustico	46
Figura 2.5 – Tratamento Merox	47
Figura 2.6 – Tratamento Bender	48
Figura 2.7 – Tratamento DEA	49
Figura 3.1 - Parque de refino nacional	52
Figura 3.2 – Evolução do grau API e acidez média dos petróleos nacionais processados nas refinarias	54
Figura 3.3 – Rendimento volumétrico (%) de derivados	60
Figura 3.4 – Investimento no Refino 2004-2010	62
Figura 3.5 – Perfil de rendimento de refino (Petróleo Marlim)	63
Figura 4.1 – Evolução na demanda derivados no Brasil	66
Figura 4.2 – Perfil da Demanda X Produção de derivados no Brasil - 2003	69
Figura 4.3 – Gráfico da perspectiva de produção de óleo e LGN, da demanda de derivados e de carga de petróleo nacional processada (mbpd)	70
Figura 5.1 – Diagrama de blocos do craqueamento catalítico fluido.	101
Figura 6.1 – Influência das condições operacionais sobre o perfil de rendimento de um Craqueamento Catalítico Fluido.	109
Figura 6.2 – Influência do teor de cristal de ZSM-5 sobre o perfil de rendimentos	112
Figura 6.3 – Craqueamento Catalítico de olefinas versus Craqueamento Térmico	113
Figura 6.4 – Catalisador Y e aditivo ZSM-5	114

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição elementar média do petróleo	30
Tabela 3.1 – Capacidade de refino das refinarias no período de 1997-2004	51
Tabela 3.2 – Produção de derivados de petróleo energético e não energético, 1995-2004	59
Tabela 3.3 – Perfis de produção (%) estimados do refino brasileiro para os anos 2010 e 2015	64
Tabela 4.1 – Elasticidades e taxas médias anuais de crescimento de petroquímicos básicos no período de 2002 - 2010	77
Tabela 4.2 – Rendimento de nafta em diversos tipos de petróleo	81
Tabela 4.3 – Reservas nacionais de gás natural	83
Tabela 4.4 – Composição do gás natural da Bacia de Campos e da Bolívia	85
Tabela 4.5 – Reservas de gás natural	86
Tabela 4.6 – Composição do gás de refinaria disponível para a ampliação da PQU	87
Tabela 4.7 – Expectativa de matéria-prima para a petroquímica (milhões t/a)	89
Tabela 5.1 – Rendimentos de craqueamento a vapor de diferentes cargas	95
Tabela 5.2 – Produtos do craqueamento a vapor da nafta	97
Tabela 5.3 – Rendimento de acordo com o tipo de catalisador	105
Tabela 6.1 – Perfil de rendimento típico do FCC Petroquímico	110
Tabela 6.2 – Principais Processos de FCC Petroquímico	111

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1 – Participação das refinarias no refino de petróleo	3
Gráfico 3.2 – Evolução do volume de petróleo refinado, segundo origem (nacional e importada) 1995-2004	57
Gráfico 3.3 - Produção de derivados de petróleo nas refinarias	58
Gráfico 4.1 – Demanda de derivados médios no Brasil	67
Gráfico 4.2 – Demanda de gasolina no Brasil	68
Gráfico 4.3 – Demanda e oferta de eteno no período de 2000-2010	78
Gráfico 4.4 – Demanda e oferta de propeno no período de 2000-2010	78
Gráfico 4.5 – Demanda de nafta no período de 2000 - 2010	79
Gráfico 6.1 – Influência típica com ZSM-5 na composição do GLP	115

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo;

API - American Petroleum Institute;

Bpd - Barris de petróleo por dia

CNP - Conselho Nacional do Petróleo;

DEA – Dietanol Amina

FCC - Craqueamento Catalítico Fluido;

GNV - Gás Natural Veicular;

HCC - Hidrocraqueamento Catalítico;

HDN – Hidrodesoxigenação;

HDM – Hidrodesmetalização;

HDS - Unidade de Hidrodessulfurização;

HDT - Unidade de Hidrotratamento;

IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás Natural;

LGN - Líquido de Gás Natural;

Mbpd – Milhões de barris de petróleo por dia

MIBC – Metil-Isobutil Cetona

OC - Óleo combustível;

OD - Óleo diesel;

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S.A.;

Pró-Álcool - Programa Nacional do Álcool;

QAV - Querosene de Aviação;

QI - Querosene iluminante;

RA – Resíduo Atmosférico;

RECAP - Refinaria de Capuava;

REDUC - Refinaria Duque de Caxias;

REFAP - Refinaria Alberto Pasqualini;

REGAP - Refinaria Gabriel Passos;

REMAN - Refinaria Isaac Sabbá;

REPAR - Refinaria Presidente Getúlio Vargas;

REPLAN - Refinaria de Paulínia;

REVAP - Refinaria Henrique Lage;

RLAM - Refinaria Landulpho Alves;

RPBC - Refinaria Presidente Bernardes;

RPDM - Refinaria de Manguinhos S.A.;

RPI - Refinaria Ipiranga S.A.;

RV - Resíduo de Vácuo;

TCC - Unidade de craqueamento térmico;

UAA - Unidade de Tratamento de Águas Ácidas;

UCR – Unidade de Coqueamento Retardado;

UDA – Unidade de Destilação Atmosférica;

UDASF – Unidade de Desasfaltação;

UDV – Unidade de Destilação a Vácuo;

UDS - Unidade de Desaromatização de Solvente;

UFCC – Unidade de Craqueamento Catalítico Fluído;

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro;

UGH - Unidade de Geração de Hidrogênio;

UHCC – Unidade de Hidrocraqueamento;

URE - Unidade de Recuperação de Enxofre;

URFCC - Unidade de Craqueamento Catalítico de Resíduos;

UT - Unidade de Tratamento com DEA ;

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

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, a ponto de aumentar consideravelmente as perspectivas de investimentos tanto nas centrais petroquímicas quanto nas tecnologias e processos utilizados pelas refinarias a fim de se maximizar a produção dessas olefinas.

Olefinas leves, tais como propeno e eteno, utilizadas para produzir uma ampla gama de produtos, entre eles o polietileno e o polipropileno, são tradicionalmente produzidas no país através do processo de pirólise ou *steam cracker* em centrais petroquímicas, tais como a Braskem, PQU, Copesul, que utilizam nafta petroquímica como matéria-prima. A nafta petroquímica, fração do petróleo obtida em Refinarias, tem uma produção correspondente em média a 5% da produção total de derivados e, na cadeia energética, concorre diretamente com a produção de gasolina. A Petrobras é a única produtora de nafta petroquímica no Brasil, atendendo parte da demanda nacional com produção própria. Devido às limitações técnicas causadas pela natureza do óleo brasileiro, muito pesado e pobre em derivados leves, há uma redução na disponibilidade de matérias-primas, mais especificamente da nafta petroquímica, criando assim um obstáculo para a expansão da produção da indústria petroquímica no Brasil.

Diante deste cenário, surge a necessidade de investimentos em fontes alternativas de matérias-primas, já que a nafta produzida atualmente no território nacional não é suficiente para atender a demanda, sendo necessário importar uma parcela considerável. Dessa forma, os empreendimentos são direcionados tanto para o gás natural, como para o desenvolvimento de tecnologias que permitem produzir petroquímicos básicos a partir de frações pesadas do petróleo.

Nos últimos dez anos, os projetos petroquímicos priorizaram o uso de gás natural como matéria-prima, sobretudo por conta dos baixos preços, em comparação à nafta. O gás

natural e suas frações podem ser utilizados como combustíveis ou como matéria-prima petroquímica. Nesse último caso, o gás seco é usado principalmente na produção de amônia e metanol e as outras frações (etano, GLP e gasolina natural) são usadas na produção de olefinas, particularmente eteno. A utilização do gás natural requer a instalação de novas centrais, uma vez que a ampliação das centrais já existentes, torna-se difícil quando considerados o investimento necessário e a logística envolvida para o transporte. A Rio Polímeros é o primeiro pólo petroquímico do Brasil a utilizar o gás natural em vez de nafta como matéria-prima essencial. Essa alternativa exige investimentos elevados no projeto e montagem da planta industrial, tornando uma alternativa economicamente não atraente.

Tendo em vista o atendimento deste mercado, a Petrobras, através do CENPES tem buscado constantemente alternativas tecnológicas que propiciem um aumento da oferta de eteno e propeno, sendo a principal delas a produção nas refinarias a partir do processo de craqueamento fluido (FCC).

Dentre os processos de conversão implantados no parque de refino da Petrobras, o FCC é o mais utilizado em suas dez refinarias. Contando atualmente com treze unidades, sendo duas de craqueamento de resíduo atmosférico puro, o FCC tem sido o principal provedor de gasolina e GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), importantes produtos na atual estrutura de mercado de derivados de petróleo. A Petrobras produz, atualmente, uma parcela significativa do propeno consumido no País, enquanto o aproveitamento do eteno depende ainda de investimentos em unidades de Processamento de Gás de Refinaria (UPGR) que separam e purificam uma corrente de etano e eteno de forma adequada ao uso petroquímico.

O propeno produzido atualmente tem sua origem principalmente em dois processos: a pirólise e o craqueamento catalítico fluido (FCC). A pirólise ou *steam cracker* é basicamente um processo térmico de craqueamento que utiliza corrente de vapor, limitado em relação à flexibilidade da matéria-prima, nafta petroquímica ou condensado, e que está condicionado principalmente à disponibilidade desta matéria-prima. A pirólise apresenta ainda uma limitação em termos da relação propeno/eteno produzida, gerando 45-70 kg de propeno para cada 100 kg de eteno.

Contudo, o mercado de propeno no Brasil, assim como no resto do mundo, é comandado pela forte demanda por polipropileno. Com o maior parque petroquímico da América Latina, o Brasil apresenta uma taxa de crescimento para esta resina de, aproximadamente 8,0% a.a. projetada até 2010. As análises de mercado indicam que, mantidas as taxas de crescimento dos derivados de propeno, o mercado brasileiro necessitará de um incremento no suprimento desta matéria-prima a partir de 2008.

Já o FCC é um processo de craqueamento catalítico, com maior flexibilidade em relação a cargas passíveis de processamento, relativamente mais pesadas, em geral gasóleos, mais baratas e com especificação muito menos rígida, quando comparadas às cargas utilizadas no *steam cracker*. Outra característica do FCC é seu perfil de produção mais voltado para propeno que para eteno, permitindo boa complementaridade com a pirólise. O perfil de produção desejado (GLP, gasolina, diesel, olefinas) pode ser ajustado, não só pela modificação de condições operacionais, como também pela alteração do sistema catalítico, que pode ser facilmente modificado ao longo da campanha do FCC. Além disso, esforços contínuos têm sido feitos para modificar o hardware deste processo, voltando-o para a maximização de olefinas leves e produtos petroquímicos.

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo central apresentar algumas das principais alternativas para maximização da produção de olefinas leves a partir de processos de conversão de frações pesadas do petróleo já existentes nas refinarias, em especial o processo de Craqueamento Catalítico Fluido, e a partir daí, apontar as modalidades desse processo que mais se adaptam a qualidade do petróleo nacional, de modo a atender as necessidades futuras do mercado petroquímico.

1.2 Metodologia

A metodologia desenvolvida para elaboração deste trabalho consta de um intenso levantamento bibliográfico nos principais bancos de pesquisas tais como: ScinFinder Scholar-CAS, Science Direct (serviço de busca que permite acesso aos periódicos editados pela Elsevier, Academic Press e Pergamon), SPE online (serviço de busca que permite acesso aos periódicos editados na área de petróleo, indexado pela Society of Petroleum Engineers), além de consultas nos bancos de dados de empresas nacionais e internacionais, como o da Agência Nacional de Petróleo (ANP), da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) e o da Universal Oil Products (UOP LLC), incluindo também obtenção de dados e informações dos principais centros de pesquisas brasileiros, em especial ao setor de tecnologia de FCC do CENPES.

Foi realizado um levantamento das principais modalidades de FCC petroquímico em artigos e trabalhos apresentados recentemente no World Petroleum Congress (2005), 6º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico (2005), 6º Seminário de Produtores de Olefinas e Aromáticos (2005), e no Rio Oil and Gas (2004).

Os artigos e periódicos obtidos com esta metodologia de busca bibliográfica, tanto por intermédio das bases de dados, como por recuperação de citações em livros, revistas e

trabalhos acadêmicos, permitiram montar um banco de consulta com aproximadamente 50 referências.

CAPÍTULO 2

O PETRÓLEO

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

2.1 Apresentação

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

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

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

Tabela 2.1. Composição elementar média do petróleo.

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

Fonte: THOMAS, 2001; SPEIGHT, 2001.

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

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

colaboradores, 2000, YARRANTON, 2002; KHADIM E SABAR, 1999; FARAH, 2002; BARKER, 1985; DANESH, 1998).

2.2 Classificação do Petróleo e suas Frações

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

i. Classe Parafínica

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

ii. Classe Parafínica – Naftênica

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

iii. Classe Naftênica

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

iv. Classe Aromática Intermediária

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

v. Classe Aromática – Naftênica

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

vii. Aromática – Asfáltica

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

2.3 Produção de Petróleo

No Brasil a produção de petróleo cresceu de 750 m³ /dia na época da criação da Petrobras em 1954, para mais de 182000 m³/dia na metade da década de 90 (THOMAS, 2001) e chegou atualmente a 242000 m³/dia (PETROBRAS, 2003). Isto devido ao grande avanço tecnológico de perfuração e produção na plataforma continental.

Em 1997, o Brasil, através da Petrobras, ingressou no seleto grupo de 16 países que produzem mais de um milhão de barris de óleo por dia. Nesse mesmo ano foi promulgada a Lei nº 9.748, que abriu as atividades da indústria petrolífera no Brasil à iniciativa privada. Desde então a Petrobras dobrou sua produção e em 2003 ultrapassou a marca de dois milhões de barris de óleo e gás natural por dia (PETROBRAS, 2003).

Desde a década de 80 que a Bacia de Campos tem muito a oferecer em termos de novas áreas produtoras de petróleo. Como por exemplo, a descoberta de petróleo nos campos gigantes de Marlim e Albacora e na década de 90 a descoberta dos também campos gigantes de Roncador e Barracuda (PETROBRAS, 2003). Na Figura 2.1, é possível perceber um grande aumento de produção, entre o período de 1993 a 2003.

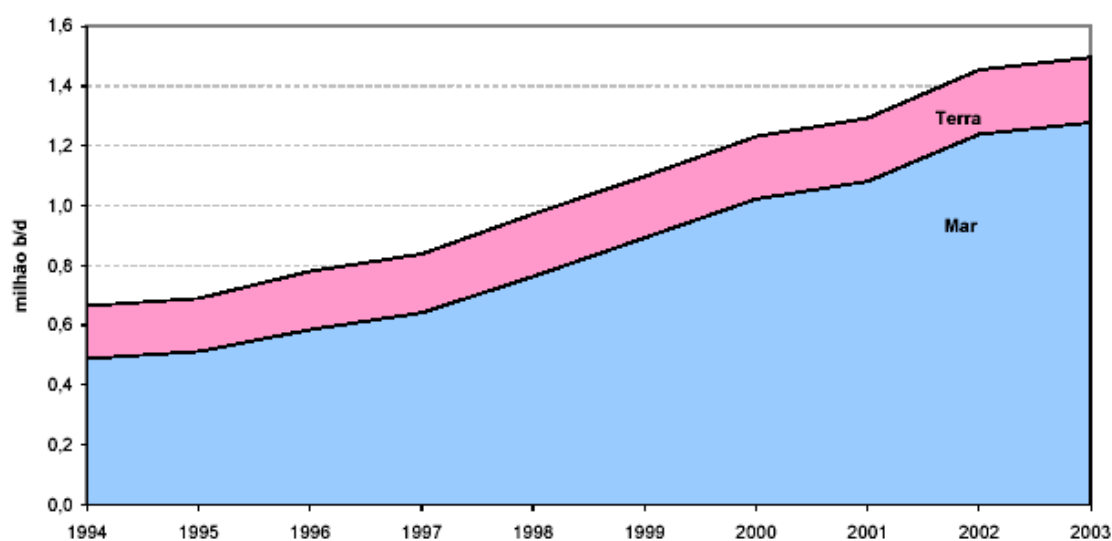


Figura 2.1 – Gráfico da evolução da produção de petróleo, por localização (terra e mar) entre 1993 e 2003

Fonte: ANP, 2004.

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

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

Hoje em dia, cerca de 83% do petróleo é proveniente da Bacia de Campos, no litoral do Rio de Janeiro. As jazidas de petróleo descobertas na região garantem, com suas reservas, volumes para mais de 20 anos. Um dos seus campos mais importantes, o de Marlim, por exemplo, produz óleo pesado em torno de 20 $^{\circ}$ API. Pode-se dizer que este campo, junto ao de Marlim Sul são os principais responsáveis pelo crescimento de petróleo nacional e representam praticamente 50% da produção estatal. Por este fato, é de suma necessidade a adequação das refinarias para receber, cada vez mais, esse tipo de óleo.

As reservas de óleos pesados no Brasil podem ser estimadas em três trilhões de barris (477 bilhões de m³), mas a baixa rentabilidade e a ausência de uma tecnologia para extração podem inviabilizar sua produção. No Brasil, não bastassem os problemas relacionados à produção de petróleo pesado, as reservas localizam-se em águas profundas, colocando dificuldades particularmente dramáticas já que a baixa temperatura no fundo do mar (de 4 $^{\circ}$ C), afeta até o escoamento do petróleo pelas linhas (PETROBRAS, 2003).

Além de ser mais complexa e mais cara do que a extração de óleos leves, o valor do barril do óleo pesado no mercado internacional é cerca de US\$ 4 menor do que o petróleo tipo Brent (referência mundial), já que o refino desse tipo de óleo gera produtos de baixo valor (CASTRO, 2005).

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

2.4 Petróleo Importado

Apesar de o Brasil estar diminuindo a cada ano a sua dependência na importação de petróleo bruto, e de estar bem próximo de sua auto-suficiência, as características dos petróleos nacionais, do atual parque de refino e da demanda de derivados de petróleo no Brasil, fazem com que a situação permaneça tanto para a importação de petróleos leves como de derivados de alto valor agregado. O petróleo importado deve ser essencialmente leve, para que possa ser processado de forma a satisfazer a carência da matriz energética brasileira e a grande demanda por óleo diesel e, além disso, possa ser misturado (*blend*) ao óleo nacional de forma a atender o perfil das refinarias brasileiras, que não processam integralmente o óleo pesado.

Em seguida, na tabela 2.2 são mostrados os principais tipos de petróleo importados, além de seus países de procedência.

Tabela 2.2 – Principais petróleos importados em 2004

TIPO DE PETRÓLEO	PROCEDÊNCIA	TIPO DE PETRÓLEO	PROCEDÊNCIA
TIPO ARABE LEVE	ARABIA SAUDITA	TIPO CONDENSADO OSO	NIGERIA
TIPO SAHARA BLEND	ARGELIA	BRASS RIVER CRUDE OIL	NIGERIA
CONDENSADO AR-720	ARGELIA	TIPO FORCADOS	NIGERIA
TIPO OKONO	ARGELIA	PETROLEO EA	NIGERIA
TIPO HIDRA.	ARGENTINA	AMENAM BLEND	NIGERIA
CANADON SECO CRUDE OIL	ARGENTINA	TIPO OKONO	NIGERIA
CONDENSADO	BARBADOS	TIPO ABO 3	NIGERIA
CONDENSADO	BOLIVIA	PENNINGTON	NIGERIA
BOLIVIAN BLEND	BOLIVIA	TIPO YOHO	NIGERIA
PETROLEO VASCONIA	COLOMBIA	TIPO ABO	NIGERIA
PETROLEO ORIENTE	EQUADOR	ESCRAVOS	NIGERIA
CONDENSADO	GUINE-EQUAT.	TIPO SALTPOND CRUDE OIL	NIGERIA
TIPO BASRAH LEVE	IRAQUE	TIPO NIGERIAN BLEND	NIGERIA
BONNY LIGHT	NIGERIA	BACHAQUERO	VENEZUELA

Fonte: ANP (2004a).

2.5 O Refino

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

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

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

Dessa forma, o petróleo deve ser processado e transformado de forma conveniente, com o propósito de obter-se a maior quantidade possível de produtos valiosos, da melhor

qualidade possível, logicamente minimizando-se os produtos de menor valor comercial. Atingir este objetivo com o menor custo operacional é a diretriz básica da refinação.

As características dos petróleos têm ponderável influência sobre a técnica adotada para a refinação, e freqüentemente determinam os produtos que melhor podem ser obtidos. Dessa forma, nem todos os produtos podem ser produzidos com qualidade, direta e economicamente de qualquer tipo de petróleo. Da mesma forma, não existe uma técnica única de refino adaptável à qualquer tipo de óleo bruto.

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

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

2.5.1 Tipos de Processos

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

- Processos de Separação;
- Processos de Conversão;
- Processos de Tratamento;

- Processos Auxiliares.

2.5.1.1 Processos de Separação

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

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

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

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

Os processos que aqui se enquadram são:

i. Destilação

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

A destilação pode ser feita em várias etapas e em diferentes níveis de pressões, conforme o objetivo que se deseje. O objetivo da destilação é o seu desmembramento nas frações básicas do refino, a saber: gás combustível, gás liquefeito, nafta, querosene, gasóleo atmosférico, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo. Seus rendimentos são variáveis, em função do óleo processado (ABADIE, 2002). A Figura 2.2 abaixo esquematiza as principais frações obtidas do processo de destilação.

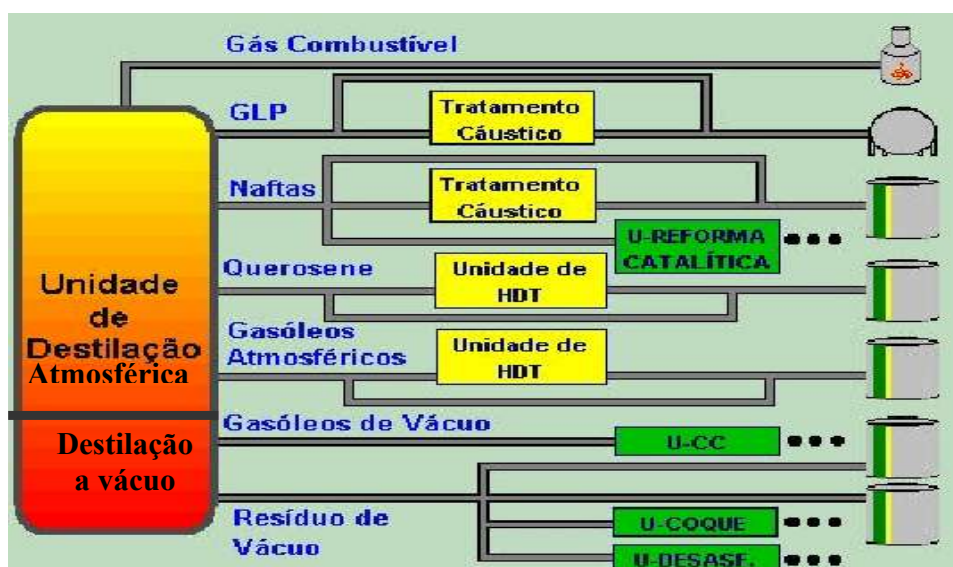


Figura 2.2. Unidade de destilação.

Fonte: ABADIE, 2002.

ii. Desasfaltação a propano

Este processo tem por objetivo extrair, por ação de um solvente (propano líquido em alta pressão), um gasóleo de alta viscosidade contido no resíduo de destilação a vácuo. A produção desse gasóleo, que seria impossível obter-se por meio da destilação, torna-se viável por meio da utilização de um solvente apropriado, no caso o propano (ABADIE, 2002).

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

iii. Desaromatização a furfural

Processo típico da produção de lubrificantes, a desaromatização a furfural, como o próprio nome sugere, consiste na extração de compostos aromáticos polinucleares de altos pesos moleculares por um solvente específico, no caso o furfural.

Um óleo lubrificante pode trabalhar em condições de alta e baixa temperatura e espera-se dele um comportamento o mais uniforme possível em relação à viscosidade. Sabe-se que os compostos que causam as maiores flutuações de viscosidade são justamente os aromáticos.

Assim sendo, ao retirar os aromáticos de um corte lubrificante, assegura-se uma menor variação da viscosidade com a temperatura. A propriedade que mede o inverso da variação da viscosidade com a variação da temperatura é chamada de Índice de Viscosidade (IV). Quanto maior o IV, menor a variação da viscosidade com a temperatura.

A desaromatização a furfural tem então por objetivo aumentar o índice de viscosidade de óleos lubrificantes. O subproduto desse processo é o extrato aromático, um óleo pesado e viscoso, que pode ser utilizado como óleo extensor de borracha sintética, ou pode ser adicionado ao “pool” de óleo combustível da refinaria. O produto principal, o óleo desaromatizado, é estocado para seu posterior processamento (ABADIE, 2002).

iv. Desparafinação a MIBC (Metil-isobutil-cetona)

Um lubrificante colocado num equipamento, inicialmente opera em condições ambientais de temperatura, ou em alguns casos em baixas temperaturas, uma vez que a máquina, em geral, não é aquecida. O óleo deve apresentar então, nessas condições, possibilidades de escoamento adequado para que a lubrificação não fique comprometida.

Em função do exposto, o óleo deve apresentar baixo ponto de fluidez e, para que esta característica seja alcançada, é necessário retirar-se as cadeias parafínicas lineares, uma vez que estas são as responsáveis pelo incremento dessa propriedade.

A remoção das n-parafinas é feita com auxílio de um solvente que, em baixas temperaturas, solubiliza toda a fração oleosa, exceto as parafinas, que permanecem em fase sólida. Em face da baixa viscosidade reinante no meio, em função da grande quantidade de solvente presente, é possível fazer-se uma filtração, separando-se desta forma as n-parafinas (ABADIE, 2002).

v. Desoleificação a MIBC

A desoleificação a MIBC é um processo idêntico a desparafinação, apenas realizada em condições mais severas, visando remover óleo contido na parafina, de forma a enquadrá-la como produto comercial, o que seria impossível sem essa unidade.

A parafina oleosa, carga do processo, é desmembrada em duas correntes. A fração oleosa, removida pela ação do solvente e da filtração, é denominada parafina mole, e, por tratar-se de um gasóleo, normalmente é enviada ao craqueamento, depois de ter a MIBC removida. O produto comercial é conhecido como parafina dura, que, depois desta operação, é estocada para posterior processamento na unidade de hidrotratamento onde finalmente é especificada (ABADIE, 2002).

vi. Extração de Aromáticos

A extração de aromáticos, também conhecida como recuperação de aromáticos (URA), é uma unidade que tem um objetivo semelhante a Desaromatização a Furfural, embora carga, solvente, produtos e condições operacionais sejam bem distintas. Em ambas as unidades o objetivo é extrair os aromáticos da carga por meio de um solvente.

No caso em questão, a carga é uma nafta proveniente de uma unidade de reforma catalítica, bastante rica em aromáticos leves, no caso benzeno, tolueno e xilenos (BTX's). Estes hidrocarbonetos têm um alto valor no mercado, uma vez que são importantes matérias-primas para a indústria petroquímica, podendo atingir preços duas a três vezes superiores a nafta.

A extração é feita com um solvente, podendo ser o Tetra-Etilenoglicol (TEG), a N-Metil-Pirrolidona (NMP) associada ao Mono-Etilenoglicol (MEG), ou o Sulfolane. O uso de um deles é feito em função das condições de processo escolhido.

Os aromáticos extraídos, depois da remoção do solvente, são fracionados e destinados a estocagem para futura comercialização. Os não aromáticos, depois também da remoção do solvente, são enviados ao “pool” de gasolina (ABADIE, 2002).

vii. Adsorção de n-parafinas

A unidade de Adsorção de n-parafinas é própria para a remoção de cadeias parafínicas lineares contidas na fração querosene. Tais hidrocarbonetos, embora confirmam excelente qualidade ao querosene de iluminação, são extremamente prejudiciais em se tratando de querosene de aviação, por elevarem seu ponto de congelamento, quando presentes em concentrações razoáveis.

As n-parafinas removidas, por outro lado, são valiosas matérias-primas para a indústria petroquímica, especificamente para a produção de detergentes sintéticos biodegradáveis. Assim sendo, a adsorção de n-parafinas do querosene é um processo bastante interessante porque, não só consegue adequar o querosene de aviação (QAV), como também produz n-parafinas, um produto de alto valor comercial. Isto é conseguido por meio de uma adsorção das cadeias lineares presentes no querosene, através de sua passagem em fase gasosa num leito de peneiras moleculares. O leito captura as n-parafinas, permitindo a passagem dos demais compostos presentes no querosene. Mais tarde, numa outra etapa, os hidrocarbonetos adsorvidos são removidos do leito com auxílio de um diluente, separados deste, fracionados e estocados para o futuro envio a indústria petroquímica (ABADIE, 2002).

2.5.1.2 Processos de Conversão

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

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

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

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

i. Craqueamento térmico

Tem por finalidade quebrar moléculas presentes no gasóleo de vácuo ou no resíduo atmosférico por meio de elevadas temperaturas e pressões, visando obter-se principalmente gasolina e GLP. Produz também, como subproduto, gás combustível, óleo leve (diesel de craqueamento) e óleo residual, além de uma formação de coque (ABADIE, 2002).

ii. Viscorredução

A viscorredução é um processo que foi desenvolvido por volta dos anos trinta, seguindo a linha do craqueamento térmico. Aqui, como o nome sugere, o objetivo é a redução da viscosidade de um resíduo que será usado como óleo combustível, por meio da quebra de suas moléculas mais pesadas através da ação térmica.

Para que isto ocorra sem que haja uma excessiva formação de coque, uma vez que a carga é um resíduo, as condições operacionais são sensivelmente mais brandas que aquelas existentes no craqueamento térmico convencional (ABADIE, 2002).

iii. Coqueamento retardado

É um processo de craqueamento térmico e sua carga é um resíduo de vácuo que submetido a condições bastante severas craqueia moléculas de cadeia aberta e coqueia

moléculas aromáticas polinucleadas, resinas e asfaltenos, produzindo gases, nafta, diesel, gasóleo e coque de petróleo.

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

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

iv. Craqueamento catalítico

Processo de conversão química que através de um catalisador, transforma frações mais pesadas em outras frações mais leves, à partir da quebra destas moléculas.

O craqueamento catalítico é considerado um processo de alta rentabilidade econômica por utilizar como carga um produto de baixo valor comercial, principalmente gasóleos e resíduos de vácuo e gerar outros produtos muito mais valorizados (BOTELHO, 2005).

v. Craqueamento Catalítico Fluido (FCC)

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

O processo tem como carga principal os gasóleos provenientes da destilação a vácuo, podendo incluir também, quantidades relativas de resíduos atmosféricos,

dependendo do tipo de petróleo utilizado. Assim, os gasóleos e os resíduos atmosféricos são injetados em uma seção da UFCC misturando-se a uma corrente quente de catalisadores e passando por uma tubulação. O conjunto é lançado em um grande vaso. O contato íntimo favorece a quebra seletiva dos hidrocarbonetos da carga sendo tudo vaporizado. Assim, os gases saem pelo topo do vaso e depois são condensados e separados. O catalisador volta e pode ser regenerado.

A UFCC tem como principais produtos, grande quantidade de gasolina com excelente qualidade, um diesel intermediário de baixo índice de cetano (o que limita sua aplicação), GLP rico em hidrocarbonetos de dupla ligação (que são bem valorizados como matéria-prima petroquímica), gases na faixa do eteno e metano (sendo o eteno matéria-prima direta para a petroquímica) além de um pouco de óleo combustível.

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

O processo de FCC é o principal produtor de gasolina, tanto de forma direta como indireta, através de outras correntes produzidas com matérias-primas geradas pelo próprio FCC, tais como oxigenados, alquilados ou isomerizados. A versatilidade das unidades de FCC permite que se possa operá-las de diferentes maneiras, de modo que, mediante um tipo de catalisador adequado e alguns ajustes nas condições operacionais, é possível maximizar a produção de gasolina, de diesel ou olefinas leves (matéria para a indústria petroquímica). (BOTELHO, 2005). A Figura 2.2 esquematiza o processo de craqueamento catalítico fluido.

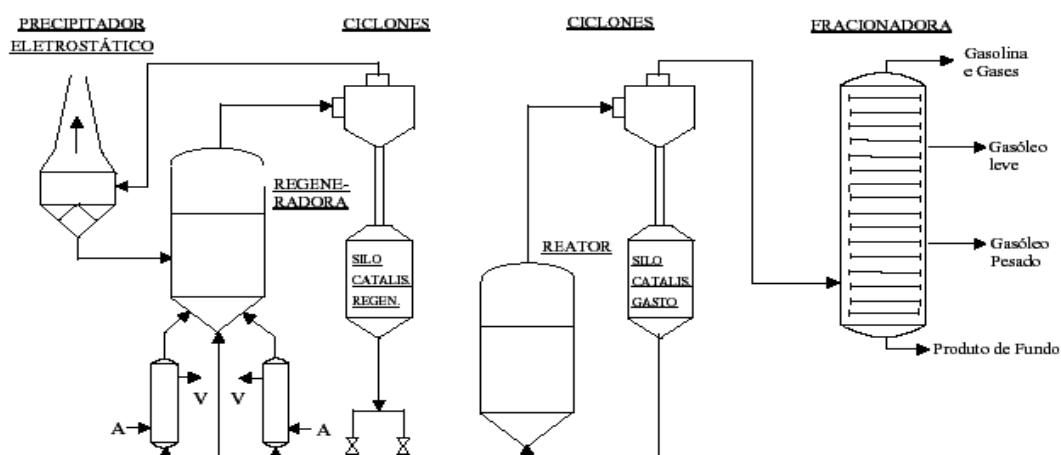


Figura 2.3. Processo de craqueamento catalítico fluido.

Fonte: ABADIE, 2002.

vi. Hidrocraqueamento Catalítico

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

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

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

Os processos de hidrocraqueamento podem ser classificados, principalmente como:

Hidrodessulfurização (HDS)

Tem como objetivo a eliminação de compostos sulfurados, principal contaminante de determinados cortes de petróleo, através da quebra da ligação C-S e na posterior reação do enxofre liberado com o hidrogênio presente no reator.

Hidrodesnitriificação (HDN)

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

Hidrodesoxigenação (HDO)

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

Hidrodesmetalização (HDM)

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

vii. Hidrocraqueamento catalítico brando

O hidrocraqueamento catalítico brando, também conhecido como MHC (*Mild Hydrocracking*) é uma variante do HCC e que, como o próprio nome deixa transparecer,

opera em condições bem mais brandas que o anterior, principalmente em termos de pressão.

É um processo que foi desenvolvido durante a década de 80 nos Estados Unidos e na França e sua grande vantagem é que, a partir de uma carga de gasóleo convencional podem-se produzir grandes volumes de óleo diesel de excelente qualidade, sem gerar paralelamente grandes quantidades de gasolina.

Embora seja um processo pouco mais barato que o HCC convencional, ainda assim sua construção requer vultosos investimentos, da ordem de US\$300-400 milhões (ABADIE, 2002).

viii. Alquilação

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

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

ix. Reforma catalítica

A reforma catalítica tem por objetivo principal transformar uma nafta de destilação direta, rica em hidrocarbonetos parafínicos em uma outra rica em hidrocarbonetos

aromáticos. É, portanto, um processo de aromatização de compostos parafínicos e naftênicos, visando a um de dois objetivos: a produção de gasolina de alta octanagem ou produção de aromáticos leves (benzeno, tolueno e xilenos) para posterior geração de compostos petroquímicos.

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

2.5.1.3 Processos de tratamento

Também conhecidos como processos de acabamento, são de igual forma de natureza química, porém seus objetivos não são de provocar profundas modificações nas frações e sim causar a melhoria de qualidade de cortes semi-acabados, eliminando ou reduzindo impurezas presentes em suas constituições.

São bastante utilizados em frações leves (gases, GLP e naftas), não requerendo condições operacionais severas nem de grandes investimentos para suas implantações. Este subgrupo é conhecido como processos convencionais de tratamento.

Devido à baixa complexidade desses processos e a baixa severidade operacional, normalmente são baixíssimos os investimentos necessários para a implantação dos mesmos. Para adequar a qualidade de frações médias (querosene, diesel) ou pesadas (gasóleos, lubrificantes, resíduos), os processos acima mencionados mostram-se ineficazes e é necessário utilizar outros de maior eficiência, porém como operam em condições bem mais severas, são também de maiores custos operacionais e de maiores investimentos.

No entanto, há um subgrupo onde o agente responsável pela remoção de impurezas é o hidrogênio, atuando na presença de um catalisador, logo esse tipo de tratamento se dá por meio de reações químicas. Este subgrupo é conhecido como processos de hidrotreamento ou de hidroacabamento, causando uma acentuada melhoria na qualidade

dos produtos tratados. São de investimentos substancialmente mais elevados que os processos convencionais, porém ambos ficam bem abaixo daqueles necessários as unidades de separação ou de conversão (ABADIE, 2002).

i. Tratamento Cáustico

O Tratamento Cáustico consiste numa lavagem da fração de petróleo por uma solução aquosa de NaOH (Soda Cáustica) ou de KOH (potassa cáustica). O objetivo deste tratamento é a eliminação de compostos ácidos de enxofre, tais como H₂S e mercaptans de baixos pesos moleculares. Compostos sulfurados diferentes dos acima mencionados não podem ser removidos por esta etapa.

Em função das limitações do tratamento cáustico, só é utilizado para frações muito leves, tais como o gás combustível, o GLP e naftas. Em casos excepcionais, pode ser usado para o tratamento de querosene, mas com baixa eficiência de remoção de impurezas.

Uma das desvantagens do processo é o elevado consumo de soda cáustica, que, embora seja um insumo de baixo custo, dependendo da concentração de impurezas e das vazões processadas, pode se constituir num fator de elevado custo operacional. Devido à isso, este processo é hoje tido como obsoleto (ABADIE, 2002). A Figura 2.3 esquematiza o processo de tratamento cáustico.

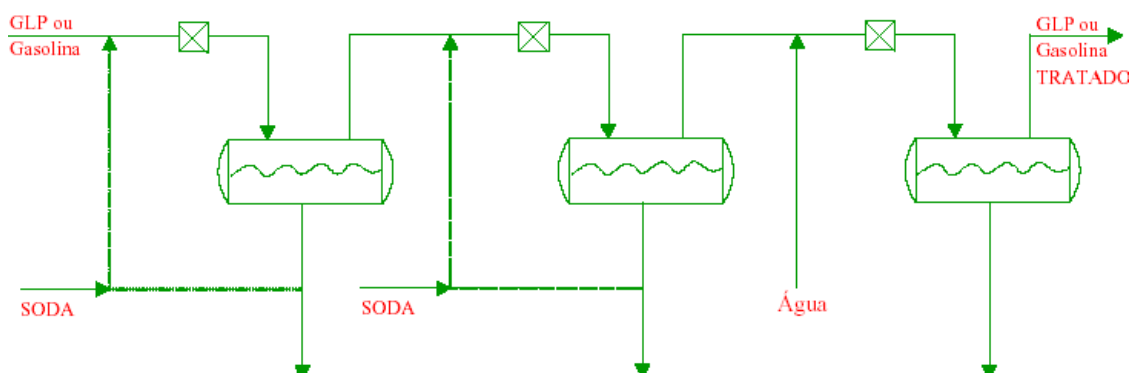


Figura 2.4. Processo de tratamento cáustico.

Fonte: ABADIE, 2002.

ii. Tratamento Merox

O Tratamento Merox, também conhecido como tratamento cáustico regenerativo, consiste numa lavagem cáustica semelhante a anteriormente citada, mas que tem como vantagem a regeneração da soda cáustica consumida no processo, reduzindo substancialmente o seu custo operacional. Em função dessa regeneração, produz-se dissulfetos, que, conforme a opção adotada, pode ou não ser retirado da fração tratada. Afora isso, suas limitações e aplicações são idênticas àquelas vistas no tratamento cáustico, e da mesma maneira trabalha também em baixas condições de temperatura e pressões.

Este processo tem como vantagem poder ser concebido para operar como dessulfurização ou como adoçamento. Na primeira situação faz-se o tratamento do GLP proveniente do FCC e na segunda situação é comum o tratamento da nafta de craqueamento. Várias unidades que operavam como Tratamento Cáustico sofreram pequenas adaptações e operam hoje como unidades Merox, principalmente aquelas localizadas dentro de unidades de Craqueamento Catalítico (ABADIE, 2002). A Figura 2.4 esquematiza o tratamento Merox.

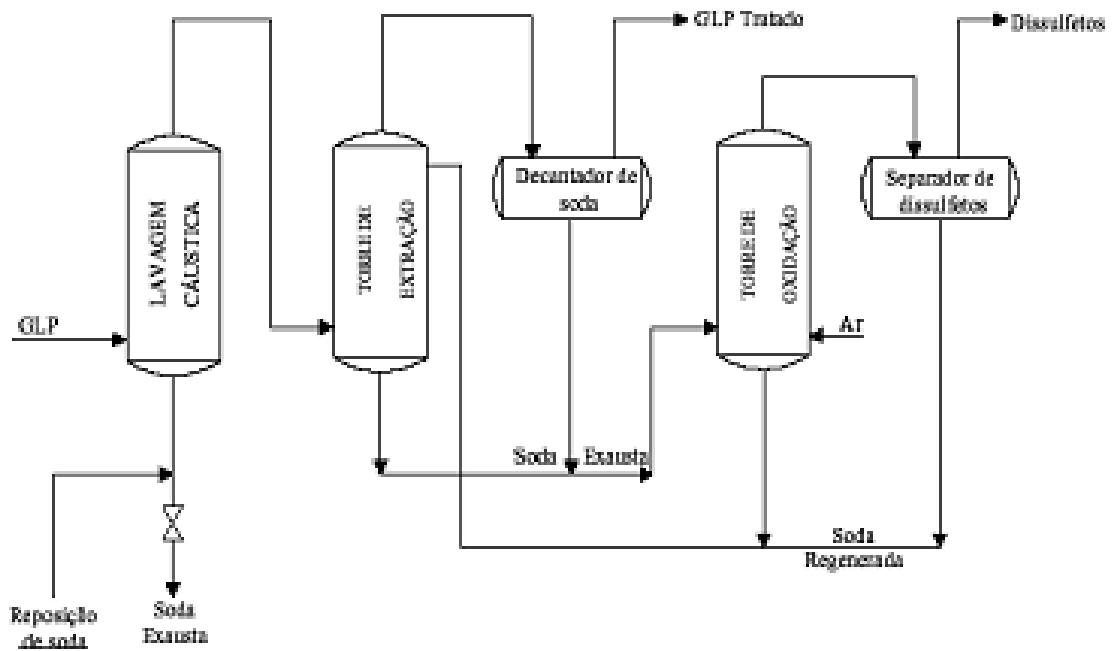


Figura 2.5. Tratamento Merox.

Fonte: ABADIE, 2002.

iii. Tratamento Bender

O Tratamento Bender é um processo de adoçamento (redução de corrosividade), desenvolvido com o objetivo de melhorar a qualidade do querosene de aviação. Ele não tem por objetivo a redução do teor de enxofre, e sim transformar compostos sulfurados corrosivos (mercaptans) em outras formas pouco agressivas (dissulfetos). É um processo onde conjugam-se lavagens cáusticas e reações com enxofre com ações de campos elétricos de alta voltagem.

Não é um processo eficiente quando o problema é proveniente dos compostos nitrogenados, como é que acontece, no caso, com as frações de faixa do querosene provenientes dos petróleos da Bacia de Campos. Nessa situação, o Tratamento Bender mostra-se ineficiente, devendo-se optar por outro tipo de processo – o Hidrotratamento (ABADIE, 2002). A Figura 2.5 esquematiza o tratamento Bender.

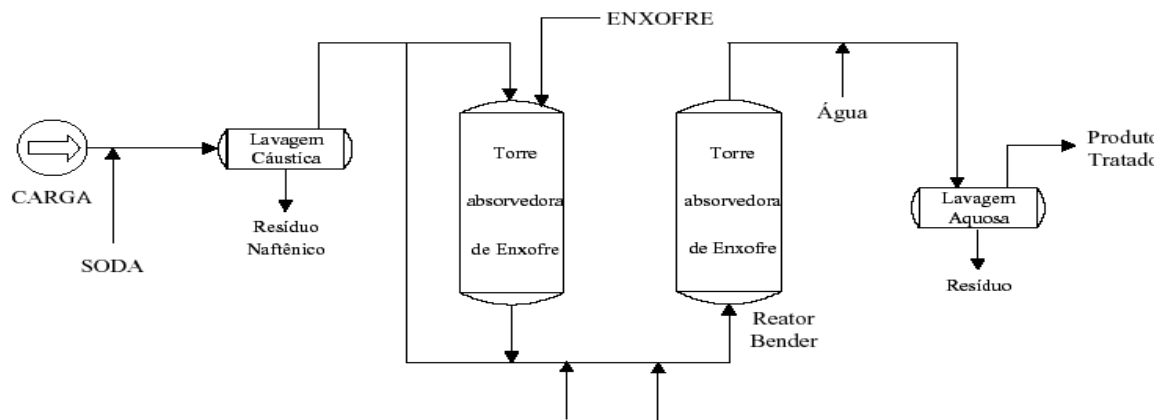


Figura 2.6. Tratamento Bender.

Fonte: ABADIE, 2002.

iv. Tratamento DEA

O Tratamento DEA (Di-Etanol-Amina) é um processo específico para remoção do H_2S de frações gasosas do petróleo, ou seja, do gás natural, do gás combustível e do gás liquefeito. Serve também para remoção do dióxido de carbono (CO_2), que eventualmente possa estar presente na corrente gasosa.

A grande vantagem deste tratamento consiste na capacidade de regenerar-se a DEA que removeu o H_2S e/ou CO_2 , produzindo paralelamente uma corrente de gás ácido, bastante rica em enxofre, que pode ser aproveitada para a recuperação desse elemento numa unidade denominada Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) (ABADIE, 2002). A Figura 2.6 esquematiza o tratamento DEA.

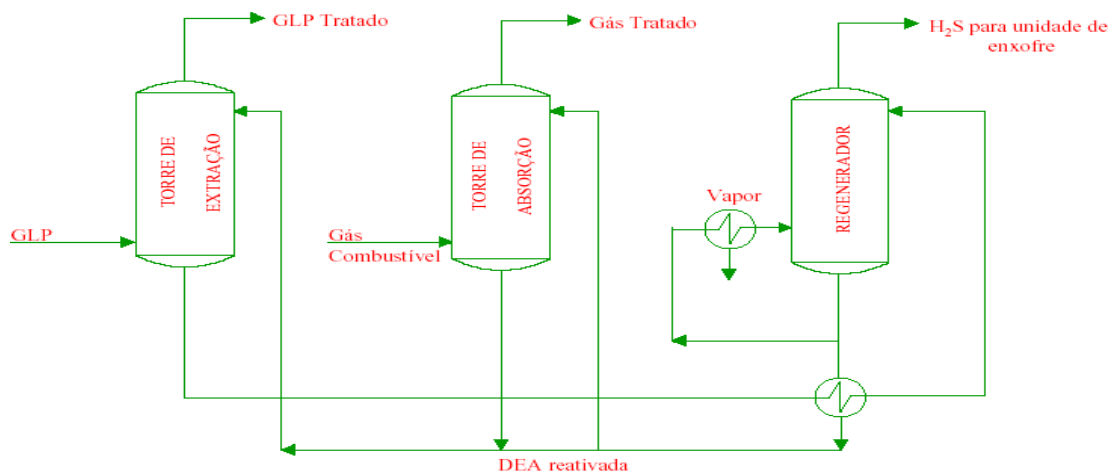


Figura 2.7. Tratamento DEA.

Fonte: ABADIE, 2002.

2.5.1.4 Processos Auxiliares

São aqueles que se destinam a fornecer insumos à operação dos outros anteriormente citados ou tratar rejeitos desses mesmos processos. Incluem-se neste grupo a Geração de Hidrogênio (fornecimento deste gás às unidades de hidrocessamento); a Recuperação de Enxofre (produção desse elemento à partir da queima do gás ácido rico em H₂S) e as utilidades (vapor, água, energia elétrica, ar comprimido, distribuição de gás e óleo combustível, tratamento de efluentes e tocha), que embora não sejam de fato unidades de processo, são imprescindíveis à eles (ABADIE, 2002).

CAPÍTULO 3

SITUAÇÃO DO PARQUE DE REFINO BRASILEIRO

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

3.1 O Parque de Refino Nacional

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

Dentre as pertencentes a Petrobras estão a REMAN, RLAM, REGAP, RPBC, RECAP, REPLAN, REVAP, REDUC, REPAR e finalmente a REFAP que tem 30% de suas ações também ligadas à empresa Repsol YPF (TAVARES, 2005). A Tabela 3.1 dá uma boa idéia da capacidade de refino de cada uma das refinarias, e a Figura 3.1 mostra a localização de cada uma no território brasileiro.

Tabela 3.1 - Capacidade de refino das refinarias no período de 1997-2004.

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

Fonte: ANP, 2005.



Figura 3.1 - Parque de refino nacional.

Fonte: ANP, 2005.

Um relevante atributo do refino brasileiro é a elevada concentração espacial. As refinarias foram construídas estrategicamente em locais próximos aos principais centros consumidores e econômicos do país e o maior centro produtor de petróleo (Rio de Janeiro). O maior número delas, 7, encontra-se na região Sudeste, sendo que 4 concentram-se no Estado de São Paulo, duas no Rio de Janeiro e uma em Belo Horizonte. A Região Sul possui mais 2 refinarias, e a região Norte/Nordeste outras três. Futuramente entrará em operação mais uma refinaria no Nordeste, na região de Suape em Pernambuco, a qual processará petróleo venezuelano.

O Gráfico 3.1 mostra a participação de cada refinaria no refino de petróleo no ano de 2004.

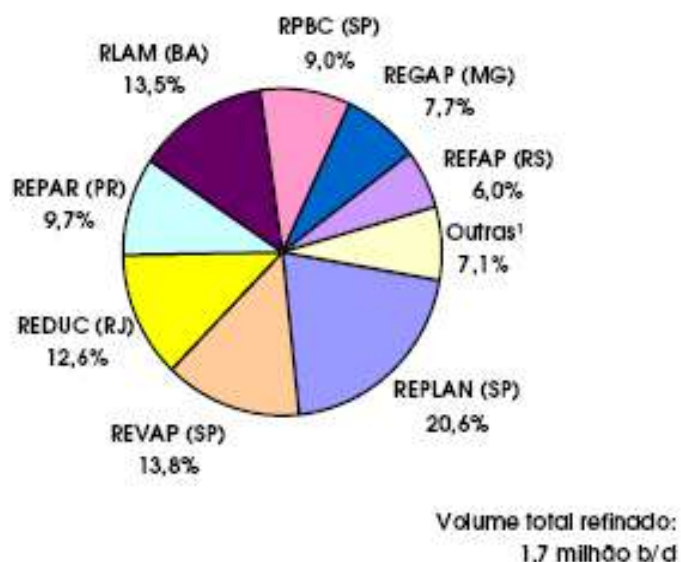


Gráfico 3.1 - Participação das refinarias no refino de petróleo – 2004.

Fontes: Ipiranga; Manguinhos; Petrobras/ABAST

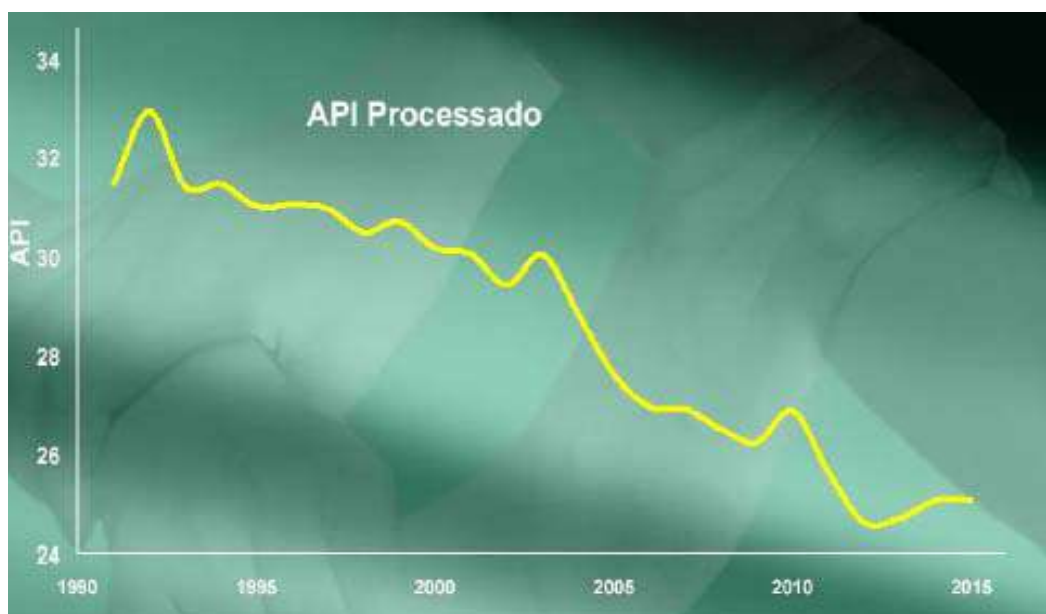
3.2 Situação atual do refino no Brasil

A capacidade de refino brasileira encontra-se praticamente estacionada com cerca de 1,9 milhões de barris diários desde os anos 80, quando as últimas refinarias da Petrobras foram inauguradas e, desde então, sofreram apenas incrementos marginais de sua capacidade (TAVARES, 2005).

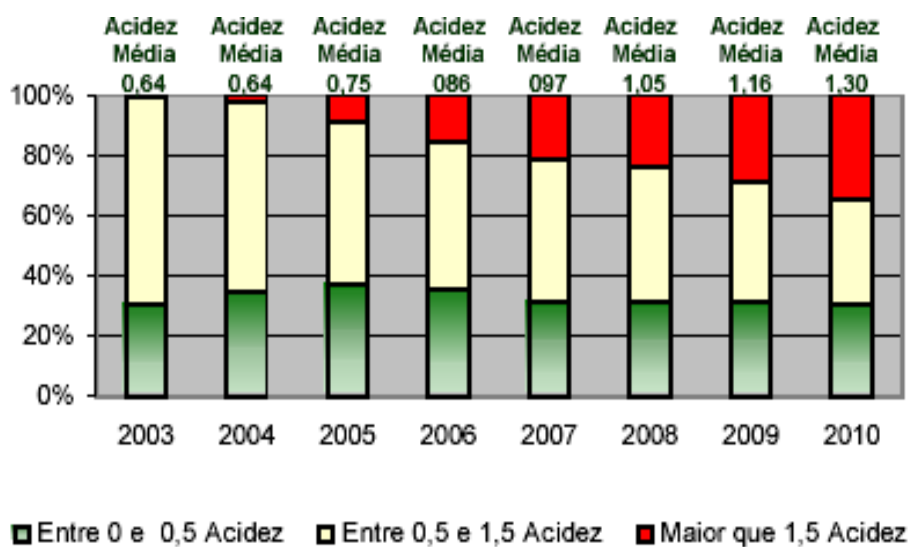
A soma da capacidade de refino das duas refinarias particulares representa apenas em torno de 2% da capacidade total de refino no país e as duas tendem, devido à escala, a atender a nichos de mercado específicos. Apesar de a ANP ter aprovado em janeiro de 2001 os planos de ampliação das duas refinarias privadas instaladas no país, apenas a Ipiranga realizou alguns investimentos, o que fez a capacidade instalada da refinaria passar de 2,0 para 2,7 mil m³/dia. (COELHO, 2003). No caso da Refinaria de Manguinhos, os

investimentos inicialmente estimados foram reduzidos devido à crise argentina e ao mau desempenho da própria refinaria. Ao que tudo indica, Manguinhos desistiu de aumentar sua capacidade de processamento e optou por operar como intermediário na venda de derivados importados.

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



(a)



(b)

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

Fonte: PETROBRAS, 2004.

Este óleo nacional oferece pouca atratividade no mercado por produzir produtos de baixo valor agregado, e que geralmente necessita de tratamentos mais severos e complexos no seu processamento, além de favorecer a presença de contaminantes (o que redobra a atenção com as especificações de qualidade, cada vez mais rígidas). Além disso, passou-se a ter no óleo diesel, o principal derivado produzido.

Um problema referente ao processamento do óleo pesado nacional deve-se ao fato de que os petróleos pesados e ultra-pesados, ao serem extraídos, vêm com muita água. Isso acaba causando problemas à área de Exploração e Produção (E&P), pois as plataformas precisam dispor de equipamentos de separação água/óleo muito maiores, o tempo de tratamento aumenta e há necessidade de uso de produtos químicos específicos, encarecendo o projeto.

Atualmente a Petrobras importa não só derivados, mas também óleo leve que é misturado ao óleo pesado nacional para processamento em suas unidades. Até 1998, as

refinarias brasileiras processavam 100% do petróleo nacional produzido, complementando suas necessidades com óleos importados, sempre se adequando aos novos tipos de petróleo descobertos. A partir de 1999, o crescimento de produção do óleo Marlim levou à sua exportação (TAVARES, 2005).

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

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

O incremento no potencial de conversão das refinarias brasileiras foi alcançado com investimentos em unidades de craqueamento catalítico fluido (*fluid catalytic cracking* – FCC), unidades de coqueamento retardado e unidades de craqueamento catalítico fluido de resíduos – RFCC (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2002). Por outro lado, a necessidade de produção de derivados de melhor qualidade, vinculou-se, sobretudo, à instalação de unidades de hidrotreamento. Apesar dos investimentos correntes em

capacidade de conversão nas refinarias brasileiras, estas ainda não estão completamente capacitadas para processar somente o petróleo nacional. O processamento de crus nacionais nas refinarias brasileiras vem aumentando: em 1993, 55% do petróleo processado eram de origem nacional, e, em 2002 tal valor chegou a 78% (vide Gráfico 3.2). É provável que tal valor chegue a um valor em torno de 88% em 2010 (PETROBRAS, 2004).

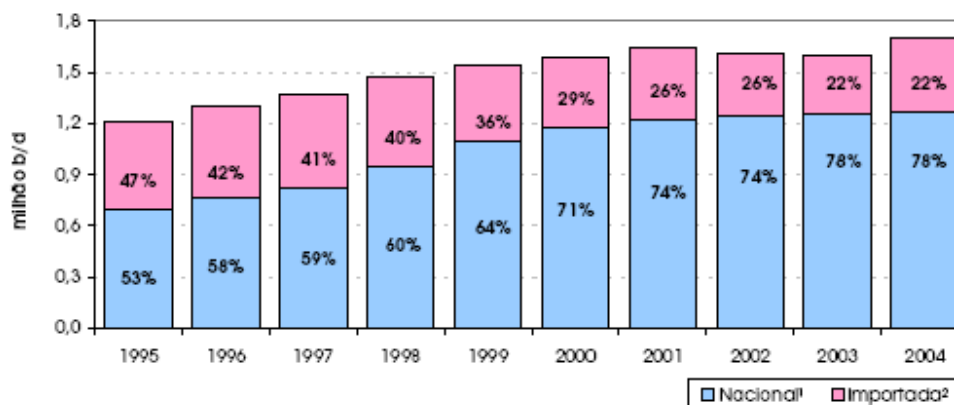


Gráfico 3.2 - Evolução do volume de petróleo refinado, segundo origem (nacional e importada) - 1995-2004.

Fontes: ANP, 2004.

3.3 Perfil de Produção das Refinarias Brasileiras

O perfil de produção das refinarias brasileiras tem sido composto, em linhas gerais, nos últimos quinze anos, por cerca de 34% de óleo diesel, 15 a 25% de gasolina automotiva, e cerca de 19% de óleo combustível, além de outros, conforme o Gráfico 3.3.

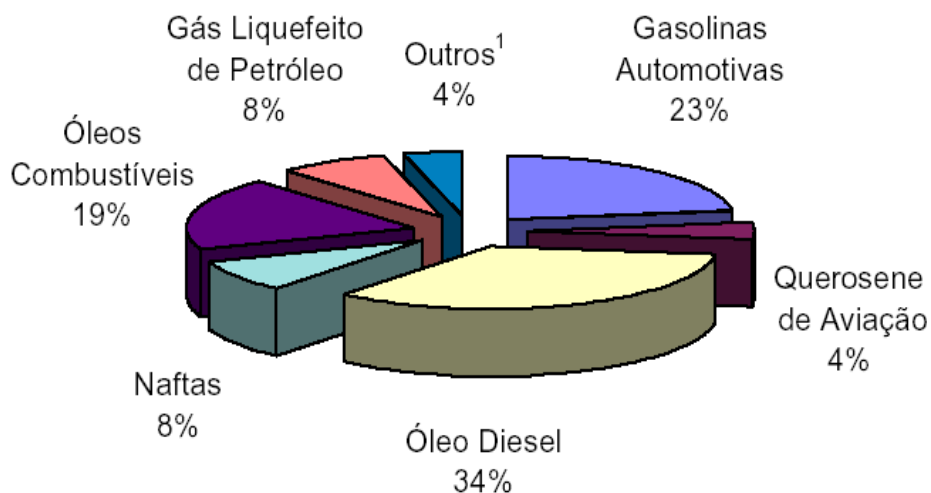


Gráfico 3.3: Produção de Derivados de Petróleo nas Refinarias.

Fontes: ANP, 2005.

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

A produção de derivados aumentou 36%, em volume, entre 1990 e 2003. Óleo diesel é o principal derivado produzido devido ao perfil da demanda e o setor de transportes brasileiro está fortemente baseado no modal rodoviário, o que implica no grande consumo deste energético. Em seguida, também representativas são as produções de gasolina e do óleo combustível, que em 2003, representavam, respectivamente, 18,9% e 16,8% da produção nacional de derivados. (TAVARES, 2005) A Tabela 3.2 apresenta a produção de derivados no período de 1995 –2004.

Derivados de petróleo	Produção (mil m ³)									
	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Total	74.854	72.669	81.835	88.123	92.243	94.109	99.216	96.935	97.858	103.380
Energéticos	63.247	61.857	69.817	75.603	76.570	77.681	83.486	81.909	82.737	88.176
Gasolina A	14.643	15.220	17.818	19.591	18.364	18.576	19.930	19.407	18.537	18.583
Gasolina de aviação	107	85	76	109	96	85	93	71	72	80
GLP ¹	6.769	6.286	6.950	6.939	7.296	8.134	8.788	9.100	10.076	10.361
Óleo combustível	11.879	11.717	13.577	15.772	15.558	16.066	17.525	16.360	15.685	16.497
Óleo diesel	26.527	25.229	27.862	29.351	31.447	30.780	33.078	32.991	34.153	38.252
Outros óleos combustíveis	-	-	-	-	-	94	130	128	230	147
QAV	3.161	3.195	3.439	3.765	3.722	3.744	3.714	3.625	3.792	4.142
Querosene iluminante	161	126	96	76	86	200	228	227	193	113
Não-energéticos	11.608	10.812	12.017	12.520	15.674	16.428	15.730	15.026	15.121	15.204
Asfalto	1.276	1.375	1.534	1.984	1.551	1.764	1.628	1.664	1.135	1.415
Coque	818	849	959	877	1.359	1.958	1.793	1.817	1.781	1.739
Nafta	7.080	6.164	7.054	7.091	9.981	10.182	9.913	8.794	8.952	8.744
Óleo lubrificante	684	688	738	757	743	739	710	768	781	711
Parafina	137	129	123	126	161	152	120	136	133	144
Solvente	415	405	429	437	481	515	618	685	991	1.081

Tabela 3.2 - Produção de derivados de petróleo energéticos e não-energéticos - 1995-2004.

Fonte: ANP, 2004.

O óleo combustível é um dos derivados de menor valor no mercado, e que vem sendo substituído progressivamente, nos últimos anos, pelo gás natural. O petróleo brasileiro é um petróleo predominantemente médio para pesado. Com este tipo de petróleo sendo processado, o percentual de produtos pesados é elevado, ainda que a demanda por estes tipos de produtos não exista ou esteja em redução. Esta questão justifica o investimento crescente em unidades de conversão “fundo de barril” nas refinarias existentes. Não fossem os investimentos em unidades de FCC de resíduo atmosférico e de coqueamento retardado, o percentual de óleo combustível teria crescido e o de óleo diesel diminuído.

Destaca-se que alguns derivados não são produzidos na quantidade demandada por questões técnicas ou características do petróleo. Ou seja, ainda que o volume total de petróleo processado seja igual ou superior ao volume de derivados, quando se analisa produto a produto, isto não se confirma. A Figura 3.3 apresenta o rendimento em volume de derivados de acordo com o tipo de óleo processado.

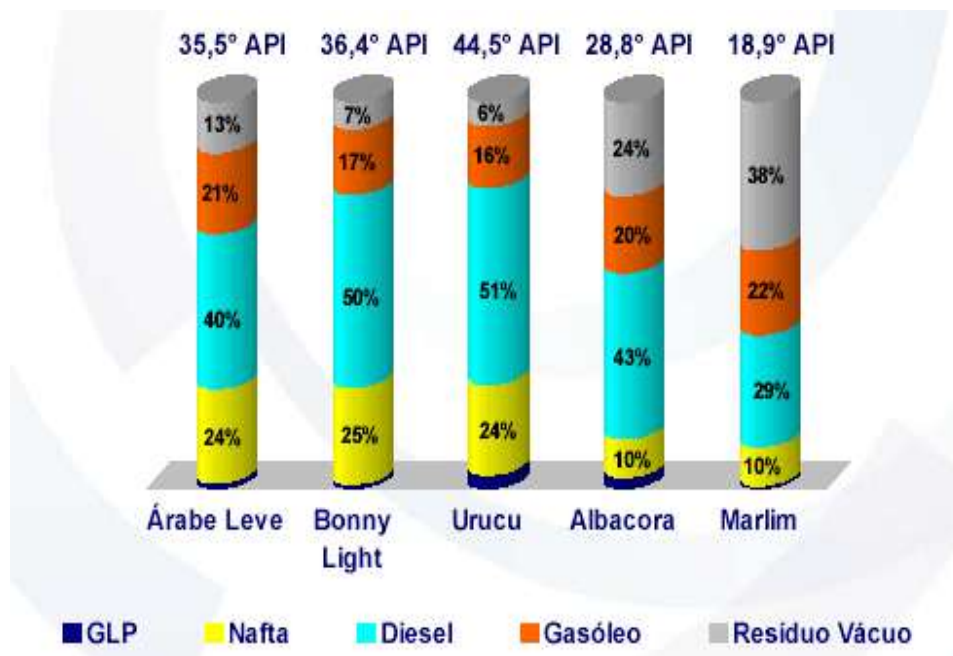


Figura 3.3: Rendimento Volumétrico (%) de derivados.

Fonte: PETROBRAS, 2004.

As características dos derivados produzidos devem atender às especificações legais definidas pelos órgãos competentes. Estas especificações vêm evoluindo no sentido de garantir melhor performance dos equipamentos (menor desgaste e melhor rendimento) e menos emissões de gases nocivos. Para atendimento das especificações, principalmente quanto a enxofre e estabilidade dos derivados, as empresas em geral vêm investindo em unidades de hidrotreatamento.

Até 1985, das 14 unidades de hidrotreatamento em operação, 6 eram destinadas a lubrificantes e parafinas, a partir desse ano, das 8 unidades construídas, apenas uma se destina a lubrificantes, e as demais tratam diesel/querosene, nafta/gasolina. Atualmente, o parque de refino brasileiro possui 24 unidades de hidrotreatamento, em operação ou em construção; destas, 16 são destinadas à tratamento e estabilização de diesel/querosene, nafta/gasolina (TAVARES, 2005).

3.4 Perspectivas de Investimentos no Parque de Refino existente

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

A maior parte dos investimentos (38%) da Petrobras será destinada a unidades para melhoria da qualidade do diesel e da gasolina de modo a atender as futuras especificações, garantir a posição competitiva da Petrobras frente a abertura de mercado e garantir flexibilidade para exportação de gasolina. Outros 33% vão ser aplicados nos processos de conversão de resíduos de vácuo, com a instalação de unidades de coque e de hidroconversão de modo a maximizar a produção de derivados leves. Os 29% restantes serão aplicados na diminuição de gargalos - o que irá gerar um pequeno aumento da

capacidade de processamento, em melhorias operacionais e em meio ambiente. A meta é aumentar a oferta de diesel, gasolina e GLP, produtos de maior valor agregado e diminuir a de óleo combustível, cuja queda no consumo pode ser facilmente verificada, e aumentar para 90% o processamento de petróleos nacionais (COELHO, 2003). A Figura 3.4 mostra a distribuição dos investimentos em refino no período de 2004-2010.

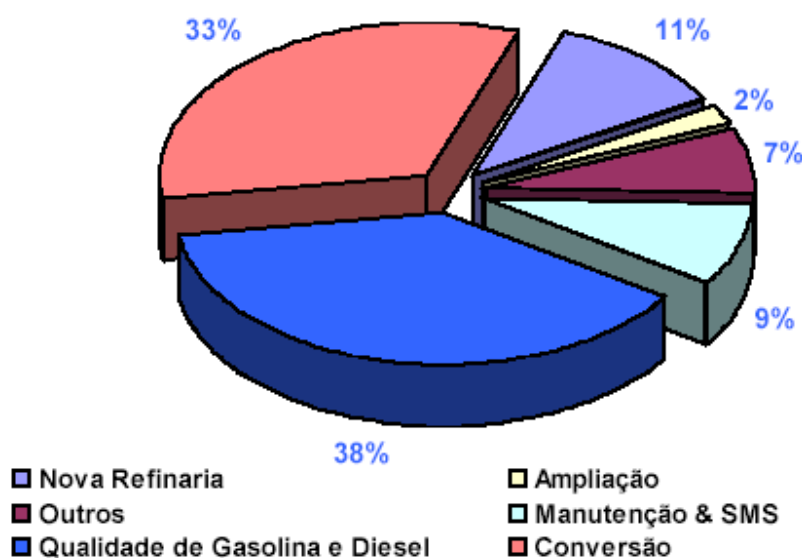


Figura 3.4. Investimentos no Refino 2004-2010

Fonte: PETROBRAS, 2004.

É importante salientar que as ampliações previstas para as refinarias do sistema Petrobras têm por objetivo o atendimento às necessidades de adaptação do refino para a próxima década. Tais necessidades envolvem as seguintes restrições e desafios:

- Necessidade de processamento do óleo pesado nacional;
- Redução na demanda por derivados pesados (óleo combustível);
- Aumento na demanda por derivados médios e leves (diesel e QAV, gasolina e GLP);
- Melhoria na qualidade dos produtos (redução dos teores de enxofre por razões ambientais)

- Redução dos custos operacionais do refino;
- Entrada de produtos importados no mercado brasileiro.

O parque de refino existente no Brasil deve evoluir em consonância com o refino mais complexo existente no mundo, enfatizando investimentos em unidades de fundo de barril, como coqueamento retardado, craqueamento catalítico de resíduo (RFCC), mas também em HCC, que passa a existir no refino brasileiro, especialmente após a entrada em operação das unidades previstas para a REDUC e a REPAR. Também se destacam os investimentos em unidades de hidrotreatamento, que devem aumentar a qualidade dos produtos finais das refinarias, em especial do diesel. Tais investimentos também devem aumentar o rendimento global do refino em diesel (TAVARES,2005). A Figura 3.5 mostra o rendimento de derivados a partir dos processos utilizados nas refinarias.

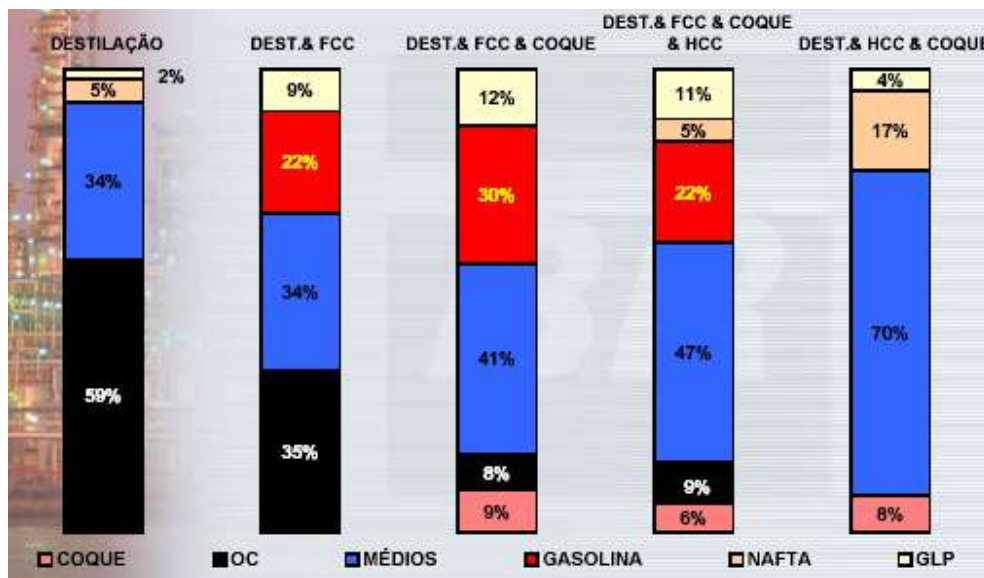


Figura 3.5. Perfil de rendimento de refino (Petróleo Marlim)

Fonte: PINTO, 2004.

Uma estimativa conforme modelo de refino, previsão da qualidade e quantidade dos óleos processados (5 tipos de óleo) e principais projetos previstos para as refinarias existentes, mostram que o parque de refino existente no país, após a ampliação da sua capacidade de conversão, será capaz de não apenas consumir uma carga média mais pesada (constituída majoritariamente por óleos pesados nacionais), mas também aumentar o seu rendimento em leves (gasolina) e, principalmente, em médios (diesel), como mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Perfis de produção (%) estimados do refino brasileiro para os anos de 2010 e 2015.

Derivado	2001	2010	2015
GLP	8,1	8,9	9,1
Gasolina	19,5	21,9	23,8
Nafta	10,5	11,3	9,6
Querosene	2,6	5,4	5,9
Diesel	36,4	40,7	41,6
Escuros	22,9	11,9	10,1

Fonte: SCHAEFFER *et al*, 2004.

Por último, vale ressaltar a tese de muitos especialistas que defendem que somente a ampliação da capacidade das refinarias existentes não será suficiente para processar todo petróleo produzido nos próximos anos. O parque de refino nacional não foi planejado para processar óleos tão pesados, e até alguns anos atrás, o Brasil se sustentava apenas com a importação de petróleos estrangeiros. Assim, a flexibilidade destas refinarias não suportaria a quantidade de óleo da bacia de Campos e, com isso, outras refinarias deveriam ser construídas, novas tecnologias desenvolvidas e outras estratégias montadas para que o Brasil saia desta incômoda posição de importador de produtos de alto valor agregado (BOTELHO, 2005).

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

gerando derivados de maior valor agregado (especialmente, destilados médios, no caso do coqueamento retardado). No entanto, resta saber se as ampliações programadas serão suficientes para atender à demanda crescente por derivados de petróleo.

CAPÍTULO 4

DEMANDA DE DERIVADOS NO BRASIL

Neste capítulo é caracterizado o perfil atual da demanda de derivados energéticos de petróleo e são apontados algumas perspectivas de crescimento.

4.1 Evolução da demanda de derivados no Brasil

Ao longo dos últimos anos, as refinarias aumentaram o volume de petróleo processado, sem mudanças significativas no perfil de produção, ao contrário do perfil de consumo de derivados que vem sofrendo fortes alterações. A Figura 4.1 ilustra a perspectiva de evolução no consumo total de derivados no país para um futuro bem próximo.

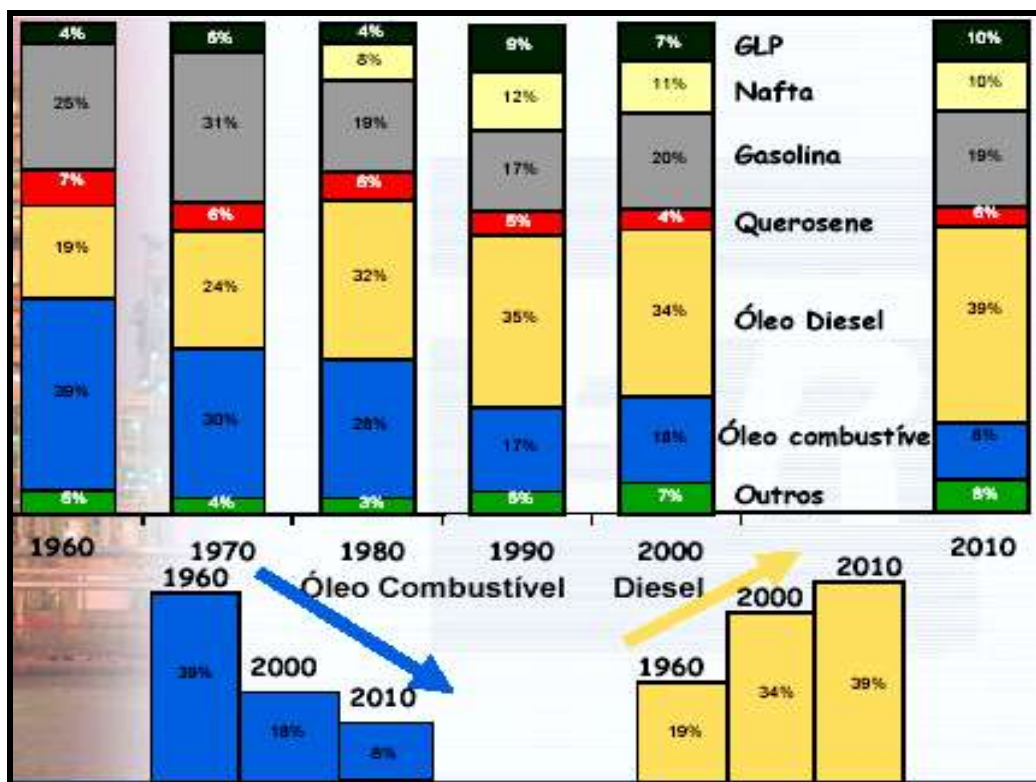


Figura 4.1 – Evolução na demanda de derivados no Brasil

Fonte: VALENTE, 2004.

No cenário atual, o consumo de óleo combustível está em queda, devido basicamente à sua substituição por gás natural. Os mercados de GLP, nafta e diesel apresentam-se em demanda crescente (Gráfico 4.1), a diferentes taxas, e, atualmente, a produção doméstica destes derivados não é capaz de suprir toda a necessidade do mercado, gerando uma balança deficitária desses produtos. Em 2003, os volumes importados de GLP, nafta e diesel corresponderam, respectivamente, a cerca de 20%, 26% e 9% do consumo total desses derivados (ANP,2004).

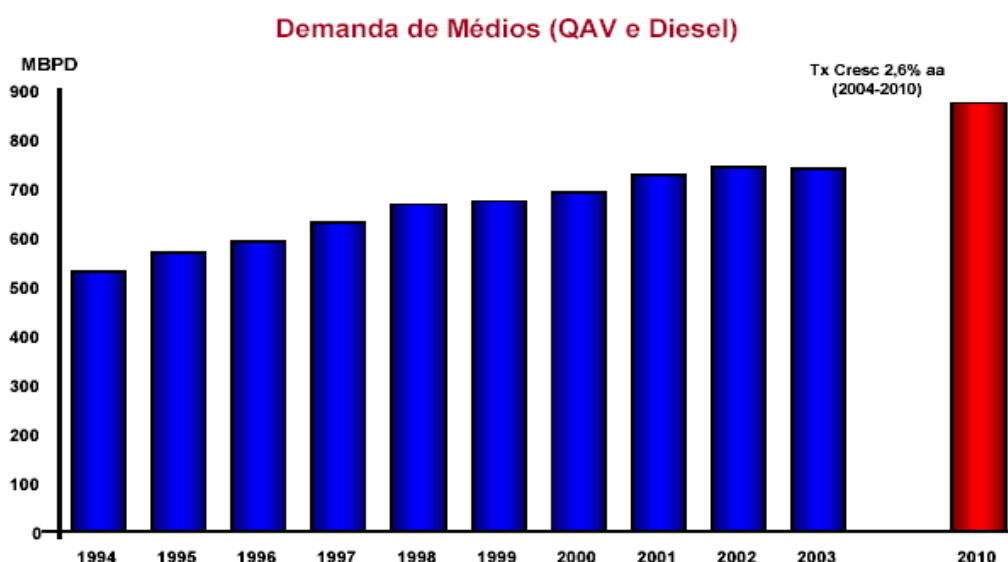


Gráfico 4.1 – Demanda de derivados médios no Brasil

Fonte: PINTO, 2004.

Com relação à gasolina, pode se dizer que a partir da década de 90 houve um aumento significativo na sua produção, para que pudesse acompanhar o aumento da demanda (Gráfico 4.2). O mercado interno de gasolina não apresenta carência, sendo cerca de 20% da produção destinada às exportações. A redução de consumo observada nos últimos anos deve-se, em resumo, a uma eventual redefinição da matriz energética do país, caracterizada pela substituição da gasolina por outros combustíveis, como o gás natural e o álcool. Todavia, para uma análise mais profunda, deve-se também levar em consideração

aspectos sócio-econômicos e tecnológicos como, por exemplo, a mudança dos hábitos de consumo da população, o poder aquisitivo e a renovação da frota de veículos leves.

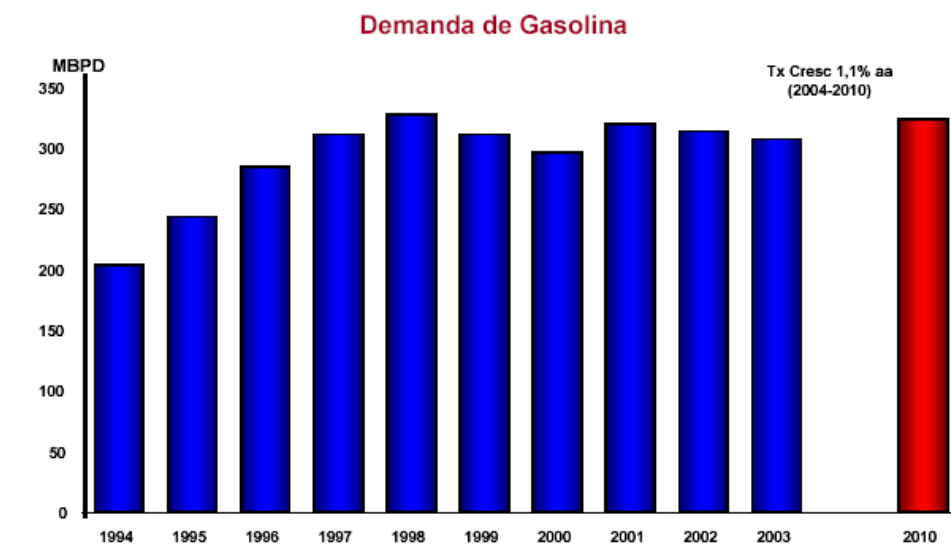


Gráfico 4.2 -Demanda de gasolina no Brasil

Fonte: PINTO, 2004.

É importante afirmar também que a demanda crescente por transportes e a falta de substitutos efetivos contribuíram para esse crescimento da demanda por gasolina e óleo diesel. Alguns possíveis substitutos, como o gás natural veicular (GNV), ainda apresenta rede de distribuição pouco desenvolvida.

Outro produto que sofreu grandes alterações nos últimos anos, tanto por sua demanda, como por sua produção e pelo seu valor comercial, foi o óleo combustível. Tal derivado, que ainda possui grande produção na matriz energética brasileira tem uma tendência natural, no mercado mundial de ser substituído por outras fontes de energia cada vez mais limpas. Portanto, apesar de estarmos processando óleos cada vez mais pesados, há a necessidade de se produzir menos óleo combustível, tanto pelas normas ambientais, como sua grande desvalorização. A exportação deste derivado pelo país, apesar de ser em grande quantidade, não apresenta lucratividade, já que o preço deste óleo após processamento tem quase a metade do valor do óleo cru, que entra na refinaria (BOTELHO, 2005).

Atualmente, a importação de derivados é de importância fundamental para o abastecimento do mercado tendo em vista que a produção, evidentemente, não corresponde exatamente ao perfil da demanda. A Figura 4.2 ilustra a demanda comparada à produção de derivados no país, e a necessidade de se produzir menos óleo combustível e mais óleo diesel no Brasil.

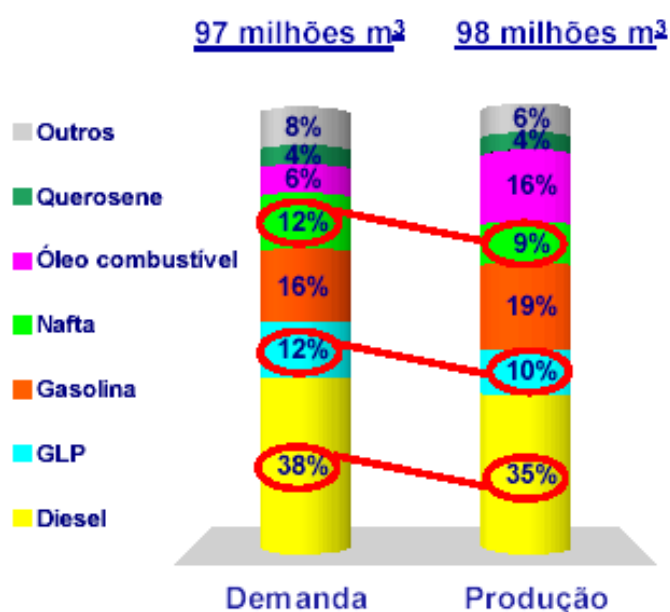


Figura 4.2 – Perfil da Demanda X Produção de derivados no Brasil - 2003

Fonte: COELHO, 2004.

Do outro lado, o Brasil convive com excedente de produção de óleo pesado. Neste sentido, tornam-se cruciais os investimentos na conversão das refinarias, visando adequá-las ao processamento da crescente produção de óleo pesado, aumentando conseqüentemente a oferta de derivados no país (Figura 4.3). Se isto não vier a acontecer, é fácil afirmar que o Brasil continuará a importar derivados de alto valor agregado para suprir a necessidade interna (diesel, GLP, nafta e querosene de aviação), mesmo produzindo internamente quantidade suficiente de petróleo para suprir a demanda interna de derivados. Este desafio tecnológico deve ser conjugado à tendência do consumo de derivados,

buscando a redução da produção de óleo combustível e à maximização da conversão para derivados de demanda crescente e de maior valor agregado. Com o aumento da produção de derivados, as importações podem ser reduzidas, conferindo maior segurança ao abastecimento nacional.

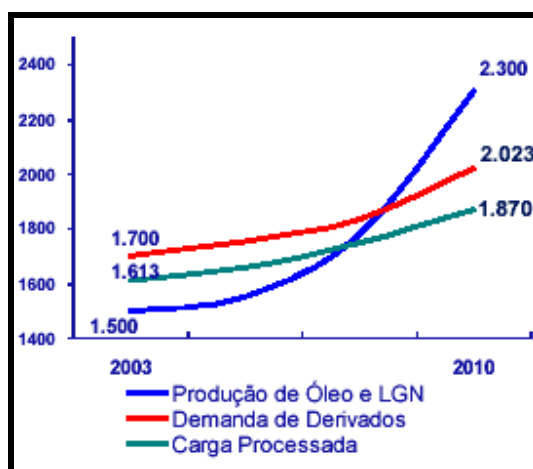


Figura 4.3 – Gráfico da perspectiva da produção de óleo e LGN, da demanda de derivados e da carga de petróleo nacional processada (Mbpd).

Fonte: PINTO, 2004.

De acordo com a Petrobras e com relação ao parque de refino nacional “o atual estado deve voltar-se para a melhoria de qualidade dos produtos, aumento de conversão (redução das frações pesadas) e para a renovação tecnológica”. Para o atendimento dessas necessidades devem-se buscar formas de: compatibilizar o aumento do processamento de petróleo nacional com a redução da produção de óleo combustível; produzir óleo diesel em quantidade e qualidade para atender a demanda futura, levando em consideração a nova especificação quanto ao teor de enxofre e aumentar a produção de derivados leves, buscando maior valor e aumentando a oferta destes produtos (PETROBRAS, 2005)”.

4.2 Demanda por matérias primas petroquímicas

4.2.1 A Indústria Petroquímica

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

Porém o grande impulso para o setor foi a iniciativa governamental de formular um planejamento e de participar ativamente em sua implantação. O plano governamental criou três pólos petroquímicos no país: em Capuava (SP), aproveitando a refinaria existente na região e os planos para a instalação de uma central de produção de matérias-primas que estavam em andamento, em Camaçari (BA) e em Triunfo (RS). Em cada um desses pólos foi instalada uma central de matérias-primas, respectivamente: Petroquímica União, Copene (atual Braskem) e Copesul. Ao redor dessas centrais, instalaram-se diversas empresas de segunda geração.

A indústria petroquímica é um setor que não tem contato com o mercado consumidor final. Seus produtos são utilizados por outros setores produtivos, como por exemplo a têxtil, a de embalagens, a automobilística, a eletro-eletrônica, etc. Ela faz parte portanto dos estágios iniciais de diversas cadeias produtivas.

Em relação à estrutura interna do setor, é comum que o fluxo produtivo seja dividido em três blocos consecutivos: as empresas de primeira, de segunda e terceira gerações (HIRATAKA et al., 2001; MONTENEGRO et al., 1999).

Empresas de primeira geração são aquelas que recebem os insumos da indústria de petróleo (nafta, gás natural, gás de refinaria, etc) e os transformam nas matérias-primas básicas da indústria (as principais: eteno e propeno). São chamadas de centrais petroquímicas, e por facilidade de logística de suprimentos, localizam-se em geral perto de suas fontes de matérias-primas: as refinarias de petróleo e campos de produção de gás natural.

As empresas de segunda geração são aquelas que recebem os petroquímicos básicos e os transformam em substâncias como o óxido de eteno, a serem utilizadas por outras empresas de segunda geração, ou diretamente nos chamados petroquímicos finais, as resinas plásticas como o PVC, o polietileno e poliestireno. Novamente devido à logística de suprimentos, as dificuldades no transporte dos petroquímicos básicos (gases e líquidos inflamáveis), e aos volumes envolvidos, as empresas de segunda geração normalmente se localizam ao redor das empresas de primeira geração, configurando os chamados pólos petroquímicos.

As empresas de terceira geração conformam as resinas plásticas para outras empresas ou para o consumidor final, produzindo, por exemplo: fibras têxteis, materiais para construção civil, auto-peças, embalagens, utilidades domésticas, etc. Devido às características particulares de demanda de cada um desses produtos, as empresas de terceira geração têm se diferenciado e se especializado no atendimento de cada uma das cadeias produtivas específicas, como por exemplo a automobilística, a da construção civil, a de embalagens para alimentos, etc (FLEURY e FLEURY, 1998).

Atualmente, no Brasil, existem quatro grandes empresas na primeira geração do setor, Braskem, Copesul, PQU e Riopol, 50 na segunda geração e mais cerca de 6 mil empresas que atuam na terceira geração do setor, fazendo a conversão dos materiais em bens de consumo (ABIQUIM, 2005).

De forma simplificada, pode-se classificar como indústria petroquímica a cadeia produtiva que se estrutura em torno da utilização de derivados do petróleo, principalmente a nafta petroquímica, da qual se produzem substâncias como o eteno, o propeno (também conhecidos como etileno e propileno, respectivamente) e os hidrocarbonetos aromáticos. A partir do eteno são produzidos, entre outros, plásticos como o polietileno, o PET

(Poli(terafalato de etileno)), a Poliamida (nylon) e os poliésteres, e a partir do propeno, o polipropileno, materiais esses que têm grande demanda em nosso cotidiano: embalagens, utilidades domésticas, artigos eletro-eletrônicos, produtos têxteis, automóveis, etc.

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

Quanto ao fornecimento de insumos, as fontes de matéria-prima para a indústria petroquímica são principalmente duas: a nafta petroquímica, oriunda do petróleo, e o gás natural. Isso revela a forte dependência da indústria do petróleo, fornecedora dos principais insumos para a produção de petroquímicos, como nafta, GLP e gás de refinaria.

4.2.2 Produção de Petroquímicos Básicos

4.2.2.1 Propeno

O propeno pode ser produzido por dois processos de características muito distintas: a pirólise e o craqueamento catalítico fluido (FCC). A pirólise é basicamente um processo térmico de craqueamento, utilizando temperaturas de aproximadamente 800°C, que é limitado em relação a flexibilidade de matéria-prima, nafta petroquímica ou condensado e que está condicionado aos diferenciais de preço e qualidade e à disponibilidade desta matéria-prima. A pirólise ainda apresenta uma limitação em termos da relação propeno/eteno produzida, gerando 45-70 kg de propeno para cada 100 kg de eteno (TALLMAN, 2003).

Já o FCC é um processo catalítico, com maior flexibilidade em relação a cargas passíveis de processamento, relativamente mais pesadas e com especificação muito menos rígidas, quando comparadas às cargas utilizadas em pirólise. Outra característica do FCC é seu perfil de produção mais voltado para produção de propeno. O perfil de produção desejado pode ser ajustado, não só pela modificação de condições operacionais, como também pela alteração do sistema catalítico, que pode ser facilmente trocado ao longo da campanha do FCC.

A capacidade de produção total de propeno no país é de aproximadamente 2.100.000 t/a, considerando-se as centrais petroquímicas, Braskem, Copesul e PQU e as refinarias Petrobras que possuem unidades de separação, REDUC, RLAM e RECAP/RPBC (PINHO, 2005).

4.2.2.2 Eteno

Mundialmente, a exploração comercial de eteno produzido no refino é relativamente reduzida. Nas refinarias da Petrobras, o eteno, um dos componentes da corrente denominada gás de refinaria, constituído por gases oriundos de uma ou mais unidades de refino, é usado hoje apenas para a produção de energia não havendo ainda recuperação deste produto.

As unidades de FCC são as maiores produtoras deste gás e através da adequação do sistema catalítico destas unidades, possuem um grande potencial de contribuição para a produção de eteno. O gás de refinaria apresenta uma série de vantagens em relação às matérias-primas petroquímicas tradicionais, a nafta e o etano do gás natural. Pode-se destacar, entre elas, a concentração relativamente alta de eteno que pode ser recuperado por fracionamento e sem craqueamento integral da corrente. No entanto, caso não sejam feitas modificações no hardware do FCC voltadas para a maximização de petroquímicos, a quantidade de gás de refinaria produzida pelos FCC's torna-se relativamente baixa em comparação às capacidades das centrais petroquímicas. Sendo assim o gás de refinaria pode ser utilizado como matéria-prima complementar à nafta petroquímica ou ao etano do gás natural e apresenta-se como solução viável para a ampliação da capacidade de centrais já existentes (PINHO, 2005).

4.2.3 O mercado de petroquímicos básicos

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.

A indústria química como um todo teve um faturamento US\$1670 bilhões em 2001, sendo desse total, aproximadamente 30% correspondentes à indústria petroquímica. Esta é uma atividade de alto dinamismo, que apresentou crescimento acima da média em relação a outras atividades econômicas, graças ao contínuo crescimento da demanda de seus produtos (HIRUTAKA et al., 2001).

O ano de 2004 foi excelente para o setor petroquímico, apesar da alta do preço do petróleo que, em consequência, aumentou também o principal insumo utilizado pelas petroquímicas, a nafta.

A oferta de produtos petroquímicos ainda está escassa diante da forte demanda tanto do mercado interno quanto do externo. Esse desequilíbrio entre oferta e demanda deve trazer boas margens brutas para as empresas do setor.

4.2.4 Projeções de oferta e consumo de produtos petroquímicos básicos

4.2.4.1 Projeção de Consumo

Partiu-se do consumo aparente nacional dos petroquímicos básicos em 2001 e de estimativas do crescimento do PIB, considerando as duas seguintes hipóteses de trabalho:

a) hipótese conservadora, resultante da aplicação de coeficiente de elasticidade em relação ao PIB, que se supôs crescer 3,5% a.a., em média, a partir de 2006;

b) hipótese otimista, resultante da aplicação de coeficiente de elasticidade em relação ao PIB, que se supôs crescendo a 4,5% a.a.

As elasticidades e as taxas médias anuais de crescimento no período 2002/2010 são as que se seguem, com os arredondamentos julgados aceitáveis (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. Elasticidades e taxas médias anuais de crescimento de petroquímicos básicos no período de 2002 – 2010.

	ELASTICIDADES	TAXAS DE CRESCIMENTO (%A.A.)
Eteno		
Consumo máximo	2,22	10,2
Consumo mínimo	2,22	7,4
Propeno		
Consumo máximo	1,39	6,3
Consumo mínimo	1,39	4,6
Butadieno		
Consumo máximo	1,18	6,7
Consumo mínimo	1,18	5,2
Benzeno		
Consumo máximo	1,26	5,6
Consumo mínimo	1,26	4,1

Fonte: ABIQUIM, 2003.

4.2.4.2 Projeção de Oferta

As ofertas dos principais petroquímicos básicos, eteno e propeno, projetadas, resultaram de informações diretamente fornecidas pelos produtores (COPENE, COPESUL, PQU, RIO POLÍMEROS e PETROBRAS) e relacionadas com seus programas de produção; portanto, os acréscimos de capacidade produtiva planejados já se encontram considerados, do mesmo modo que as paradas programadas de manutenção (Gráfico 4.4 e 4.5).

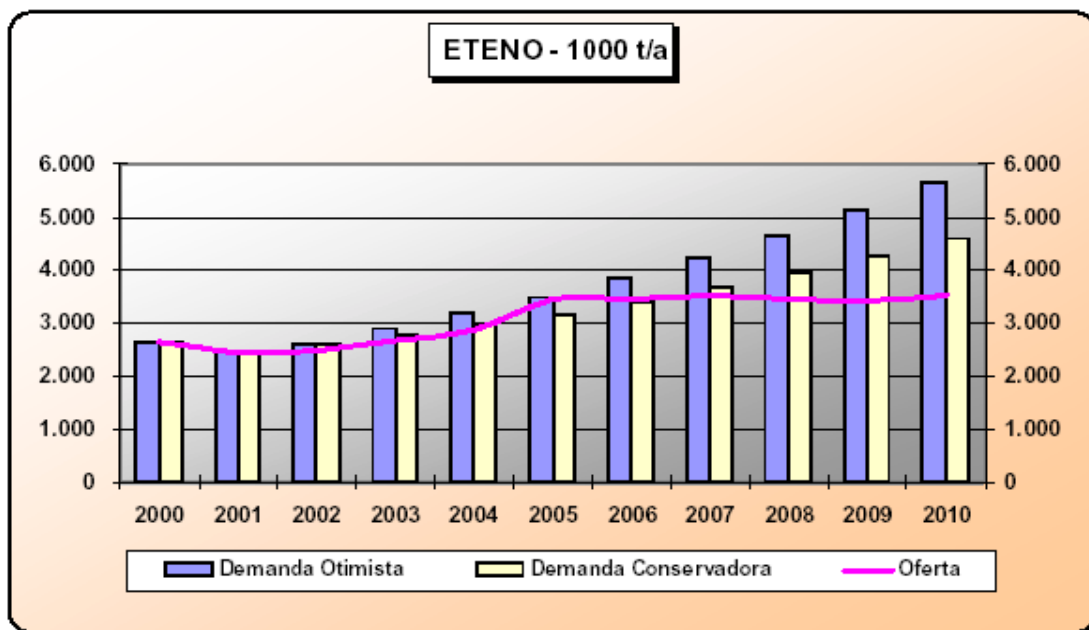


Gráfico 4.3. Demanda e oferta de eteno no período de 2000-2010.

Fonte: ABIQUIM, 2003.

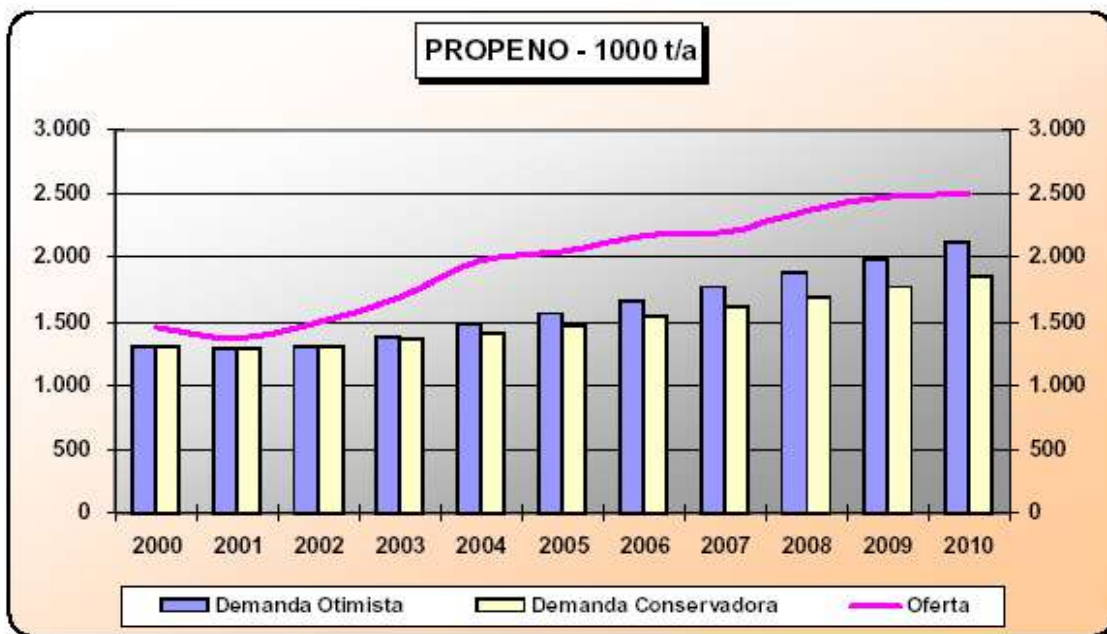


Gráfico 4.4. Demanda e oferta de propeno no período de 2000-2010.

Fonte: ABIQUIM, 2003.

4.2.5 Necessidade de matérias-primas petroquímicas

Os resultados anteriores mostram que, para atender a demanda de eteno ao longo da década, até 2010, haverá necessidade da instalação de novas unidades produtivas ou da expansão das existentes, além das capacidades adicionais já programadas.

Além disso, supondo que toda a expansão adicional fosse feita com base na pirólise de nafta, a quantidade total dessa matéria-prima, para atender a demanda prevista para 2010, será da ordem de 15,8 milhões de toneladas na hipótese conservadora ou 19,4 milhões de toneladas na hipótese otimista (ABIQUIM, 2003).

Levando em conta que a oferta atual 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, de 5,8 ou 9,4 milhões de toneladas, conforme se considere a hipótese conservadora ou a otimista (ABIQUIM, 2003).

O Gráfico 4.6 mostra a demanda da principal matéria prima da indústria petroquímica.

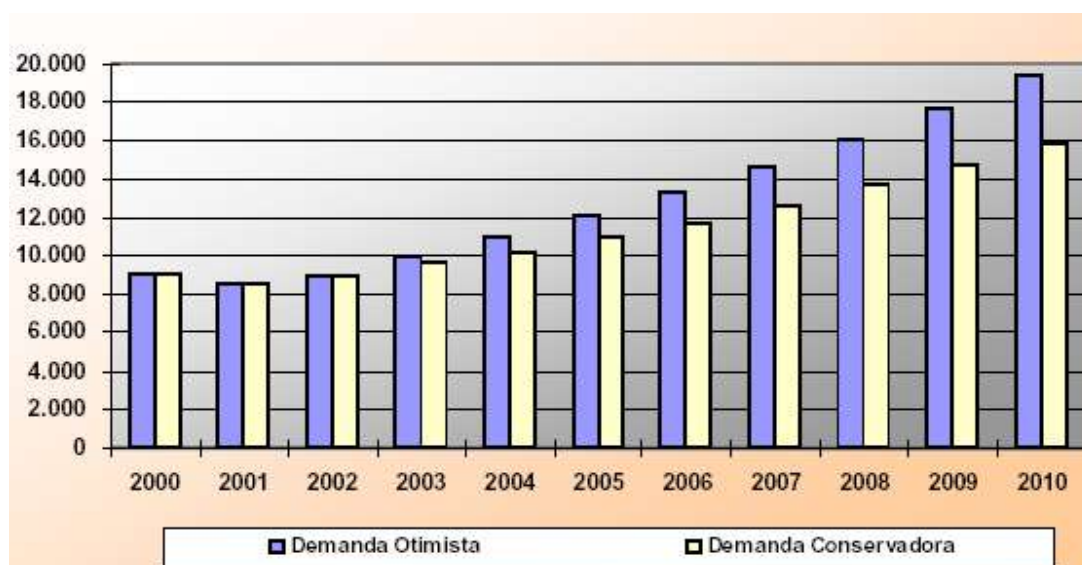


Gráfico 4.5. Demanda de nafta no período de 200-2010.

Fonte: ABIQUIM, 2003.

4.2.6 Alternativas de suprimento

A demanda global de matérias-primas petroquímicas foi estimada em termos de nafta, isto é, como se toda a demanda futura fosse atendida pelo suprimento de nafta. Ressalve-se que, nas projeções de oferta, foi considerada a produção de 500 kt de eteno da Rio Polímeros, a partir de gás natural (ABIQUIM, 2003).

Ocorre que, devido às condições factuais do mercado, dificilmente a demanda adicional de 6 a 9 milhões de toneladas de matérias-primas poderá ser atendida somente pelo aumento do suprimento de nafta, seja de origem interna, seja importada. Assim, serão analisadas a seguir algumas alternativas de suprimento em termos de nafta, gás natural, gases de refinaria e de condensados (ABIQUIM, 2003).

4.2.6.1 Nafta

Até o momento, as três centrais petroquímicas existentes são baseadas em nafta. A Rio Polímeros, unidade situada no Rio de Janeiro, foi projetada para produzir 500 mil t/a de eteno, a partir de 2005, com base em uma mistura de etano e propano.

A demanda atual de nafta é da ordem de 10 milhões de toneladas anuais, sendo cerca de 7 milhões supridos pela Petrobras, de produção interna, e o restante atendido através de importações. As refinarias nacionais, por sua capacidade instalada de cerca de 1.800 mil BPD, teoricamente deveriam ser suficientes para atender toda a demanda interna de nafta. Isso não ocorre por várias razões, entre as quais o uso crescente de crus pesados, de baixo rendimento em nafta (Tabela 4.2), e o direcionamento de uma parcela importante da produção de nafta para o “pool” de gasolina. De fato, a nafta é um constituinte normal das gasolinas produzidas nas refinarias, sendo sua quantidade limitada devido à baixa octanagem que ela apresenta. Acontece que, no Brasil, a presença de álcool etílico na gasolina (com sua elevada octanagem) permite a adição de maiores teores de nafta do que os usuais em outros países (ABIQUIM, 2003).

Tabela 4.2. Rendimento de nafta em diversos tipos de petróleo.

RENDIMENTOS DE NAFTA (%)				
PETRÓLEO	BRENT	ÁRABE LEVE	CABIÚNAS	MARLIN
° API	38	34	25,5	19,3
Nafta (% v/v)	37	17	9,5	9,0

Fonte: ABIQUIM, 2003.

Desse modo, o suprimento adicional de nafta está intimamente relacionado à utilização de crus mais leves (ou condensados) e ao aumento da capacidade de refino no país. A utilização de crus mais leves não é uma alternativa provável, pois como descrito anteriormente, os petróleos encontrados até agora, no mar, são em geral de baixa densidade e a participação desses crus na carga das refinarias brasileiras deverá crescer no futuro próximo.

Assim, o aumento da produção de nafta deverá acompanhar o aumento da capacidade de refino no Brasil. Há anos, porém, que os investimentos em Refino, no Brasil, se resumem à melhoria de qualidade dos produtos e ao aumento da conversão de frações pesadas em outras mais leves. Não há investimento em novas refinarias, principalmente porque a atividade de refino, no Brasil e no resto do mundo, passa por uma fase de baixa atratividade.

Estudo recente da ANP – Agência Nacional do Petróleo mostra que a importação líquida de derivados de petróleo já é da ordem de 142.000 BPD e que, admitindo um crescimento da demanda interna de 3% a.a., as importações de derivados poderão atingir o nível de 600 a 800 mil BPD, em 2010, caso não haja novos investimentos em refino.

Essa constatação levou o IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás a propor ao Ministério de Minas e Energia, em 16 de outubro de 2002, a implantação de um Programa Especial, de âmbito nacional, para promover a instalação de uma capacidade adicional de refino de cerca de 800 mil BPD até 2010.

Ao mesmo tempo, o IBP propõe que se criem incentivos para o uso interno dos petróleos pesados de origem nacional, evitando a sua exportação como vem ocorrendo.

Admitindo-se a instalação de uma capacidade adicional de refino, nos próximos 10 anos, de aproximadamente 800 mil BPD e que as novas instalações sejam alimentadas com um mix de petróleos cujo rendimento médio de nafta seja da ordem de 10%, isso significará um aumento na produção interna de nafta da ordem de 3.300 mil t/a (ABIQUIM, 2003).

A esse esforço, outros deverão se seguir para complementar as necessidades futuras de matérias-primas petroquímicas.

4.2.6.2 Gás Natural

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

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

O gás restante, após a reinjeção, pode ser destinado à comercialização quando há mercado e infra-estrutura de transporte ou, simplesmente, queimado.

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

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

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

São apresentadas a seguir as reservas e a produção nacional de gás natural, nos anos de 2000 e 2001 (Tabela 4.3).

Tabela 4.3. Reservas Nacionais de Gás Natural

	Unidade da Federação	Gás Natural	
		Reserva Provada	Reserva Total
		31/12/2001 (milhões de m3)	31/12/2001 (milhões de m3)
Terra	Amazonas	44.546	75.324
	Ceará	0	0
	R.G. Norte	3.918	4.110
	Alagoas	5.766	8.875
	Sergipe	3.918	4.110
	Bahia	19.774	28.396
	Espírito Santo	2.288	2.588
	Paraná	0	756
	Sub-Total Terra	77.159	121.049
Mar	Ceará	1.186	1.239
	R.G. Norte	15.930	15.113
	Alagoas	1.154	1.280
	Sergipe	4.132	6.373
	Bahia	193	5.207
	Espírito Santo	9.499	16.642
	Rio de Janeiro	106.246	159.425
	São Paulo	4.273	4.273
	Paraná	68	1.771
Sub-Total Mar	142.682	211.323	
Total Nacional	219.841	332.373	

Fonte: ABIQUIM, 2003.

Observa-se que as reservas brasileiras de gás natural são modestas, representando menos de 0,2% das reservas mundiais provadas.

A produção de gás natural no Brasil está fortemente associada à produção de petróleo. Por esta razão, a maior produção em nível nacional ocorre no estado do Rio de Janeiro, mais precisamente na Bacia de Campos. Mais de 94% do gás natural produzido nesse Estado estão associados ao petróleo.

Em janeiro de 2000, a produção total de gás natural no Estado do Rio de Janeiro foi de 14 milhões de m³/dia. Desse total, apenas 8,5 milhões de m³/dia foram processados nas UPGN's. Do gás residual efluente das UPGN's, 3,9 milhões de m³/dia foram comercializados pelas distribuidoras de gás (CEG e CEG-Rio), 2,6 milhões de m³/dia foram destinados ao consumo próprio da Petrobras e 2,0 milhões de m³/dia foram enviados à Comgás, em São Paulo (ABIQUIM, 2003).

Visando o aumento dos volumes de gás processados no Rio de Janeiro, a Petrobras tem preparado uma série de investimentos que contemplam:

- Instalação de capacidade adicional de compressão nas plataformas para aumentar os volumes de gás enviados às bases terrestres e reduzir os atuais percentuais de queima;
- Implantação de uma nova UPGN em Cabiúnas, com capacidade total de processamento de 9,0 milhões de m³/dia, dividida em dois módulos de 4,5 milhões de m³/dia cada e com capacidade para recuperar 94% do etano presente no gás natural;
- Implantação do gasoduto Campos-Vitória para escoamento da produção adicional de gás, e conseqüentemente ampliação do mercado de consumo de gás como combustível.

Com as novas UPGN's, a capacidade total de processamento de gás natural passará de 8,5 milhões de m³/dia para 17,6 milhões de m³/dia. Essa quantidade de gás está

comprometida com a Rio Polímeros, ou seja, qualquer produção adicional de olefinas só será possível com o aumento da oferta de gás natural (ABIQUIM,2003).

Fora do Rio de Janeiro, com as reservas de gás natural já conhecidas em outros Estados, somente no eixo Alagoas-Bahia existe a possibilidade de produção de eteno a partir de etano, assim mesmo em quantidade limitada a cerca de 200.000 t/a de eteno. As reservas do Amazonas são consideradas muito distantes dos centros consumidores.

Isso significa que novas produções de olefinas no futuro próximo, a partir de gás natural, terão que se basear em gás importado. No momento, com vistas à importação, as reservas de gás natural mais importantes para o Brasil são as bolivianas. Já existe um gasoduto em operação, ainda subutilizado, mas projetado para transportar cerca de 30 milhões de m³/dia no futuro (ABIQUIM, 2003). A composição do gás natural da Bacia de Campos e da Bolívia está apresentada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Composição do Gás Natural da Bacia de Campos e da Bolívia.

<i>Composição Gás/Elemento</i>	BACIA DE CAMPOS		BOLÍVIA	
	<i>Volume (%)</i>	<i>Peso (%)</i>	<i>Úmido Volume (%)</i>	<i>Seco Volume (%)</i>
<i>Metano</i>	82,975	66,100	85,670	91,800
<i>Etano</i>	8,226	12,300	7,030	5,580
<i>Propano</i>	4,912	10,800	3,050	0,970
<i>Butanos</i>	2,087	6,100	1,270	0,050
<i>Pentanos +</i>	0,823	3,200	0,780	0,100
<i>Nitrogênio</i>	0,642	0,900	1,360	1,420
<i>Dióxido de Carbono</i>	0,333	0,600	0,840	0,080
TOTAL	99,998	100,000	100,000	100,000

Fonte: PETROBRAS, 2003.

Obs: Volumes a 20 °C e 1 atm

Existe o projeto da construção do gasoduto Uruguaiana - Porto Alegre, trazendo o gás natural argentino até a capital gaúcha. Este gás, antes de chegar a Uruguaiana, entre outras localidades, passa pelo Pólo de Bahia Blanca. Neste local, boa parte do etano é

retirado do gás natural (projeto Mega, onde a fração de etano, por contrato, se destina à produção de eteno pela Dow). Desta forma, torna-se praticamente inviável a produção de eteno a partir do gás natural argentino (ABIQUIM, 2003).

Outro projeto em estudo é o gasoduto Cruz Del Sur, projeto que prevê a construção de um duto de Buenos Aires (Argentina) à Montevideu (Uruguai). A ampliação deste projeto vislumbra a construção de um outro trecho com extensão de aproximadamente 914 km, ligando Colônia (Uruguai) a Porto Alegre. Pela mesma razão já comentada, este gás não terá uma concentração de etano suficiente para viabilizar um projeto de produção de eteno a partir do mesmo.

Estes são projetos já existentes. Poderão, no futuro, surgir outros projetos viabilizando a construção de novos dutos, trazendo gás natural até mesmo de outros países da América Latina para o Brasil. Por enquanto, não se tem notícia de novas fontes de gás natural para o nosso país (ABIQUIM, 2003).

As reservas atuais de gás natural da América do Sul e da América Central são mostradas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Reservas de Gás Natural (fim de 2001)

Países	Trilhões de metros cúbicos
Argentina	0,78
Bolívia	0,68
Peru	0,30
Brasil	0,22
Colômbia	0,12
Equador	0,10
Trinidad e Tobago	0,66
Venezuela	4,18
Outros da América Central e do Sul	0,12
Total da América Central e do Sul	7,16

Fonte: PETROBRAS, 2001

4.2.6.3 Gás de Refinaria

Outra matéria-prima possível de ser utilizada na produção de eteno é o gás de refinaria oriundo do processo de “craqueamento catalítico” da unidade FCC. Esta matéria-prima pode ser normalmente usada como carga complementar em plantas de eteno devido à concentração expressiva de eteno e etano nela encontrada, conforme mostrado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Composição do Gás de Refinaria disponível para a ampliação da PQU.

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

Fonte: ABIQUIM, 2003.

É interessante mencionar as inovações introduzidas no processo de craqueamento catalítico, particularmente nos sistemas de catalisadores, que estão transformando as unidades de FCC, características das instalações de refino, em importante instrumento na produção de olefinas leves, como o eteno e o propeno. Novas tecnologias tais como o DCC (Deep Catalytic Cracking), o CPP (Catalytic Pyrolysis Process) e o RFCC desenvolvido pela Petrobras, partindo de cargas mais pesadas, fazem uma ponte entre FCC tradicional e a pirólise térmica. Pode-se dizer que esses novos processos caminham no sentido de uma maior integração entre refino e petroquímica e reforçam a utilização de gases de refinaria como fonte de produção de olefinas leves (ABIQUIM, 2003).

De modo a reduzir problemas logísticos para o fornecimento desse gás, a Central Petroquímica deve estar próxima à Refinaria. Há necessidade também da construção de dutos entre o fornecedor e o consumidor do gás.

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

Considerando que cerca de 45 % da massa do gás de refinaria constitui-se na corrente C2 e que esta gera aproximadamente 70% de eteno na pirólise, o rendimento em eteno será ao redor de 32% para cada tonelada de gás processado, excluindo-se perdas. Desta forma, as aproximadamente 400 mil toneladas/ano de gás de refinaria geradas em duas das quatro refinarias de São Paulo produziriam cerca de 130 mil toneladas/ano de eteno (ABIQUIM, 2003).

4.2.6.4 Condensado

O forte crescimento da demanda por petroquímicos básicos ocorrido no mundo, entre 1990/1997, pressionou consideravelmente os estoques de matérias-primas e seus respectivos preços. Conseqüentemente, condensados de gás natural e outras matérias-primas líquidas mais pesadas, a exemplo de: naftas, gasóleos e condensados, foram significativamente requisitadas.

Assim, é esperado um incremento substancial no uso de gasóleos e condensados, que, até então, não estavam sendo processados largamente como carga das plantas de pirólise. A América do Norte, a Europa e a Ásia estão considerando fortemente esta alternativa e implementando investimentos adicionais, necessários para flexibilizar o *cracking* dessas correntes em suas unidades, que, atualmente, operam com nafta. A Tabela 4.7 mostra a expectativa de matérias-primas para a indústria petroquímica.

Tabela 4.7. Expectativa de matérias-primas para a petroquímica (milhões t/a)

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

Fonte: CMAI

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

De qualquer forma, a tendência é que o mercado de condensado cresça à medida que os produtores de olefinas encontrem dificuldades para garantir seu suprimento de nafta. O condensado, então, passa a ser uma opção real para aqueles que tem flexibilidade operacional de carga.

Note-se que os condensados já são processados, no Brasil, seja como carga das refinarias ou diretamente pelas próprias Centrais, em menor escala. Evidentemente, a efetiva utilização dos condensados vai depender do seu preço relativo no mercado.

A gasolina natural recuperada durante o processamento do gás natural tem seu preço balizado pelo mercado de gasolina *unleaded*, livre de aditivos (sem chumbo), no mercado americano. A maior parte, que não é misturada com óleo cru, é enviada para o pool de

gasolina ou isomerizada (elevar o teor de octanas). Poucos produtores de olefinas dependem de gasolina natural como uma fonte importante de matéria-prima.

O condensado argelino é usado como carga de refino e como carga petroquímica nos Estados Unidos e na Europa. Assim sendo, seu preço é influenciado por ambos os usos. Por outro lado, o condensado de Arun (Indonésia), de alto teor naftênico, tem seu preço fortemente impactado pelo refino.

Mesmo levando em conta a sazonalidade de preço dos condensados, com base nos números acima, acredita-se que, em 2010, o Brasil poderá estar usando cerca de três milhões de toneladas ou mais de condensado (ABIQUIM, 2003).

CAPÍTULO 5

PRINCIPAIS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS

Este capítulo descreve os dois principais processos de produção de olefinas leves: O Craqueamento a Vapor (*Steam Cracker*) e o Craqueamento Catalítico Fluido (FCC).

5.1 Craqueamento a Vapor (Steam Cracking)

5.1.1 Aspectos Introdutórios

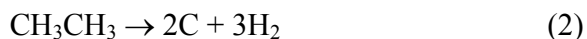
A principal rota para produção de olefinas leves, especialmente etileno, é o craqueamento a vapor de hidrocarbonetos. As cargas de alimentação para as unidades de craqueamento a vapor são principalmente a nafta pretoquímica, gasóleos e condensados.

As reações de craqueamento envolvem a quebra de ligação, e uma substancial quantidade de energia é necessária para conduzir a reação para produção de olefinas.

A mais simples parafina e a carga mais usada para produção de etileno é o etano, o qual é obtido do gás natural líquido. O craqueamento do etano pode ser visualizada como uma reação de desidrogenação, onde o hidrogênio é um subproduto (Reação 1).



A reação é altamente endotérmica, sendo favorecida a temperaturas elevadas e pressões baixas. Vapor super aquecido é usado para reduzir a pressão parcial da reação dos hidrocarbonetos. Vapor super aquecido também reduz depósito de carbono que são formados pela pirólise de hidrocarbonetos em altas temperaturas (MATAR, 1994). Por exemplo, pirólise de etano produz carbono e hidrogênio (Reação 2):



5.1.2 Processo de Craqueamento a Vapor (*Steam Cracker*)

Um típico craqueador de etano tem diversos fornos de pirólise idênticos onde o etano é craqueado com vapor como um diluente. A temperatura de craqueamento está na faixa de 800°C. O efluente do forno é enviado a um trocador de calor e resfriado por uma corrente de água, onde o vapor é condensado e reciclado para o forno de pirólise. Depois o gás craqueado é tratado para remover gases ácidos. O hidrogênio e metano são separados dos produtos de pirólise no dematanizador. O efluente é então tratado para remover acetileno, e o etileno é separado do etano. A fração de fundo é separada no deetanizador em etano e C_3^+ . O etano é então reciclado ao forno de pirólise.

Uma planta de olefinas que usa carga líquida, como a nafta, requer um forno adicional de pirólise, um trocador de calor para o efluente e um fracionador primário para separação do óleo combustível (MATAR, 1994).

5.1.2.1 Variáveis do Processo

As variáveis importantes do processo são temperatura do reator, tempo de residência, e relação vapor/hidrocarboneto. Características da carga de alimentação são também consideradas, desde que elas influenciam a severidade do processo.

i. Temperatura

Reações de craqueamento a vapor são altamente endotérmicas. O aumento da temperatura favorece a formação de olefinas, olefinas de alto peso molecular, e aromáticos. Temperaturas ótimas são usualmente selecionadas para maximizar a produção de olefinas e minimizar a formação de depósitos de carbono.

A temperatura do reator é também uma função da carga de alimentação usada. Hidrocarbonetos de pesos moleculares maiores geralmente craqueam a temperaturas mais baixas do que compostos de pesos moleculares mais baixos. Por exemplo, a temperatura de craqueamento do etano é aproximadamente 800°C enquanto da nafta está em torno de 675-700°C (MATAR, 1994).

ii. Tempo de Residência

Nos processos de craqueamento a vapor, olefinas são formadas como produtos primários. Aromáticos e hidrocarbonetos de cadeias mais longas resultam de reações secundárias da formação de olefinas. Tempos de residência curtos são requeridos para alto rendimento de olefinas. Quando etano e gases mais leves são usados como cargas, tempos de residência mais curtos são usados para maximizar a produção de olefinas e minimizar BTX (Benzeno, Tolueno, Xileno) e rendimento de líquidos; tempos de residência de 0.5-1.2 segundos são comuns.

Craqueamento de cargas líquidas para produção de olefinas e aromáticos como benzeno, tolueno e xileno, requer um tempo de residência maior do que para etano. No entanto, tempo de residência é influenciado pela temperatura de reação e outras variáveis.

Um aspecto importante no craqueamento de cargas líquidas que melhora o rendimento de etileno é o forno de Milisegundo, que opera entre 0.03-0.1 segundos com uma temperatura de saída na faixa de 870-925°C (MATAR, 1994).

iii. Relação vapor/hidrocarboneto

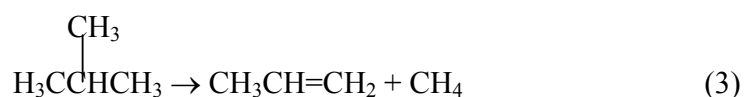
Uma elevada relação vapor/hidrocarboneto favorece a formação de olefinas. O vapor reduz a pressão parcial da mistura de hidrocarboneto e aumenta o rendimento de olefinas. Cargas pesadas de hidrocarbonetos requerem mais vapor do que cargas gasosas, uma vez que é necessária a redução de depósitos de coque nos tubos do forno. Cargas

líquidas e resíduos de petróleo têm compostos aromáticos polinucleares complexos, que são precursores de coque. A proporção entre vapor e etano é aproximadamente 0.2:1 e 1:1.2 para cargas líquidas (MATAR, 1994).

iv. Cargas

Cargas para unidades de craqueamento a vapor variam bastante, desde gases de hidrocarbonetos a resíduos de petróleo. Devido à diferença nas taxas de craqueamento de vários hidrocarbonetos, a temperatura do reator e o tempo de residência variam. Como mencionado anteriormente, hidrocarbonetos de cadeia longa craqueiam mais facilmente do que compostos de cadeia mais curta e requer temperaturas mais baixas.

A composição das cargas também determina parâmetros de operação. As velocidades de craqueamento dos hidrocarbonetos diferem de acordo com a estrutura. Hidrocarbonetos parafínicos são mais fáceis de craquear do que cicloparafínicos. Isoparafinas como isobutano e isopentano dão altos rendimentos de propileno. Isto é esperado, porque a quebra no carbono terciário é mais fácil (Reação 3):



A Tabela 5.1 mostra os rendimentos do craqueamento a vapor de diferentes cargas.

Tabela 5.1. Rendimentos estimados de craqueamento a vapor de diferentes cargas.

Rendimento (peso%)	Carga				
	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gás Natural
H ₂ +CH ₄	13	28	24	26	18
Etileno	80	45	37	30	25
Propileno	2.4	15	18	13	14
Butadieno	1.4	2	2	4.5	5
Mistura de butenos	1.6	1	6.4	8	6
C ₅ ⁺	1.6	9	12.6	18.5	32

Fonte: MATAR, 1994.

v. Craqueamento de cargas gasosas

O principal gás para produção de etileno é o etano. Propano e butano ou mistura deles, GLP, são também usados, mas em menor extensão. Eles são especialmente usados quando coprodutos como propileno, butadieno, e os butenos são requeridos. A vantagem de usar etano como carga para unidade de craqueamento é o alto rendimento de etileno com mínima formação de coprodutos. As condições operacionais para craqueamento de etano são as seguintes:

Temperatura, °C = 750 - 850

Pressão, Hg/cm² = 1 - 1.2

Vapor/ HC = 0.5

As condições operacionais para craqueamento do propano são similares as condições do etano, exceto para a temperatura de queima, que é relativamente mais baixa (hidrocarbonetos de cadeias mais longas craqueiam mais fácil). Entretanto, mais subprodutos são formados do que com o etano, e a seção de separação é mais complexa. Propano apresenta baixo rendimento de etileno, altos rendimentos de propileno e butadieno,

e significativamente mais aromáticos. Gás residual, principalmente H_2 e metano, é produzido cerca 2,5 vezes mais do que produzido quando o etano é usado. Aumentando a severidade da unidade de craqueamento de propano aumenta os rendimentos de etileno e gás residual e diminui o rendimento de propileno (MATAR, 1994).

Craqueamento de n-butano é também similar ao etano e propano, mas o rendimento em etileno é bem menor. O craqueamento de propano ou butano apresenta rendimentos líquidos aproximados, no entanto, misturas de propano e butano têm sido importantes para produção de olefinas C_2 - C_4 .

vi. Craqueamento de cargas líquidas

A carga líquida mais usada para produção de olefinas é a nafta. A razão de olefinas produzidas no craqueamento a vapor da carga líquida, depende principalmente do tipo de carga e em menor extensão, das variáveis de operação. Cargas líquidas são usualmente craqueadas com tempos de residência mais baixos e mais altas razões de vapor do que aquelas usadas para cargas gasosas. A seção de reação da planta é essencialmente a mesma como a da carga gasosa.

Para a carga gasosa, os máximos rendimentos de olefinas são obtidos a baixas pressões parciais de hidrocarbonetos, pressões reduzidas e baixos tempos de residência. Uma vantagem de usar cargas líquidas ao invés de cargas gasosas na produção de olefinas é o largo espectro de coprodutos obtidos. Por exemplo, o craqueamento a vapor de nafta produz, além de olefinas e diolefinas, gasolina de pirólise rica em BTX. A Tabela 5.2 mostra os produtos do craqueamento a vapor da nafta em condições de baixa e alta severidade (MATAR, 1994).

Tabela 5.2. Produtos do craqueamento a vapor da nafta

Produtos	Severidade do Craqueamento	
	<i>Baixa</i>	<i>Alta</i>
Metano	10.3	15
Etileno	25.8	31.3
Propeno	16.0	12.1
Butadieno	4.5	4.2
Butenos	7.9	2.8
BTX	10	13
C ₅ ⁺	17	9
Óleo Combustível	3	6
Outros	5.5	6.6

Fonte: MATAR, 1994.

Nota-se que operação a alta severidade aumentou a produção de etileno e do subproduto metano e diminuiu a de propileno e butenos. Abaixo segue as condições operacionais típicas para o craqueamento da nafta:

Temperatura = 800 °C

Pressão = Atmosférica

Vapor/HC = 0.6-0.8 Kg/Kg

Tempo de Residência = 0.35s

5.2 Craqueamento Catalítico Fluido (FCC)

5.2.1 Aspectos Introdutórios

O FCC é um processo flexível de conversão de frações pesadas em produtos de maior valor agregado, que permite, através da alteração de variáveis operacionais e sistema catalítico, direcionar o perfil de rendimentos da unidade para uma maior adequação à demanda, levando assim a uma maior lucratividade para o refinador.

O craqueamento catalítico é um processo de refino que visa aumentar a produção de gasolina, GLP e olefinas de uma refinaria, através da conversão de cortes pesados provenientes da destilação do petróleo (gasóleo e resíduos), em frações mais leves. É um processo largamente utilizado em todo o mundo, uma vez que a demanda de gasolina em vários países é superior a dos óleos combustíveis. O craqueamento catalítico corrige a produção de gasolina, GLP e olefinas, suplementando a diferença entre a quantidade obtida diretamente do petróleo e a requerida pela refinaria, atendendo ao mercado de sua área de influência.

Originalmente os processos de craqueamento surgiram da necessidade de produção de gasolina em quantidade e qualidade suficiente de modo a atender à crescente demanda desse combustível.

Em 1913, toda a gasolina obtida era por destilação direta do petróleo, portanto, tanto a qualidade como a quantidade dependiam unicamente do tipo de cru refinado. Como existia grande variedade de petróleos, havia também uma grande variação no rendimento e na qualidade das gasolinas. Em média, entretanto, o rendimento situava-se em torno de 20% em volume, para um produto com índice de octanagem Research de 60.

A partir da segunda década do século XX, começaram a surgir processos comerciais de craqueamento, objetivando suprir as necessidades da indústria automobilística. Iniciando com o craqueamento térmico, o processo mais tarde passou a utilizar a versão catalítica, em leitos fixos, móvel ou fluidizado. Esta última concepção desenvolvendo-se de forma notável, até atingir o estágio atual, onde o craqueamento catalítico fluido é praticamente um processo imprescindível às modernas refinarias.

O FCC (Fluid Catalytic Cracking) é hoje um processo largamente difundido em todo o mundo, devido principalmente à dois fatores. O primeiro deles consiste no fato de contribuir eficazmente com a refinaria no sentido de ajustar sua produção às reais necessidades do mercado consumidor local, devido à sua grande flexibilidade operacional.

O segundo fator que tornou consagrado o processo está ligado ao aspecto econômico. Transformando frações residuais, de baixo valor comercial, em derivados nobres de alto valor, tais como gasolina, GLP e petroquímicos básicos, eteno e propeno, o craqueamento catalítico aumenta em muito os lucros da refinaria, devido à sua extraordinária rentabilidade.

Hoje o FCC passa por uma nova fase. Concebido inicialmente para o processamento de gasóleos, o processo está migrando atualmente para o craqueamento de resíduo atmosférico. Devido ainda ao menor valor comercial dessa fração, a rentabilidade passa a ser bem maior, tornando o craqueamento ainda mais atrativo. Para isso, o desenvolvimento de novos catalisadores de maior eficiência, bem como inovações e concepções mais arrojadas no projeto básico, permitem a evolução do processo para um outro estágio (ABADIE, 2002).

5.2.2 Descrição Sumária do Processo

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

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

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

A fracionadora produz, como corte lateral, um óleo leve de faixa de ebulição semelhante ao diesel conhecido como Óleo Leve de Reciclo (Light Cycle Oil – LCO) ou Diesel de Craqueamento.

Pelo topo da torre sai uma corrente gasosa composta de nafta (gasolina) de craqueamento e de hidrocarbonetos mais leves que, uma vez resfriada e condensada parcialmente, gera no tambor de acúmulo duas correntes. A corrente gasosa é composta de hidrocarbonetos leves (C_1 , C_2 , C_3 , e C_4), enquanto a fração líquida é constituída de nafta instabilizada (grande quantidade de gases leves dissolvidos). Ambas as correntes são enviadas à seção de recuperação de gases.

A finalidade da seção de recuperação de gases é, através de operações de compressão, absorção, retificação e destilação em várias etapas, processar as correntes de gases e de nafta instabilizada, e dela separar três frações distintas, o Gás Combustível (C_1 e C_2), o Gás Liquefeito (C_3 e C_4) e a nafta de Craqueamento (C_5 e C_{12}).

As correntes acima mencionadas são enviadas em seguida à seção de tratamento onde, por intermédio de produtos químicos, tais frações têm seus respectivos teores de enxofre consideravelmente reduzidos. Os processos utilizados são: Tratamento com Di-Etanol- Amina (DEA) para remoção do H_2S do Gás Combustível e do Gás Liquefeito, e o Tratamento Cáustico Regenerativo (Merox), que remove mercaptans do GLP e da Nafta de Craqueamento (gasolina). Após essas operações as frações são destinadas à estocagem (Figura 5.1).

A corrente de gás ácido, proveniente do Tratamento DEA, rica em gás sulfídrico, é normalmente enviada à Unidade de Recuperação de Enxofre (URE), onde, através de uma queima controlada da corrente gasosa, tem-se então a produção de enxofre elementar.

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

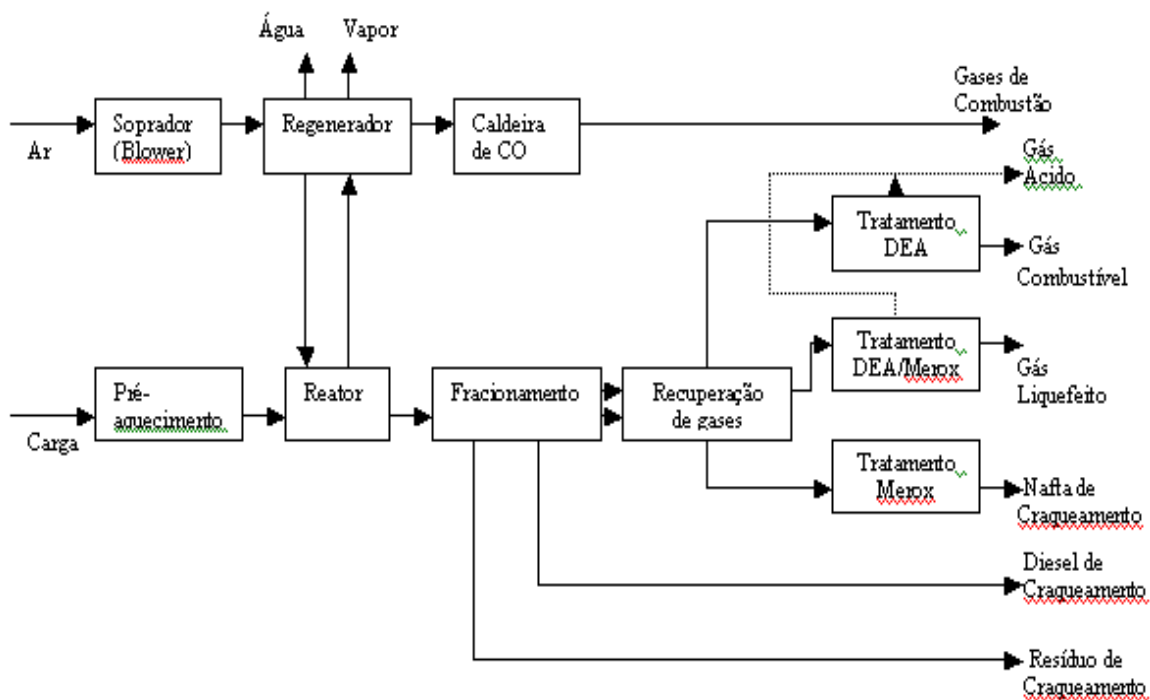


Figura 5.1. Diagrama de blocos do craqueamento catalítico fluido.

Fonte: ABADIE, 2002.

5.2.3 Características da Carga para Craqueamento

A carga normalmente usada em FCC é um gasóleo obtido por destilação a vácuo, com faixa de destilação intermediária entre o óleo diesel e o resíduo de vácuo. Embora as unidades de craqueamento sejam bastantes flexíveis para processarem grandes variedades de cargas, existem no entanto algumas limitações (ABADIE, 2002).

As propriedades da carga que podem exercer maior influência no processo são:

- *faixa de destilação* – o limite inferior situa-se em torno de 320°C. Os compostos presentes na carga de ponto de ebulição menor que este valor, são refratários ao craqueamento, obrigando para a sua decomposição, condições mais severas. Por outro lado, frações muito pesadas não craqueam bem, produzindo tão somente coque e gás combustível. A faixa de destilação usualmente empregada varia de 340°C a 570°C;

- *resíduo de carbono* – está relacionado com a formação do coque, embora o rendimento deste produto seja função de outros parâmetros. O resíduo de carbono deve ser baixo, para minimizar-se a formação de coque. De um modo geral o resíduo de carbono deve ser menor que 1,5% em peso;

- *fator de caracterização (KUOP)*- quanto mais parafínica for a carga, mais fácil ela será craqueada. Assim, quanto maior for o fator de caracterização, menos severas serão as condições de craqueamento.

As firmas projetistas recomendam que o K_{UOP} da carga não seja menor que 11,5, uma vez que os anéis aromáticos não são rompidos pelo catalisador.

- *teor de metais* – os metais presentes na carga afetam a atividade e a seletividade do catalisador, desativando-o rapidamente. Para que o conteúdo de metais presentes na carga não provoque o envenenamento do catalisador, a seguinte condição deve ser obedecida:

Fe + V + 10 (Ni +Cu) <5 ppm

5.2.4 Produtos do Craqueamento Catalítico

Gás combustível: É composto de H₂, C₁, C₂ e C₂⁼. Antes de sair da unidade, esta mistura é tratada com DEA (Di-etanol-amina), que remove o H₂S, que é utilizado como matéria-prima na fabricação de enxofre.

O FCC é o principal produtor de gás combustível em uma refinaria, gás este que é normalmente consumido em fornos e caldeiras das diversas unidades.

GLP e correntes C₃ e C₄: A unidade de craqueamento catalítico também é a principal responsável pela geração de GLP. O gás liquefeito pode ser decomposto em duas correntes (C₃ e C₄) para utilização específica nas indústrias petroquímicas.

Gasolina: Possui um alto teor de olefinas, isoparafinas e aromáticos que lhes conferem um alto índice de octana (≈ 80), o que permite uma redução no consumo do CTE (Chumbo Tetra-etila). Devido ao alto teor de olefinas, apresenta uma maior tendência à formação de gomas, o que é indesejável.

Gasóleos: São oriundos das moléculas não convertidas da carga original da unidade (gasóleo de vácuo). Possuem um teor razoável de cadeias aromáticas de alto peso molecular, devido à impossibilidade do catalisador romper os anéis benzênicos.

São separados em três frações, conforme as suas faixas de destilação. A fração mais leve é conhecida como Óleo Leve de Reciclo ou “*Light Cycle Oil*” (LCO). Sua faixa de destilação é compatível com a do óleo diesel e a ele é adicionado, desde que o seu teor de enxofre o permita. Quando isto não ocorre, o LCO é utilizado para o acerto da viscosidade de óleos combustíveis.

A fração intermediária é conhecida como Óleo Pesado de Reciclo, ou “*Heavy Cycle Oil*” (HCO). Sua faixa de destilação enquadra-se como um óleo combustível de baixa viscosidade, e parte dele era antigamente adicionado a esse óleo. Em unidades modernas, o HCO não é mais retirado da unidade, sendo toda a sua vazão reciclada ao conversor. Assim, uma nova oportunidade é fornecida às suas moléculas de craquearem.

Finalmente a fração mais pesada, residual, é conhecido como “Óleo clarificado ou Óleo Decantado” (CLO). O seu nome provém do modo como são eliminadas as partículas de catalisador que, sendo arrastadas pelos gases efluentes do reator, alojam-se, preferencialmente, nas frações mais pesadas.

O óleo clarificado, devido à sua alta concentração de núcleos aromáticos policondensados, pode ser utilizado como matéria-prima para obtenção de negro de fumo (carga de borracha) ou coque de petróleo (produção de eletrodos de grafite). Quando o CLO não é usado para as finalidades acima descritas, ele é adicionado à corrente de óleo combustível.

Coque: São substâncias poliméricas de altos pesos moleculares e elevadas percentagens de carbono que se depositam na superfície do catalisador, abaixando a sua eficiência. Para que a atividade do mesmo seja restabelecida, o coque é queimado no regenerador, e da sua combustão, é gerado todo o calor necessário ao processo (ABADIE, 2002).

5.2.5 Características do Catalisador de Craqueamento

O catalisador empregado nas reações de “*cracking*” é um pó granular, finíssimo, de alta área superficial, à base de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Este pó, quando é atravessado por uma corrente gasosa, comporta-se de modo semelhante à um fluido. Esse fenômeno denomina-se fluidização.

Existem três formas diferentes de catalisador, que são: baixa alumina (11-13 % Al_2O_3), alta alumina (25% Al_2O_3) e do tipo zeolítico (cristalino).

O catalisador de craqueamento tem as seguintes funções:

- promover as reações do craqueamento em condições de pressão e temperatura muito mais baixas do que as requeridas no craqueamento térmico;

- transportar o coque depositado na sua superfície para o regenerador, onde será queimado, gerando calor;

- atuar como agente de transferência de calor, retirando-o da zona de combustão e utilizando-o para aquecer e vaporizar a carga, elevando a sua temperatura para possibilitar e manter as reações de craqueamento (ABADIE, 2002).

A preferência que o processo de craqueamento apresenta pela produção de gasolina e GLP, em relação à formação de coque, é traduzida em termos de seletividade, decorrente basicamente das propriedades de catalisador, que podem ser visualizadas no Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Rendimento de acordo com o tipo de catalisador.

Tipo de Catalisador	Baixa Alumina	Alta Alumina	Zeolítico
Rendimento de gasolina (%)	53	50	64
Rendimento de coque (%)	11	8	6

*feito para um mesmo nível de conversão (75%).

Fonte: ABADIE, 2002.

A seletividade, no entanto, para um mesmo tipo de catalisador, pode ser alterada pela ocorrência de reações secundárias de craqueamento, como consequência dos contaminantes metálicos depositados na superfície das partículas do catalisador.

5.2.6 Atividade de um Catalisador

A atividade de um catalisador é uma medida direta da capacidade do catalisador em promover as reações de craqueamento. Ela é caracterizada por um maior rendimento de produtos comerciais em relação a quantidade de catalisador utilizando, sendo função de sua composição química e de sua área superficial.

Com o uso, o catalisador vai perdendo sua atividade (mais fortemente no início, regredindo progressivamente com o tempo) devido às contaminações que vai sofrendo com o processo (coque e metais). Por isto, periodicamente é feita a adição de catalisador virgem para manter a sua atividade, bem como repor o inventário, para compensar as perdas pela chaminé (ABADIE, 2002).

A desativação pode ser notada por um aumento anormal da quantidade de hidrogênio e metano produzida.

Um catalisador de craqueamento pode apresentar-se de três formas distintas:

- *catalisador virgem*: é aquele que ainda não tomou parte nas reações de craqueamento. Ele é branco e com a atividade máxima especificada;
- *catalisador gasto*: é aquele que tomou parte nas reações de craqueamento, estando impregnado de coque. Seu teor de carbono é de 1,0 a 1,2% peso e cor preta;
- *catalisador regenerado*: é aquele que tomou parte nas reações de craqueamento, porém já foi queimado parte do coque a ele agregado, estando apto a promover novas reações. Seu teor de coque é de 0,1 a 0,5% peso e cor cinza clara.

5.2.7 Conversão

Conversão é a porcentagem da carga fresca que é convertida em produtos mais leves que a carga e pode ser calculada do seguinte modo:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{carga fresca} - \text{gasóleos}}{\text{carga fresca}} \times 100$$

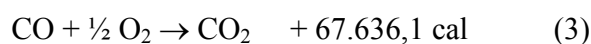
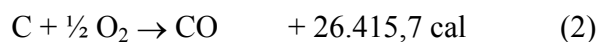
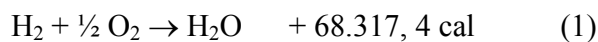
Neste caso ela engloba além do gás combustível, GL e gasolina, o coque formado durante o processo de craqueamento. Em unidades operando normalmente, os níveis de conversão variam de 70 a 85%.

5.2.8 Regeneração do Catalisador

O controle de maior importância na unidade de FCC, é a regeneração do catalisador gasto, sendo considerado o coração do processo.

Em condições normais de operação, uma certa quantidade de coque (0,2 a 0,3% peso) fica retido no catalisador, após a regeneração. Quando a taxa de queima do coque é igual ao produzido no reator, a percentagem em peso de carbono no catalisador regenerado torna-se constante. Diz-se então que o conversor está em balanço de carbono (ABADIE, 2002).

As reações que se desenvolvem durante a combustão do coque são as seguintes:



CAPÍTULO 6

FCC PETROQUÍMICO

Neste capítulo serão abordadas as tecnologias existentes para o processo de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) destinadas a maximização de olefinas leves, ou seja, os processos de FCC Petroquímico.

6.1 Apresentação

Os processos de FCC Petroquímico, nas diferentes versões disponibilizadas pelos licenciadores, nada mais são que sucedâneos do processo convencional de FCC, porém com temperatura de reação e circulação de catalisador muito mais altas. Este par de valores, que configura uma severidade elevada, leva ao craqueamento das frações pesadas e médias, produzindo compostos leves da faixa do GLP e/ou do gás combustível, o que, associado ao uso de baixa pressão e de catalisadores adequados, maximizam o rendimento das olefinas leves.

6.2 Condições operacionais e perfil de rendimentos

As unidades convencionais de FCC operam com temperaturas de reação entre 490 e 550°C, conforme Figura 6.1. O aumento da temperatura de reação leva a um aumento significativo no rendimento de coque, que dimensiona o regenerador, do gás combustível e do GLP, que dimensionam o compressor de gás. Já as condições operacionais do FCC Petroquímico são muito mais severas que as de um FCC convencional. A partir de 550°C, a produção de gás inicia uma ascensão exponencial e o GLP aumenta substancialmente por craqueamento da gasolina formada. Em aproximadamente 600°C, inicia-se também o craqueamento do GLP formado e o aumento exponencial da produção de eteno. Portanto, a maximização de propeno exige temperaturas de reação entre 560 e 590°C, enquanto a

maximização de eteno exige temperaturas de reação ainda mais elevadas, acima de 600°C (PINHO, 2005).

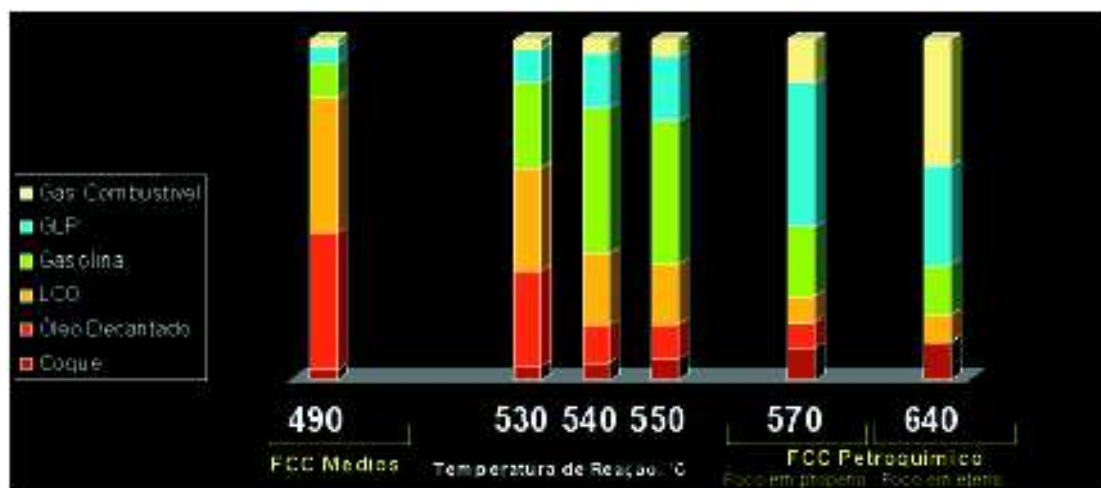


Figura 6.1. Influência das condições operacionais sobre o perfil de rendimentos de um FCC.

Fonte: PINHO, 2005.

A alta demanda térmica do *riser*, a alta endotermia das reações neste tipo de operação e o baixo delta coque das cargas normalmente requeridas no caso do FCC Petroquímico podem levar a um equilíbrio térmico em que torna-se necessário adicionar calor à unidade. Ainda assim, a relação catalisador/óleo será sempre muito elevada, na faixa de 15 a 30, e o rendimento de coque pode atingir valores acima de 10% peso, equiparáveis aos de um RFCC (unidade de resíduo), conforme Tabela 6.1.

Esta demanda pode ser atendida, por exemplo, através de reciclo das frações mais pesadas geradas no FCC ou pelo uso de óleo de tocha no regenerador. Nestas circunstâncias, a operação em combustão total pode ser recomendável. O grande volume de gases gerados exige a utilização de compressores de grande porte, a adequação da fracionadora principal e da área fria da unidade. Enquanto no processo tradicional, o rendimento de gás combustível situa-se em torno de 2 a 5% em peso, no FCC Petroquímico pode ultrapassar 30% em peso (PINHO, 2005).

Tabela 6.1. Perfil de Rendimentos Típico do FCC Petroquímico.

	FCC Convencional	FCC Petroquímico Propeno	FCC Petroquímico Eteno
Temperatura de Reação, °C	520-550	560-580	600-660
Catalisador/Óleo, p/p	6-8	8-15	20-30
Rendimentos, %peso			
Gás Combustível (C1-C2)	3	12	38
GLP (C3-C4)	18	42	29
C5+ Nafta	55	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, 2005.

Em condições normais de operação, o rendimento de eteno é de aproximadamente 0,8%, enquanto em um FCC Petroquímico voltado para eteno este valor pode ser 20 vezes maior, já que a partir de 600°C o rendimento de eteno ascende exponencialmente.

Da mesma forma, observa-se que o rendimento de GLP pode duplicar em relação ao FCC tradicional. Em resumo, uma unidade de FCC Petroquímico teria o soprador de ar e o regenerador do mesmo porte que um RFCC de igual capacidade, superando-o quanto ao porte do *riser*, do vaso separador e do compressor de gás úmido.

Já quanto ao aspecto do projeto de equipamentos, a alta temperatura de reação, na faixa de 550°C a 640°C, requer a utilização de espessas camadas de refratário no *riser*, no vaso separador e no retificador, técnica conhecida como parede fria que permite o emprego de paredes em aço carbono. Com relação aos internos do vaso separador e retificador, a evolução é no sentido do uso de aço inox e/ou aços liga e instalando-se sistemas de

sustentação de ciclones mais robustos. A Petrobras vem há mais de 20 anos modificando seus equipamentos da área de reação para a tecnologia de parede fria e sofisticando o material dos internos (PINHO, 2005).

Quanto à temperatura de regeneração do FCC Petroquímico, situa-se na faixa das unidades de RFCC, embora sem a necessidade do emprego de resfriadores de catalisador, pelas razões acima expostas, que indicam tratar-se de um processo altamente demandante de coque e de calor, ao contrário do RFCC que exige remoção de calor e produz grande quantidade de coque (PINHO, 2005).

6.2.1 A carga

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

6.2.2 O catalisador

A maximização de olefinas leves exige a utilização de aditivos à base de zeólitas ZSM-5. Desenvolvido originalmente pela Mobil, visando o aumento da octanagem da gasolina, este tipo de aditivo é hoje usado em unidades de FCC em todo o mundo para aumento da produção de olefinas leves. O ZSM-5 atua através do craqueamento de olefinas na faixa de destilação da gasolina, 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.

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. A Figura 6.2 mostra os efeitos do aumento do conteúdo de ZSM-5 no inventário de catalisador no craqueamento de nafta craqueada em *riser* piloto a 620°C.

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 (Figura 6.3). 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.

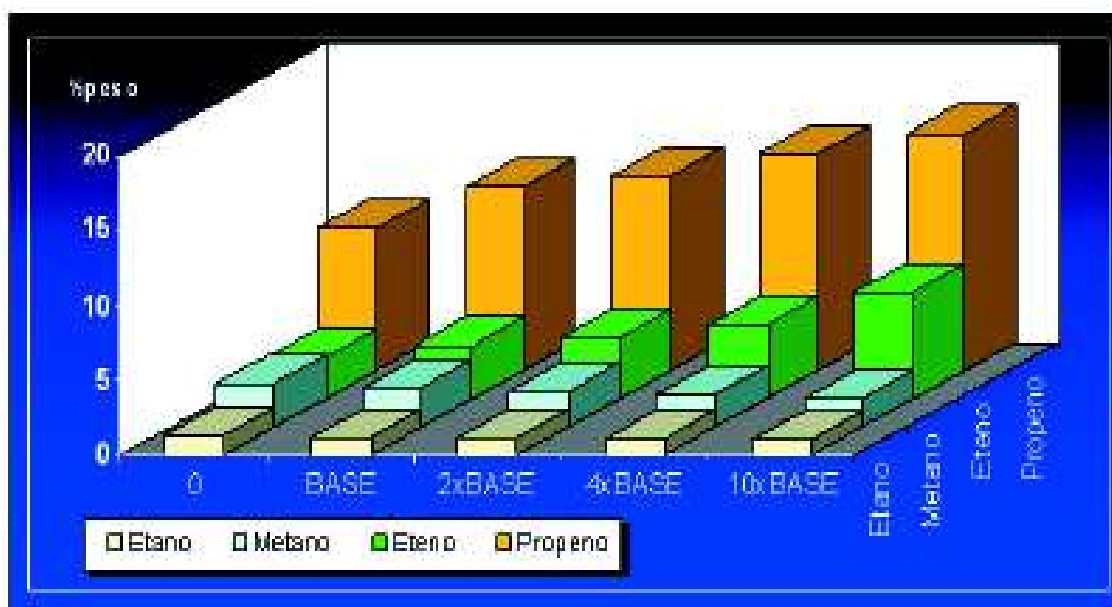


Figura 6.2. Influência do teor de cristal de ZSM-5 sobre o perfil de rendimentos.

Fonte: PINHO, 2005

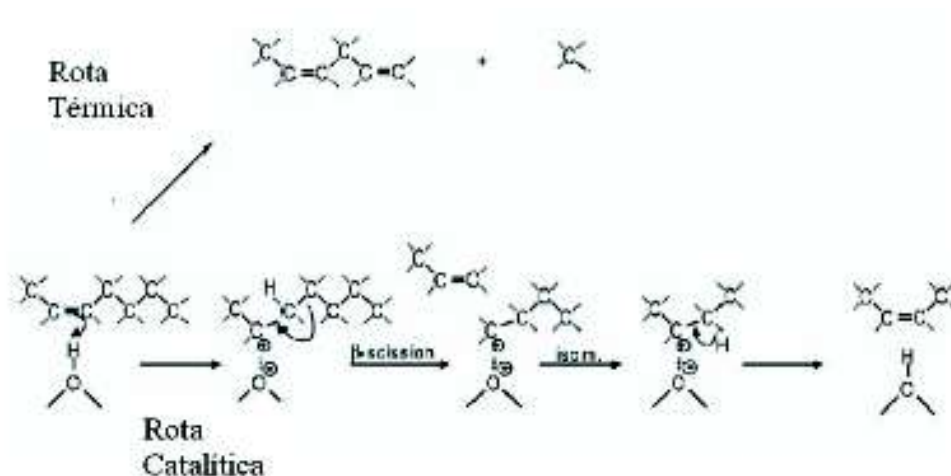


Figura 6.3. Craqueamento catalítico de olefinas versus craqueamento térmico.

Fonte: PINHO, 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, 2005).

6.2.2.1 Rota Catalítica – Utilização de ZSM-5 na Petrobrás

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 (Figura 6.4).

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. Porém, este aumento de octanagem também provoca a perda do rendimento total de gasolina, compensada pela formação de eteno, propeno e butenos no GLP. Além disto, o

ZSM-5 favorece a isomerização dos produtos de craqueamento de baixa ramificação para alta ramificação (PIMENTA, 2004).

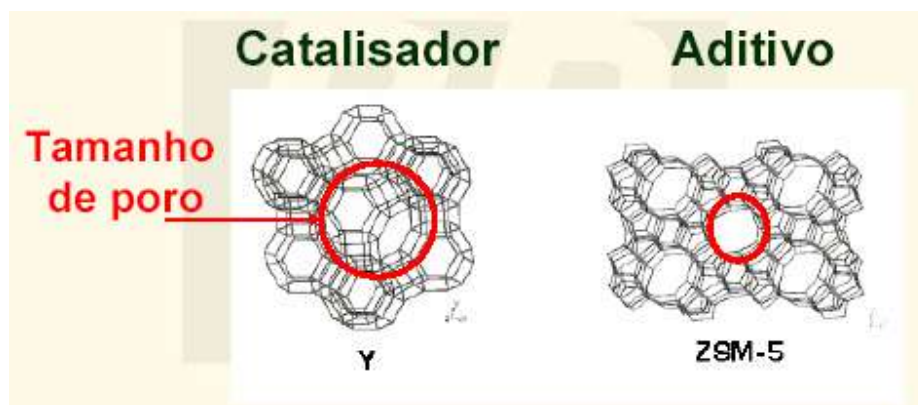


Figura 6.4 Catalisador Y e o aditivo ZSM-5.

Fonte: PIMENTA, 2004.

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 um maior flexibilidade ao refinador, que pode iniciar ou interromper a adição do aditivo em função de suas necessidades.

A evolução da tecnologia de preparo e ativação permitiu a utilização do ZSM-5 sob a sua forma de máximo desempenho. A incorporação da zeólita ZSM-5 no aditivo (chamado K2000) é realizada sobre uma matriz formando uma partícula separada que é misturada fisicamente com o catalisador principal de craqueamento (FCC) na produção desejada (Gráfico 6.1).

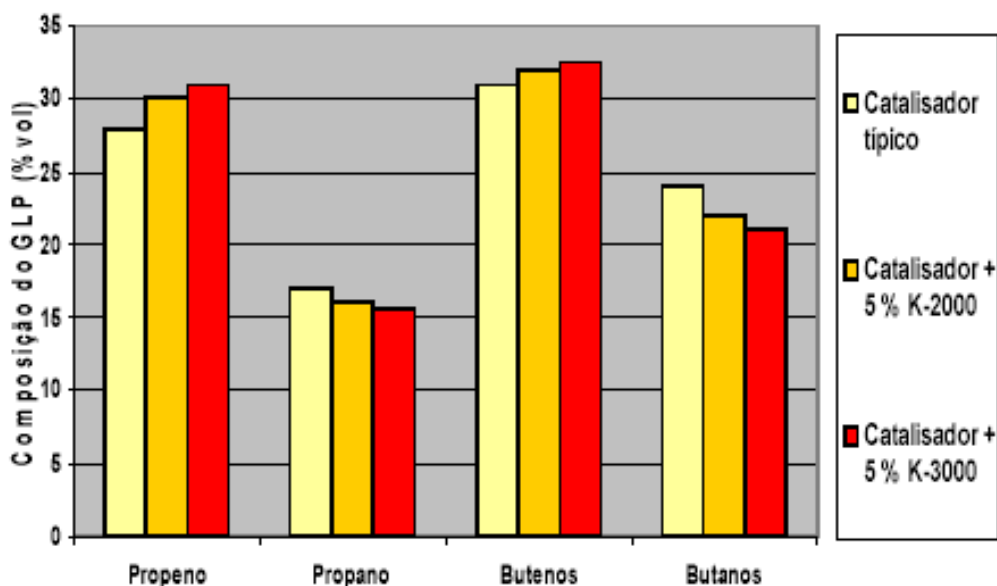


Gráfico 6.1. Influência Típica com ZSM-5 na composição do GLP.

Fonte: PETROBRAS, 2004.

A Petrobras através do CENPES, juntamente com a Akzo Nobel, detém a tecnologia completa de fabricação do K2000, inclusive com uma rota própria de preparo da zeólita ZSM-5 (OAS), que até meados do ano de 2002 era totalmente importada. Desde os anos 80, estudos têm sido realizados sobre a viabilidade técnica e econômica da utilização de aditivos à base de ZSM-5 nos inventários das UFCCs da Petrobras. Na década de 1980, as avaliações econômicas mostravam que os ganhos com octanagem e propeno eram significativos. Porém, a conversão de nafta craqueada em GLP não era tão atrativa, levando-se em conta a estrutura de preços vigentes na época.

Em um passado mais recente, fim da década de 1990, o panorama econômico se alterou. Os preços do GLP em base mássica superaram os da nafta craqueada. Além disso, o Brasil tem sido importador de GLP e possui excedentes de nafta craqueada que muitas vezes são exportados a um preço aviltado, por não se enquadrarem nas especificações de qualidade requeridas pelo mercado norte-americano de gasolina. O aumento do percentual de álcool na gasolina também contribuiu para um aumento dos excedentes de nafta craqueada.

Um dos questionamentos principais no desenvolvimento e na utilização industrial do aditivo diz respeito a sua eficiência e ao seu teor ótimo de uso, considerando ou seus impactos nos rendimentos de produtos no FCC, além do impacto máximo teórico da utilização do ZSM-5 na produção de GLP e propeno das UFCCs da Petrobrás (PIMENTA, 2005).

6.3 Processos de FCC Petroquímico

Cada um dos principais licenciadores de FCC no mundo (UOP, KBR e Stone & Webster) possui sua própria proposta para um FCC petroquímico. Algumas já estão em fase de comercialização, enquanto outras ainda permanecem em fase piloto ou protótipo. A Tabela 6.2 resume os principais processos disponibilizados pelas companhias projetistas e/ou refinadores e também o posicionamento da Petrobrás com relação a cada tecnologia.

Tabela 6.2 Principais processos de FCC Petroquímico

Processo	Tecnologia	Companhia	Tipo de Carga	Potencial Eteno	Potencial Propeno	Atuação Petrobras
DCC/ CPP	Craqueamento em leito	SINOPEC/ S&W	Leve	>20%p (CPP)	>20%	Não
PetroFCC	Reciclo de catalisador gasto	UOP	Leve	5-6%p	> 20%	Não
INDMAX	Riser de alta severidade	Indian Oil	Leve	-	>20%	Em avaliação
Segundo Riser Nafta Petrobrás, MAXOFIN	Segundo Riser de Nafta	Petrobrás, KBR	Leve	3-8%p	>20%p	Operação (RPBC, REPLAN)
Downflow, Dower DCC, HS-FCC	Downflow	Petrobras, Tsinghua/ SINOPEC, Nippon Oil/King Fahd	Em avaliação	3-5% p	>20% p	Engenharia Básica Concluída

Fonte: PIMENTA, 2005

Os processos chineses DCC (Deep Catalytic Cracking) e CPP (Catalytic Pyrolysis Process), comercializados pela Stone&Webster, propõem a volta do craqueamento em leito,

como nos antigos FCCs, aumentando ainda a temperatura de reação e adicionando quantidades significativas de vapor no conversor (CHAPIN e LETZSCH, 1994 ; UPSON, 1998). Já existem várias unidades em operação no mundo para o processo DCC, sendo cinco na China e uma na Tailândia. No caso do CPP, já existe uma unidade em operação comercial na refinaria de Daqing na China. Nesta tecnologia, a maximização das olefinas leves é alcançada através do sobre craqueamento da gasolina a GLP. O processo CPP, por exemplo, dependendo do modo de operação utilizado, pode gerar alto rendimento de eteno, ou propeno alternativamente. A Petrobras não está atuando nesta linha tecnológica devido à alta geração de coque e gás combustível, associada a este processo.

A tecnologia PetroFCC da UOP utiliza reciclo de catalisador gasto, ainda com alguma atividade, para aumentar a circulação de catalisador no reator de FCC (MANDAL, 1998). Não existem ainda unidades comerciais. Esta tecnologia não é adequada para cargas pesadas, pois não é capaz de lidar com teores muito altos de coque no catalisador gasto. Para a Petrobras, este é um ponto crítico, pois a qualidade das cargas brasileiras, especialmente oriundas da Bacia de Campos, leva a valores muito elevados de coque no catalisador gasto. Portanto, a Petrobras não estuda a atuação nesta linha tecnológica.

A tecnologia INDMAX da Indian Oil é bastante interessante, pois simplesmente propõe o aumento da severidade do meio reacional de um FCC convencional, o *riser*. Alguns cuidados devem ser considerados, tais como a perda de carga no *riser* e a implementação de um *quench* com vapor dos produtos reacionais para evitar sua degradação e reações indesejáveis (MANDAL, 1998). Uma unidade está em construção pela Indian Oil. A Petrobras abriu recentemente uma linha de pesquisa sobre o assunto.

Algumas tecnologias utilizam um segundo *riser*, exclusivo para o craqueamento de nafta. O MAXOFINTM da KBR (MILLER,1998) adota esta abordagem para geração de petroquímicos, porém não logrou ainda sua comercialização. Cabe ressaltar, entretanto, que a Petrobras possui um segundo *riser* de nafta em duas de suas unidades industriais de FCC em operação, na RPBC e na REPLAN, desde de 1992, muito anterior ao lançamento do

MAXOFIN™. Um teste comercial está programado e será feito em breve para avaliação do potencial de maximização de olefinas leves na RPBC.

A tecnologia *Dower* ou *Downflow*, que inverte o sentido de fluxo do catalisador e hidrocarbonetos no meio reacional, fazendo-os fluir de cima para baixo, a favor da gravidade, ao invés do *riser* tradicional, contra a gravidade, apresenta-se como excelente alternativa para geração de petroquímicos, devido aos baixos rendimentos de coque gerados e a sua excelente seletividade a olefinas leves. Esta tecnologia está sendo estudada por vários grupos de pesquisa no mundo, tais como: Nippon Oil/King Fahd University (MAADHAD, 2000). SINOPEC/Universidade de Tsinghua (DENG, 2002) e também pela Petrobras (PINHO, 2002). A antiga unidade de FCC da RLAM deverá ser modificada para a operação em Downflow e já está com o projeto de engenharia básica concluído. Testes em unidade-piloto do CENPES comprovaram os excelentes rendimentos a propeno, que podem ser obtidos por esta tecnologia, com rendimentos superiores a 20% contra os atuais 5%.

Os processos desenvolvidos para maximização de petroquímicos em FCC, apesar de apresentarem abordagens diferentes, possuem vários pontos em comum, tais como: todos propõem um aumento na severidade reacional em maior ou menor extensão, tanto pelo aumento da relação catalisador/óleo, quanto pelo aumento da temperatura de reação. Além disso, todas as tecnologias defendem o uso de sistemas catalíticos com ZSM-5, pois existe um efeito sinérgico entre o uso de ZSM-5 e o aumento da severidade operacional, que permite aumentar a geração de olefinas leves para valores extremamente elevados. Outra semelhança reside na aromaticidade de nafta gerada, extremamente aromática e no altíssimo rendimento de propeno, acima de 20% em peso.

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

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Analisando a atual situação do refino no Brasil observa-se que a expansão do parque de refino nacional esbarra na qualidade do óleo brasileiro, muito pesado e pobre em derivados leves, gerando assim uma certa deficiência em derivados de maior valor agregado. Para tentar contornar a situação e atender o crescente mercado nacional, o país recorre às importações de alguns desses derivados, em especial o diesel, assim como também importa petróleos mais leves, para que sejam processados nas refinarias brasileiras, as quais foram projetadas para processar o óleo importado, sobretudo, do Oriente Médio, de maior grau API.

Com o desenvolvimento de tecnologia de ponta para exploração de petróleo em águas profundas, a Petrobras aumenta gradativamente sua capacidade de produção, se aproximando cada vez mais da tão almejada auto-suficiência. Acredita-se que com a entrada em operação da plataforma flutuante P-50, o Brasil passará a produzir, pela primeira vez, mais petróleo do que consome. No entanto, mesmo com a proximidade da auto suficiência, o país ainda dependerá da importação de petróleo leve, o que implica na necessidade de investimentos nas refinarias, sobretudo, em processos de conversão de frações pesadas, a fim de diminuir essa dependência pelo petróleo leve importado.

Como a nafta, uma das principais matérias-primas petroquímicas, é um derivado leve, existe uma certa limitação para sua obtenção. A baixa produção de nafta no Brasil se reflete diretamente na produção dos petroquímicos básicos, entre eles o eteno e propeno, que são os grandes responsáveis pelo atendimento do crescente mercado de poliolefinas. Para atender esta necessidade, esforços têm sido direcionados para investimentos em alternativas que visem a maximização de olefinas a partir de processos já existentes que utilizem frações pesadas do petróleo.

Por ser um processo de alta rentabilidade econômica, uma vez que utiliza como carga um produto de baixo valor comercial, principalmente gasóleos e resíduos de vácuo, gerando produtos muito mais valorizados, o craqueamento catalítico é hoje um dos principais processos de refinação no país. A versatilidade das unidades de Craqueamento

Catalítico Fluido (FCC) permite que se possa operá-las de diferentes maneiras, de modo que, mediante um tipo de catalisador adequado e alguns ajustes nas condições operacionais, seja possível maximizar a produção de gasolina, de diesel ou olefinas leves.

A configuração de um FCC Petroquímico é essencialmente a de um FCC convencional, porém requer um sistema catalítico especial, elevada severidade e conhecimentos especiais quanto ao atendimento ao balanço térmico. Uma das principais diferenças entre um FCC Petroquímico e um FCC convencional está na utilização de um sistema catalítico apropriado com aditivo seletivo que converte compostos na faixa da nafta craqueada a olefinas leves. A tecnologia de preparo de aditivos à base de zeólita ZSM-5 tem evoluído rapidamente nos últimos quatro anos, graças a um esforço conjunto da Petrobras/CENPES e Akzo Nobel. Com isso o custo foi reduzido a menos da metade o que permitiu uma expansão da sua utilização em um maior número de unidades de FCC na Petrobras.

A produção atual na Petrobras de propeno é de 420.000 t/a considerando-se as unidades da REDUC, RLAM e RECAP/RPBC. À margem dos impactos que a separação total de propeno teria nas especificações do GLP, a expansão das unidades de separação possibilitaria alcançar a produção máxima teórica de 1.100.000 t/a. A utilização de ZSM-5 nos níveis atuais já corresponde a um incremento de 186.000 t/a de propeno. Além disso, o aumento real que pode efetivamente ser atingido hoje, sem nenhuma modificação no *hardware* existente, é certamente apenas uma fração dos ganhos calculados pelo uso conjugado de aditivo ZSM-5 e modificações mais radicais de hardware voltadas para a produção de petroquímicos, que envolvem investimentos muito maiores, superando largamente as projeções calculadas para o uso isolado de ZSM-5.

Adicionalmente, o potencial de geração de propeno e eteno proporcionado pelo uso conjugado do ZSM-5 e novos processos de FCC é extremamente elevado, superando largamente as projeções calculadas para o uso isolado de ZSM-5, com rendimento de propeno superando 20% em peso contra os atuais valores em torno de 6% em peso.

As tecnologias de maximização de olefinas leves citadas neste projeto, até o momento, trabalham com cargas leves: seja craqueando nafta (segundo *riser* de nafta) ou cargas parafínicas com densidade menor que 0,90, não sendo assim apropriadas para cargas parafínicas-naftênicas com maior densidade, como é o caso do óleo nacional. Dessa forma, torna-se praticamente inviável maximizar a produção de olefinas leves no Brasil a partir dos processos de FCC Petroquímicos aqui citados, sendo necessário adaptá-los a qualidade do óleo nacional.

Atualmente o grande desafio da Petrobras é adequar os FCCs nacionais para maximizar petroquímicos, processando cargas oriundas de petróleos da Bacia de Campos, muito mais pesadas, com densidades maiores que 0,95. O objetivo do CENPES é realizar estudos, caso a caso, oferecendo o sistema catalítico e processo de FCC mais adequado para cada refinaria, criando assim um amplo campo de estudo para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- Abadie, E.; (2003a). “Processos de Refinação”, **PETROBRAS/RH/UC/DTA**.
- Abadie, E.; (2003b). “Processos de Refino I – Craqueamento Catalítico”, **PETROBRAS/RH/UC/DTA**.
- Agência Nacional do Petróleo; (2002). “Perspectivas para o Desenvolvimento do Refino de Petróleo no Brasil”. **Séries ANP nº 3**. Rio de Janeiro.
- Agência Nacional do Petróleo; (2004). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2003**. ANP, Rio de Janeiro, RJ.
- Agência Nacional do Petróleo; (2005). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2004**. ANP, Rio de Janeiro, 2004.
- Associação Brasileira da Indústria Química; (2003). **Demanda de Matérias-primas Petroquímicas e provável origem até 2010**. ABIQUIM.
- Associação Brasileira da Indústria Química; (2005). **Anuário Estatístico Brasileiro da ABIQUIM**, Rio de Janeiro, 2004.
- Barker, C.; (1985). “Origin, Composition and Properties of Petroleum”, em: **“Enhanced Oil Recovery, I Fundamentals and Analyses”**, editado por E.C Donaldson, G.V. Chilingarian & T.F.Yen, Elsevier, Amsterdam, Capítulo 2.
- Bestougeff, M.A; Byramjee, R.J.; (1994). “Chemical Constitution of Asphaltenes”, in Yen, T.F & Chilingarian, G.V. (Editores), **Asphaltenes and Asphalts,1**. Developments in Petroleum Science, 40, Chap.3, 67-93.
- Borschiver, S. e Barros, M. M; (2004). “Perspectivas do Mercado de Derivados no Brasil”. **Petro & Química**, 72-76.
- Botelho, J.M.C.; (2005) “Critérios na distribuição de Petróleos para o Parque de Refino Nacional”. **Projeto Final de Curso**, ANP, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro.
- Chapin, L. e Letsch, W.; (1994). “Deep Catalytic Cracking, Maximize Olefin Production”. **NPRA**. San Antonio, AM-94-43.

- Coelho, A.G.; (2003). “Processamento difícil dos óleos pesados”. **Brasil Energia**. Junho. pp 72-73.
- Coelho, A.G.; (2004). “Aumento da Capacidade de Refino no Brasil até 2015”. In: Seminário: Futuro de Refino de Petróleo no Brasil, **IBP**, Rio de Janeiro, RJ.
- Danesh, A.; (1998). “PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids”, 1^oed., Elsevier-New York.
- Deng, R., Wei, F., Jin, Y., Zhang, Q. e Jin, Y.; (2002). “Experimental Study of the Deep Catalytic Cracking Process in a Dower Reactor”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 41, 6015-6019.
- Farah, M.A; (2002). “Caracterização do Petróleo e seus Produtos”. Parte 1 Combustível. **PETROBRAS/RH/UC/DTA**.
- Fleury, A.; Fleury, M.T.; (1998). “Capacitação competitiva da indústria de polímeros”. **Estudo elaborado para o BNDES**.
- Hiratuka, C.; Furtado, J. e Garcia, R.; (2001). “Estudo da Competitividade por Cadeias Integradas”. **MDIC/FECAMP/NEIT_IE_UNICAMP**. Nota Técnica Araraquara/Campinas.
- Khadim, M.A e Sarbar, M.A.; (1999). “ Role of Asphaltene in Oil Field Emulsions.” **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 23, 213-221.
- León, O.; Rogel, E.; Spidel, J.; Torres, G.; (2000). “Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior”. **Energy & Fuels**, 14(1), 6-10.
- Maadhad, A.G., Abul-Hamayel, M., Aitani, A.M., Ino, T., Okuhara, T.; (2000). “Down-flowing FCC reactor”. **Oil & Gas Journal**.
- Mandal, S., Shah, S.K., Bhattacharyya, D., Murthy, V.L.N., Das, A.K., Singh, S., Thakur, R.M., Sharma, S., Dixit, J.K., Gohosh, S., Das, S.K., Santra, M., Saroya, L.L., Rao, M.R., Mishra, G.S., Makhija, S.; (1998). “Process for the production of high yield of LPG and light olefins”. **US Patent** 5,846,402.
- Matar, S. and Hatch, L. F.; (1994). **Chemistry of Petrochemical Processes**, 74-78.
- Miller, R.B., Niccum, P.K., Claude, A.M., Silverman, M.A., Bhore, N.A., Chitnis, G.K., McCarthy, S.J. e Liu, K.; (1998). “Maxofin FCC: A Novel Process for

maximizing light olefins using a new generation ZSM-5 additive”. **Akzo Nobel Catalysts Symposium**, F-11, Noordwijk.

- Montenegro, R. S. P.; Monteiro Filha, D. C.; Gomes, G.L.; (1999). “Indústria petroquímica brasileira: em busca de novas estratégias empresariais”. **BNDES Setorial**, n.9
- Murgich, J.; Rodriguez, J.M; Aray,Y.; (1996). “Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins”. **Energy & Fuels**, 10, 68-76.
- Petrobras. Relatório Anual 2003.
- Petrobras; (2004). “Plano Estratégico Petrobras 2015”. Disponível em http://www2.petrobras.com.br/portal/frame_ri.asp?pagina=/ri/port/ApresentacoesEventos/Apresentacoes/Apresentacoes.asp.
- Petrobras; (2005). “Planejamento Estratégico (2003-2007)”. Disponível em <http://www.petrobras.com.br>.
- Pimenta, R.D.M., Pinho, A . R.; (2004). “Maximização de olefinas leves em unidades de craqueamento catalítico fluido”. In **Rio Oil and Gas Conference**. 4 a 7 de Outubro. Rio de Janeiro.
- Pinho, A.R., Maeshiro, K., Huziwaru,W.K., Morgado, JR., E., Almeida, M.B.B., Silva, M. e Patrício, JR., N.; (2002). “Ultra-Selective FCC Process with Downflow Reactor and Optimized Catalyst System”. **17 World Petroleum Congress**, Rio de Janeiro.
- Pinho, A. R. e Ramos, J. G. F.; (2005a) “Avanços do FCC Petroquímico”. **6º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico**.
- Pinho, A. R., Pimenta, R.D.M. e Coutinho, F.C.C.; (2005b) “Produzindo matéria-prima petroquímica nas refinarias da Petrobrás”. **Petro & Química**, 83-86.
- Pinto, A. K.; (2004). “Futuro do Refino no Brasil”. In: **Seminário: Futuro de Refino de Petróleo no Brasil**, IBP, Rio de Janeiro, RJ.
- Schaeffer, R. Szklo, A. Machado, M., Mariano, J., Sala, J., Tavares. M., Magrini, A.; (2004). “Evolução do Mercado Brasileiro de Derivados de Petróleo e Perspectivas de Expansão do Parque de Refino Nacional até 2015”. **Projeto de pesquisa executado para o IBP**. PPE/COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro.

- Silva, R.C.; (2005). “A geração da estrutura de asfaltenos à partir de dados analíticos”. **Tese de Doutorado**, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro.
- Sjoblom, J.;Aske, N.; Auflem,I.H.; Brandal, Ø.; Havre, T.E.; Saether, Ø.; Westvik, A.; Johnsen, E. E.; Kallevik, H.; (2003). “ Our Corrent Understanding of Water-in-Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance”. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol.100-102, 399-473
- Speight, J.G e Long, R.B.; (1995) “The Concept of Asphaltenes Revisited”, **AIChE Spring National Meeting Preprint** 78a, 7pp.
- Speight, J.G;(2001). “Handbook of Petroleum Analysis”. **John Wiley & Sons**.
- Tallman, M. J., Eng, C.KBR SUPERFLEX; (2003). “Process to Significantly Upgrade Fisher-Tropsh Liquids at Sasol”, **5 th EMEA Petrochemicals Technology Conference**, Paris.
- Tavares, M.E.E.; (2005) “ Análise do refino no Brasil: estado e perspectivas - uma análise “cross-section” ”. **Tese de Doutorado**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- Thomas, J.E.; Organizador. (2001) – “Fundamentos da Engenharia de Petróleo” Rio de Janeiro: **Interciência: PETROBRAS**.
- Upson, L.L., Nelson, E.C.; (1998). “RxCat Technology For More FCC Gasoline”. **Akzo Nobel Catalysts Symposium**, Noordwijk, F-10.
- Valente, L. E.; (2004). “Desafios Tecnológicos do Refino de Petróleo no Brasil”. In: **Seminário: Futuro de Refino de Petróleo no Brasil**, IBP, Rio de Janeiro, RJ.
- Wan,J.;Fan, T.;Buckley, J.S.; (2002).” Evaluating Crude Oils by SARA Analysis”. **Paper SPE-2002 (75228)** Presented at SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium in Tulsa, Oklahoma, 13-17 April.
- Wongtschowski, P.; (2002). “Indústria Química: Riscos e Oportunidades”. **São Paulo: Edgard Blucher**, 215p.
- Xie, C., Wang, X., Guo, Z. e Wei, Q.; (2002). “Commercial Trial of Catalytic Pyrolysis Process for Manufacturing Ethylene and Propylene”. **17 World Petroleum Congress**, Rio de Janeiro.
- Yarranton, H.W.; Alboudwarej, H.; Beck, J.; Svrcek, W.Y.; (2002). “ Sensitivity of Asphaltene Properties to Separation Techniques”. **Energy & Fuels**, 16, 462-469.

