



Estudo do Reaproveitamento da Corrente de Gás de Refinaria para Produção de Petroquímicos

Pedro Sergio Fernandes dos Santos

Projeto Final de Curso

Orientador(es):

Prof^ª. Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
Rodrigo Corrêa Nascimento Coelho, PETROBRAS

Dezembro de 2013

Estudo do Reaproveitamento da Corrente de Gás de Refinaria para Produção de Petroquímicos

Pedro Sergio Fernandes dos Santos

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.
(EQ/UFRJ)

Mario Sergio O. Castro, M. Sc.
(EQ/UFRJ)

Rodrigo Pio Borges Menezes, D. Sc.
(PETROBRAS)

Orientado por:

Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
(EQ/UFRJ)

Rodrigo Corrêa Nascimento Coelho
(PETROBRAS)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Dezembro de 2013

Pedro Sergio Fernandes dos Santos

Estudo do Reaproveitamento da Corrente de Gás de Refinaria para Produção de Petroquímicos / Pedro Sergio Fernandes dos Santos. Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2013

ix, 80 p.;il

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.
Orientador(es): Maria José de Oliveira C. Guimarães, Rodrigo Corrêa Nascimento Coelho

1. Refino-petroquímica. 2. Gás de refinaria. 3. Estudo de Viabilidade 4. Monografia (Graduação - EQ/UFRJ). 5. Maria José de Oliveira C. Guimarães 6. Rodrigo Corrêa Nascimento Coelho I. Título

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, principal responsável pela minha formação pessoal. Pelo amor incondicional, por sempre acreditar em mim, pela paciência e pela força em tempos de dificuldade.

Aos meus tios Paulo e Kátia, Jairo e Heloisa, Vitor e Eliane, que, mesmo distantes, sempre me estenderam a mão em todas as ocasiões em que necessitei de ajuda.

À todos os meus familiares, que sempre torceram por mim. Em especial, aos meus irmãos Letícia, Luciana e Leandro, ao meu padrasto Virgílio, a minha avó Neusa (em memória), avô Antônio, aos primos André e Diogo, Claudeci e Silvia Lila e filhos.

À professora orientadora Maria José, pela oportunidade e pelo apoio durante o desenvolvimento deste projeto final.

À Escola de Química - UFRJ, pela excelente formação acadêmica e profissional.

À Petrobras e seus profissionais, que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração e engrandecimento do projeto. Em especial, aos engenheiros Cláudia Labruna, Rodrigo Pio, Rosana Serfaty, Rodrigo Coelho (co-orientador) e Marcus Vinícius de Oliveira Magalhães.

A todos os meus amigos da turma EQ 2007/2, pois sem eles todos esses anos de faculdade nunca teriam sido a mesma coisa.

Aos demais amigos, que também estiveram presentes e me proporcionaram importantes momentos em toda minha vida.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia Química.

ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO DA CORRENTE DE GÁS DE REFINARIA PARA PRODUÇÃO DE PETROQUÍMICOS

Pedro Sergio Fernandes dos Santos

Dezembro, 2013

Orientador(es): Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Rodrigo Corrêa Nascimento Coelho, PETROBRAS

Eteno e propeno, olefinas leves utilizadas para produzir uma ampla gama de produtos, entre os quais destacam-se os polietilenos e o polipropileno, são produzidos através de processo de pirólise a vapor, cuja principal matéria-prima é a nafta petroquímica. Entretanto, na última década, a disponibilidade de nafta petroquímica nacional vem diminuindo. Somado-se a isso, o mercado de petroquímicos encontra-se aquecido, uma vez que o crescimento da economia nacional refletiu diretamente no consumo de produtos petroquímicos. A produção de eteno oriundo de unidades de Craqueamento Catalítico Fluido das refinarias é uma das alternativas exploradas atualmente, permitindo uma maior flexibilidade em termos de matéria-prima petroquímica. Essa unidade gera correntes de composições distintas, sendo a mais leve denominada Gás de Refinaria ou HLR (Hidrocarboneto Leve de Refinaria). Normalmente, o Gás de Refinaria é utilizado como combustível nos fornos da refinaria. Entretanto, os valores das olefinas como matérias-primas petroquímicas são muito maiores que o valor do gás como energético, o que torna a recuperação destes compostos bastante interessante, a depender da quantidade disponível.

Este projeto consiste em elaborar um modelo de recuperação para o Gás de Refinaria de FCC e UCR, analisando o processamento do mesmo (recuperação, tratamento e separação) e o envio de seus diversos componentes para destinos visando aumentar as margens da refinaria e da central petroquímica. Foi realizada uma análise quantitativa simplificada da viabilidade do projeto, com o objetivo de demonstrar o potencial desta corrente para agregação de valor às unidades de produção de olefinas e polímeros e o aumento das margens que ela pode motivar em um projeto de integração refino-petroquímica. Os resultados obtidos mostram que a corrente de Gás de Refinaria possui a capacidade para complementação de 130 mil toneladas de resinas PE e PP.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| Capítulo I - Introdução e Objetivo | 1 |
| I.1. Introdução | 1 |
| I.2. A Importância da Integração Refino-Petroquímica | 3 |
| I.3. Objetivo | 6 |
| I.4. Estruturação do Trabalho | 7 |
| | |
| Capítulo II - O Petróleo e a Indústria de Refino | 8 |
| II.1. Petróleo | 12 |
| II.2. Processos do Refino | 13 |
| II.2.1. Destilações Atmosférica e a Vácuo | 13 |
| II.2.2. Hidrorrefino | 16 |
| II.2.3. Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC) | 19 |
| II.2.4. Unidade de Coqueamento Retardado (UCR) | 24 |
| II.2.5. Reforma Catalítica | 27 |
| II.2.6. Unidade de Alquilação e Isomeirização | 30 |
| II.2.7. Tratamentos Convencionais | 31 |
| II.2.8. Unidade de Geração de Hidrogênio (UGH) | 34 |
| II.2.9. Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) | 35 |
| | |
| Capítulo III - A Indústria Petroquímica | 38 |
| III.1. Processos Petroquímicos | 43 |
| III.2. Unidade de Pirólise ou <i>Steam Cracking</i> | 44 |
| III.2.1. Cargas | 45 |
| III.2.2. Fornos de Pirólise | 48 |
| III.2.3. Parâmetros do Processo | 48 |

| | |
|---|-----------|
| III.2.4. Área de Efluentes, Sistema de Compressão e Tratamento e Área Fria | 50 |
| III.2.5. Produtos do Processo | 50 |
| III.3. Complexo Aromático | 52 |
| | |
| Capítulo IV - Integração Refino-Petroquímica | 53 |
| IV.1. Tecnologias de Integração | 56 |
| IV.1.1. FCC Petroquímico | 56 |
| IV.1.2. Recuperação de Propeno de FCC | 58 |
| IV.1.3. Recuperação de Gás de Refinaria | 60 |
| | |
| Capítulo V - Estudo de Caso: Recuperação de Gás de Refinaria para fins Petroquímicos | 64 |
| V.1. Metodologia e Premissas | 65 |
| V.1.1. Escopo do Projeto | 65 |
| V.1.2. Investimentos | 68 |
| V.1.3. Preços | 68 |
| V.1.4. Definições | 69 |
| V.1.5. Premissas Gerais do EVTE | 70 |
| V.2. Resultados e Discussão | 70 |
| V.3. Análise de Sensibilidade | 73 |
| | |
| Capítulo VI - Conclusão | 76 |
| | |
| Capítulo VII - Bibliografia | 78 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura I.1: Gráfico da evolução no mercado de Nafta Petroquímica: 2000-2012. | 2 |
| Figura II.1: Fluxograma - Refinaria. | 9 |
| Figura II.2: Distribuição do setor de refino brasileiro. | 10 |
| Figura II.3: Unidade de destilação. | 16 |
| Figura II.4: Fluxograma de uma unidade de HDT. | 17 |
| Figura II.5: Fluxograma de uma unidade de HCC. | 18 |
| Figura II.6: Fluxograma de uma unidade de FCC. | 20 |
| Figura II.7: Fluxograma de uma unidade de reação do processo FCC. | 21 |
| Figura II.8: Fluxograma de uma unidade de UCR. | 24 |
| Figura II.9: Fluxograma de uma unidade de Reforma Catalítica com semirregeneração. | 29 |
| Figura II.10: Fluxograma de uma unidade de Reforma Catalítica com regeneração contínua. | 30 |
| Figura II.11: Fluxograma simplificado para produção de hidrogênio. | 34 |
| Figura II.12: Fluxograma do processo Claus de 3 estágios. | 37 |
| Figura III.1: Indústria petroquímica brasileira. | 38 |
| Figura III.2: Consumo aparente de resinas termoplásticas. | 39 |
| Figura III.3: Impacto do <i>Shale Gas</i> nos preços de eteno e propeno (América do Norte). | 40 |
| Figura III.4: Tendência de preço do butadieno nos EUA (histórico e projetado). | 41 |
| Figura III.5: Distribuição dos pólos petroquímicos no Brasil. | 42 |
| Figura III.6: Diagrama de blocos - Central Petroquímica. | 44 |
| Figura III.7: Fornos de pirólise. | 45 |
| Figura III.8: Diagrama de blocos de <i>crackers</i> . | 47 |
| Figura III.9: Processamento do corte C4. | 51 |
| Figura III.10: Processamento da gasolina de pirólise. | 52 |
| Figura III.11: Fluxograma de um complexo aromático. | 52 |
| Figura IV.1: Comperj - Março 2012. | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura IV.2: Encadeamento das atividades do refino e petroquímica. | 54 |
| Figura IV.3: Esquema de uma unidade de FCC Petroquímico. | 56 |
| Figura IV.4: Fluxograma - Unidade de recuperação de propeno de FCC. | 59 |
| Figura IV.5: Foto - Unidade de recuperação de propeno de FCC. | 60 |
| Figura IV.6: Fluxograma do processo global de recuperação de Gás de Refinaria para fins petroquímicos. | 62 |
| Figura IV.7: Diagrama de blocos de uma UPGR. | 63 |
| Figura V.1: Esquema simplificado do escopo do estudo. | 65 |
| Figura V.2: Esquema detalhado do escopo do projeto. | 67 |
| Figura V.3: Fluxo de caixa do projeto. | 72 |
| Figura V.4: Sensibilidade do VPL | 74 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela II.1: Composição elementar média do petróleo. | 12 |
| Tabela III.1: Rendimentos típicos de um forno de pirólise. | 46 |
| Tabela IV.1: Comparação de rendimentos entre o FCC convencional e o FCC petroquímico. | 58 |
| Tabela IV.2: Comparação de variáveis entre as 3 tecnologias de craqueamento: FCC convencional, FCC petroquímico e <i>Steam Cracker</i> . | 58 |
| Tabela V.1: Composição Típica de uma corrente de Gás de Refinaria (base seca). | 64 |
| Tabela V.2: Coeficientes de balanço de massa das unidades petroquímicas. | 67 |
| Tabela V.3: Coeficientes de utilidades. | 68 |
| Tabela V.4: Preços médios 2012 (USD/ton). | 69 |
| Tabela V.5: Distribuição da corrente de Gás de Refinaria pós-processamento. | 70 |
| Tabela V.6: Balanço de massa dos processos. | 71 |
| Tabela V.7: Sensibilidade do VPL | 73 |

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVO

I.1. Introdução

A integração das atividades de refino com a petroquímica é uma alternativa para o aumento das margens do processamento de petróleo. Através do aproveitamento das sinergias existentes, a integração refino-petroquímica propicia melhores resultados econômicos para ambas as indústrias, maior disponibilidade de matéria-prima e produção de petroquímicos básicos.

A crise do refino, caracterizada pela redução da utilização da capacidade e das margens de rentabilidade, resultante da redução do consumo de derivados, nos anos 1980, reduziu o interesse sobre essa questão na literatura. No entanto, com a elevação dos preços do petróleo e das margens do refino, e o retorno dos investimentos em novas unidades de refino ao longo das décadas de 1990 e 2000, diversos autores voltaram a explorar o tema da integração refino-petroquímica, principalmente no que se refere a novas oportunidades de integração refino-petroquímica, decorrentes do desenvolvimento de novas tecnologias de processo (GOMES, 2011).

O eteno e o propeno, olefinas leves, utilizadas para produzir uma ampla gama de produtos, entre os quais destacam-se os polietilenos e o polipropileno, são tradicionalmente produzidos no país através do processo de Pirólise ou *Steam Cracking*, que utilizam a nafta petroquímica como principal matéria-prima (MOREIRA, 2008).

Na última década, porém, a disponibilidade de nafta petroquímica nacional vem diminuindo, obrigando a Petrobras e a Braskem a aumentar as importações para suprir as centrais petroquímicas. A partir da **figura I.1**, percebe-se que em 2011, a média do consumo de nafta petroquímica no Brasil foi da ordem de 13,5 milhões de m³ (10 milhões de t) , sendo cerca de 6,3 milhões de m³ (4,7 milhões de t) produzidas nas refinarias do país e 7,2 milhões de m³ (5,3 milhões de t) supridas por importações (ANP, 2013).

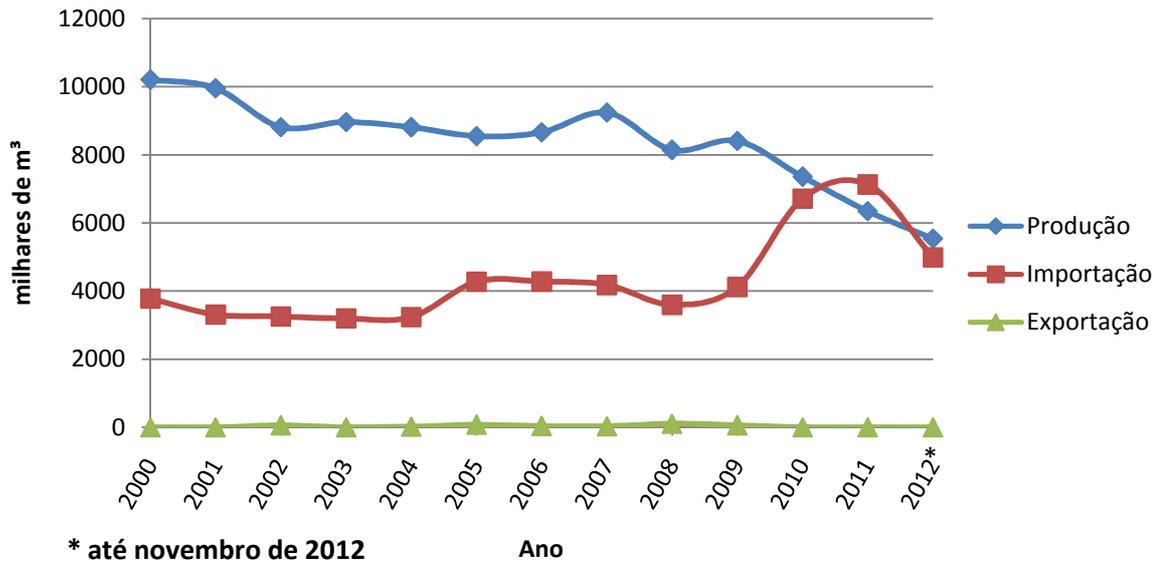


Figura I.1: Gráfico da evolução no mercado de Nafta Petroquímica: 2000-2012.
(Fonte: ANP, 2013)

Esse fenômeno vem ocorrendo em virtude de uma série de fatores. A produção de nafta está intimamente relacionada à utilização de óleos crus mais leves e ao aumento da capacidade de refino. A maior presença de petróleos pesados da bacia de campos no quadro de petróleos processados pela Petrobras, resultou em uma menor disponibilidade de nafta petroquímica parafínica nas refinarias nacionais (MOREIRA, 2008).

Primeiramente, o aquecimento recente do mercado de gasolina no Brasil, em virtude da redução na oferta de etanol, tem forçado a Petrobras a deslocar maiores volumes de nafta para o *pool* de gasolina das refinarias, fato determinante para a queda abrupta da nafta petroquímica disponível no país a partir de 2010 (ANP, 2013).

Além disso, medidas adotadas durante a década de 70 e ainda em vigor nos dias de hoje, promovem a adição de nafta ao óleo diesel nacional em maior quantidade do que em relação a outros países.

Em contrapartida, o mercado de petroquímicos encontra-se aquecido, uma vez que o crescimento da economia nacional refletiu diretamente no consumo de produtos petroquímicos. Entre as olefinas leves destaca-se a demanda de eteno para polietileno e PVC e propeno para polipropileno. Em relação aos aromáticos, a demanda concentra-se no paraxileno, usado na produção do ácido tereftálico purificado (PTA), matéria-prima para o poli(tereftalato de etileno) (PET), tanto em grau fibra ou garrafa (PLÁSTICO, 2013).

As constantes alterações no perfil da demanda de derivados estimulam o desenvolvimento de inovações tecnológicas nos processos existentes e a introdução de novas fontes de matérias-primas, como os líquidos de gás natural e o gás de refinaria. O etano do gás natural, e o propeno das correntes de refinaria já vêm sendo utilizados e os futuros projetos prevêem o aumento do seu consumo nas novas plantas. Devido à valorização do propeno, as unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (*Fluidized Catalytic Cracking* – FCC) foram

condicionadas para a produção de petroquímicos básicos, desempenhando um importante papel, produzindo atualmente cerca de 30% do propeno consumido no país. O desenvolvimento de catalisadores de maior eficiência, bem como inovações e concepções no projeto básico da unidade, permitem a evolução do processo para um outro estágio de aplicação, contribuindo para o atendimento ao mercado petroquímico. No entanto, a quantidade produzida a partir dessas fontes ainda não é suficiente para atender a demanda a longo prazo (MOREIRA, 2008).

O aumento da produção de eteno oriundo das unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (*Fluidized Catalytic Cracking* – FCC) das refinarias é uma das alternativas exploradas atualmente, que permite uma maior flexibilidade em termos de matéria-prima. Durante o processo de craqueamento, essa unidade gera correntes de composições distintas, sendo a mais leve denominada gás de refinaria ou HLR (hidrocarbonetos leves de refinaria). Esta corrente, possui uma quantidade considerável de componentes C₂ e C₃ que podem ser destinados como matéria-prima petroquímica (MOREIRA, 2008).

Diante das previsões de aumento do consumo de poliolefinas e resinas termoplásticas, a petroquímica, juntamente com o refino, realiza investimentos visando o aumento da produção de petroquímicos básicos, e, em alguns casos, em projetos visando a utilização de matérias-primas alternativas, de modo a reduzir futuros déficits na balança comercial do setor.

Atualmente, observa-se uma tendência de maior aproximação das atividades de refino com a petroquímica no Brasil. A consolidação do setor petroquímico nacional com a criação da Braskem, que possui participação acionária expressiva da Petrobras, corrobora para o sucesso de novos projetos de integração entre os dois segmentos industriais no país.

A adaptação de processos já existentes, como o condicionamento de unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) para a produção de propeno grau petroquímico, ou a implantação de novos processos, como a Unidade de Processamento de Gás de Refinaria – UPGR, permitem que as refinarias maximizem a produção de insumos petroquímicos. Outra opção é a integração através de um novo parque, configurado de modo a promover especialmente o abastecimento petroquímico. Entretanto, esta alternativa demanda um investimento superior às anteriores (SANTOS, 2008).

I.2. A Importância da Integração Refino-Petroquímica

A integração das atividades de refino com a petroquímica tem despertado grande interesse tanto no meio industrial quanto no meio acadêmico.

Em 2007, LOSS et al, em sua monografia "**RECUPERAÇÃO DE HIDROGÊNIO E OLEFINAS DE GÁS DE REFINARIA**", estudaram a viabilidade da utilização de membranas para recuperação de hidrogênio e olefinas do gás de refinaria, compostos de grande interesse, pois possuem uso como matéria prima petroquímica e elevado valor de mercado e, especificamente no caso do hidrogênio, é possível utilizá-lo em unidades de tratamento das refinarias e centrais petroquímicas. O trabalho apresenta diversos processos de separação de hidrogênio e

olefinas, dando ênfase à utilização de membranas e um estudo de caso de uma refinaria, com a identificação das correntes promissoras e propostas para recuperação dos componentes de interesse utilizando membranas.

Concluiu-se que a recuperação de hidrogênio e olefinas da corrente de gás de refinaria pode ser interessante já que o seu valor como matéria prima é muito superior ao seu valor como combustível. Relatou-se um potencial de recuperação de hidrogênio nesta corrente equivalente a 49,7%, não havendo dados para a recuperação de olefinas, visto que apesar da ampla pesquisa em membranas para a separação de etano e eteno, não foram encontrados processos comerciais para esta separação na época do trabalho.

Em 2008, BASSO et al, em sua monografia "**PRODUÇÃO DE OLEFINAS A PARTIR DE CORRENTE C4**", procuraram identificar as alternativas tecnológicas para a utilização da corrente C4 proveniente das refinarias como matéria-prima à indústria petroquímica para obtenção de butadienos, MTBE, anidrido maleico, eteno e propeno, entre outros.

A realização do trabalho levou à conclusão de que a alta rentabilidade do setor petroquímico, aliado às tendências mundiais de verticalização das cadeias produtivas, tem alavancado os investimentos do setor de refino na indústria petroquímica. Nesse contexto, está a utilização da corrente C4, de baixo valor agregado, para produção de olefinas como alternativa à escassez de nafta no mercado. As rotas tecnológicas analisadas dividem-se em três processos principais: craqueamento a vapor, metátese e craqueamento seletivo. O craqueamento a vapor é amplamente utilizado e tem tecnologia consolidada, porém seus rendimentos em eteno são sempre maiores que em propeno, mesmo quando as condições operacionais são otimizadas para maximizar a relação propeno/eteno no produto. A metátese e o craqueamento seletivo suprem a necessidade de altos rendimentos em propeno. Em síntese, cada rota tecnológica apresenta-se de forma atrativa em determinadas circunstâncias, exigindo uma análise que considere as particularidades de cada situação e tecnologia. É de fundamental importância uma avaliação econômica detalhada, considerando os custos operacionais e investimento.

Outra monografia de 2008, intitulada "**VALORIZAÇÃO DA CORRENTE C5+ PROVENIENTE DE UNIDADES DE PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL: CRAQUEAMENTO CATALÍTICO PARA OBTENÇÃO DE OLEFINAS LEVES**", realizada por TOLEDO et al, procurou verificar a viabilidade técnica da rota de craqueamento catalítico de correntes C5+, originalmente incorporada ao petróleo, no que se refere às dimensões de um reator de leito fixo em escala industrial, para a geração de olefinas leves. A razão do estudo foi devido ao aumento da produção da fração C5+, produto de processamento do gás natural, em função do aumento da produção deste gás. Como complemento, foi realizada uma análise do potencial econômico dos produtos gerados.

Concluiu-se que apesar de a atual incorporação da fração C5+ ao petróleo ser questionável, as vazões relativamente baixas destas correntes, até a data do estudo, não justificaram grandes investimentos para seu aproveitamento. Com relação à maior taxa de crescimento no consumo de propeno com relação à de eteno, previu-se a instalação de plantas que empreguem processos com maior seletividade a propeno e que, de preferência, utilizem cargas mais pesadas e de menor valor agregado, como, por exemplo, a tecnologia de FCC petroquímico, uma vez que a matéria-prima convencional encontra-se escassa. A avaliação do

potencial econômico dos produtos do craqueamento catalítico da fração C5+ realizado no trabalho indicou uma margem bruta, ainda que pequena, positiva, embora não seja suficiente para confirmar se o processo proposto é economicamente viável. Aconselhou-se a realização de um estudo de viabilidade econômica mais rigoroso que deva contemplar aspectos logísticos, auxiliando a seleção do melhor local para a instalação deste tipo de unidade, de forma a reduzir os custos envolvidos no transporte da matéria-prima e dos produtos.

Ainda em 2008, em sua tese de mestrado intitulada "**A INTEGRAÇÃO REFINO-PETROQUÍMICA COMO ALTERNATIVA PARA O ATENDIMENTO DO CRESCENTE MERCADO DE PETROQUÍMICOS**", MOREIRA procurou discorrer sobre a importância da integração refino-petroquímica e o desenvolvimento de novas tecnologias para o futuro da indústria petroquímica brasileira, de modo a suprir a crescente demanda por petroquímicos básicos, apresentando as principais inovações tecnológicas do processo de Craqueamento Catalítico Fluido e o Craqueamento Catalítico Fluido Petroquímico. Realizou-se uma análise sobre a influência da carga, o tipo de catalisador e as condições operacionais deste processo, avaliando a influência das variáveis de processo no perfil de rendimento, como também identificando as principais tecnologias do processo FCC Petroquímico existentes no mundo. O trabalho também apresenta projeções de oferta e demanda para os principais petroquímicos básicos, avaliando a influência do COMPERJ no mercado futuro de petroquímicos.

MOREIRA concluiu que o aumento da produção mundial de petróleo pesados tem estimulado o investimento em projetos que integrem as atividades de refino com a produção de petroquímicos. A integração é uma alternativa estratégica que pode atender às refinarias, no que concerne à valorização de suas correntes e à maior eficiência de conversão do petróleo nacional. Interessa às empresas petroquímicas, devido à oportunidade de suprimento de matérias-primas alternativas, sobretudo com a baixa disponibilidade da principal matéria-prima petroquímica, a nafta. O desenvolvimento de novas tecnologias como o FCC petroquímico bem como investimentos em novas centrais petroquímicas como o COMPERJ serão cruciais para ajudar a solucionar o problema da demanda futura por petroquímicos básicos, levantados a partir das projeções.

Também em 2008, na sua dissertação de mestrado "**RECENTES IMPACTOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA SOBRE O PARQUE DE REFINO**", SANTOS apresenta um panorama dos recentes impactos da petroquímica sobre o parque de refino, assim como exemplos de integração refino-petroquímica no Brasil e no mundo. São apontados os recentes impactos da indústria petroquímica sobre o parque de refino, visando a uma maior produção de olefinas leves no Brasil e no mundo. Estudam-se as dinâmicas de consumo de petroquímicos básicos e os avanços nas tecnologias de refino disponíveis para a produção dos mesmos, com o significativo progresso na adaptação de processos já existentes, como mudanças em unidades de FCC e na implantação de novos processos para o refino petroquímico, como a Unidade de Processamento de Gás de Refinaria (UPGR).

Nesta dissertação, SANTOS concluiu que a demanda global por insumos petroquímicos, principalmente pelas olefinas leves (eteno e propeno), apresenta perspectiva de acentuado crescimento, o que estimula tanto investimentos na capacidade produtiva, como a instalação de novos complexos petroquímicos como o COMPERJ, quanto a busca por novos processos

produtivos e pela otimização de tecnologias tradicionais (*Steam Cracking*, FCC, FCC petroquímico, UPGR e outros). Grande parte desta demanda é função de economias emergentes, como a China e a Índia, tanto em função do atendimento da demanda doméstica quanto do abastecimento de produtos manufaturados em vários países.

Em 2011, em sua tese de doutorado "**ANÁLISE DA INTEGRAÇÃO REFINO-PETROQUÍMICA - OPORTUNIDADES ECONÔMICAS, ESTRATÉGICAS E AMBIENTAIS**", GOMES buscou testar se existem justificativas qualitativas e quantitativas que suportem a integração refino-petroquímica, de acordo com a teoria econômica, comparando-se alternativas de integração com alternativas de refino dedicadas à fabricação de combustíveis. O objetivo principal da tese foi testar, sob a teoria, se o conjunto de características econômicas, de mercado, tecnológicas, financeiras e ambientais é suficiente para justificar a integração refino-petroquímica, considerando as características do cenário existente no Brasil da época. A tese busca também analisar a questão da integração sob a óptica das refinarias de petróleo e sob a óptica da indústria petroquímica, diante das recentes transformações de cenários.

Os resultados encontrados apontam diversas justificativas para a adoção da estratégia de integração refino-petroquímica no Brasil. A integração reduz custos de operação, aumenta a eficiência dos processos e permite acesso a mercados petroquímicos com produtos de maior valor agregado, menos regulados e com menor incerteza de demanda. Dentre as alternativas tecnológicas analisadas, focadas na produção de eteno e propeno, destaca-se a unidade de FCC petroquímico como aquela que agrega maior rentabilidade para as refinarias testadas nos modelos.

Os resultados encontrados indicaram a integração refino-petroquímica como uma alternativa mais rentável tanto em períodos de alta, quanto em períodos de baixa do ciclo de preços. A tese salienta que a integração das atividades do refino e da Petroquímica no Brasil é, não apenas uma tendência de longo prazo, mas uma realidade efetiva em implantação e, ainda que o processo de integração esteja em curso no Brasil, ele merece ser mais bem estudado e discutido. Como evidências deste processo ressaltou-se: o aumento da utilização de correntes de refinaria para a produção de petroquímicos, notadamente o propeno e o eteno; a existência de projetos de novas unidades de refino integradas com a produção de petroquímicos (COMPERJ); e a participação da Petrobras na consolidação e no controle da indústria petroquímica brasileira.

I.3. Objetivo

Percebe-se pelos trabalhos apresentados acima que todos estes estão baseados em uma análise qualitativa e/ou apresentam apenas um estudo de viabilidade técnica sobre determinada tecnologia de integração refino-petroquímica. Com o intuito de esclarecer um pouco mais as possibilidades e oportunidades desta integração, este projeto teve como objetivo analisar qualitativa e quantitativamente o aproveitamento de uma corrente sub-produto do refino (gás de refinaria proveniente de unidades de craqueamento catalítico e coqueamento retardado) para a obtenção de olefinas leves, petroquímicos de primeira geração, para posterior conversão em polímeros.

I.4. Estruturação do Trabalho

Este projeto está estruturado em 7 capítulos começando por este, que contextualizou o tema e o objetivo do trabalho.

No capítulo 2, faz-se uma apresentação geral do petróleo e da indústria de refino, a situação atual do refino no Brasil, e as expectativas de novos investimentos.

O capítulo 3 discute a indústria petroquímica, a evolução desse setor no Brasil, e a situação atual das centrais petroquímicas no país. O capítulo apresenta os principais processos dessa indústria, ressaltando suas vantagens e desvantagens.

O capítulo 4 aborda a relevância da integração refino-petroquímica, destacando os principais projetos realizados no Brasil e os potenciais investimentos futuros. Neste capítulo são apresentadas ainda tecnologias visando a integração das atividades de refino com a produção de petroquímicos, com o processo de Craqueamento Catalítico Fluido Petroquímico (FCC Petroquímico) e a Unidade de Processamento de Gás de Refinaria (UPGR).

No capítulo 5, é apresentado o estudo do processo de aproveitamento da corrente de gás de refinaria, ressaltando as etapas de processamento desta corrente, desde a sua obtenção nas unidades de FCC e Coqueamento Retardado na refinaria até a sua conversão em polímeros na petroquímica, passando pela Unidade de Processamento de Gás de Refinaria (UPGR), bem como uma análise tecnológica e levantamento de rendimentos através de dados coeficientes técnicos. Este capítulo também aborda a avaliação econômica do processo, com apresentação das premissas adotadas e uma avaliação do projeto como um todo para a verificação de sua viabilidade.

O capítulo 6 apresenta as idéias e discussões finais do projeto e, no capítulo 7, estão as referências bibliográficas utilizadas.

CAPÍTULO II - O PETRÓLEO E A INDÚSTRIA DE REFINO

Uma refinaria de petróleo é uma planta de processo industrial de larga escala onde o óleo cru é processado, obtendo-se seus derivados como, por exemplo, nafta petroquímica, gasolina, diesel, querosene, GLP, lubrificantes, entre outros.

Refinarias de petróleo são tipicamente grandes complexos industriais, com diversas correntes sendo carregadas por entre várias unidades de processamento, capazes de processar centenas de milhares de barris de óleo por dia. Por causa da elevada demanda mundial de derivados de petróleo, ela é operada de modo contínuo e devido a sua elevada capacidade, otimização de processos e controle avançado são desejáveis (GARY, 2001).

A primeira refinaria de petróleo no mundo foi construída em 1851 em Bathgate, Escócia, seguida da Ignacy Lukasiewicz perto de Jaslo, Polônia. Contudo, essas duas refinarias eram inicialmente pequenas devido a baixa demanda por produtos derivados de óleo. A primeira grande refinaria do mundo foi construída em Ploiesti, Romênia (EKOMUSEUM, 2012).

Os produtos de uma refinaria podem ser usados como combustíveis, lubrificantes e matéria-prima petroquímica. Esta última por sua vez, pode ser convertido nas unidades petroquímicas em plásticos, solventes, elastômeros e fibras.

Uma vez separados e tratados, algumas correntes da destilação de petróleo podem ser comercializados como produtos, por exemplo, o querosene. Todavia, algumas correntes devem ser combinadas em outros processos, com o objetivo de melhorar suas propriedades. Na formulação da gasolina, por exemplo, moléculas pequenas como isobutano e butilenos podem ser recombinados em unidades de alquilação para serem posteriormente misturados à gasolina e aumentar o índice de octano. Outra alternativa é através da reforma catalítica, que envolve a aromatização de nafta (LEFFER, 1985).

Produtos pesados como gasóleos são enviados à unidades de craqueamento para conversão de moléculas de cadeia longa em moléculas de cadeia mais curta, de utilização mais nobre. A etapa final é a especificação dos produtos dependendo da aplicação em que serão empregados.

Os diversos produtos obtidos através do processamento do óleo cru em uma refinaria podem ser agrupados, através da forma de como o óleo é separado e purificado, em 3 categorias: destilados leves (GLP, gasolina e nafta), médios (querosene e diesel) e pesados (óleo combustível, óleo lubrificante, asfalto e coque). Existem também diversos produtos como hidrogênio e gás combustível (mistura de gases leves), que geralmente são consumidos pela própria refinaria em suas diversas unidades.

A **figura II.1** abaixo mostra um diagrama de blocos esquematizado de uma planta típica de refinaria destinada a produção de combustíveis, apresentando suas diversas unidades e

- REPLAN - Paulínia (São Paulo) - 396 000 bpd;
- REVAP - São José dos Campos (São Paulo) - 252 000 bpd;
- RPBC - Cubatão (São Paulo) - 172 000 bpd;

Região Sul

- REFAP - Canoas (Rio Grande do Sul) - 189 000 bpd.
- REPAR - Araucária (Paraná) - 195 000 bpd;

Além disso, suas plantas se expandem pelo exterior, bem como outras unidades destinadas a outros produtos, como produção de fertilizantes:

Exterior

- Eliçabe - Buenos Aires (Argentina)
- San Lorenzo - San Lorenzo (Argentina)
- REFINOR - Província de Salta (Argentina)
- PRSI - Pasadena (Estados Unidos)
- Okinawa - Ilha de Okinawa (Japão)

Outras unidades

- FAFEN-BA - Camaçari (Bahia) - Produção de Amônia, Uréia, Ácido Nítrico e CO₂;
- FAFEN-SE - Laranjeiras (Sergipe) - Produção de Amônia, Uréia e CO₂;
- SIX - São Mateus do Sul (Paraná) - produção de derivados a partir de óleo de xisto;
- LUBNOR-CE - Fortaleza (Ceará) - Produção de Asfaltos, Óleo lubrificante, Gás Natural e GLP.

O Plano de Negócios da Petrobras ainda prevê a construção de 4 novas refinarias no país (PETROBRAS, 2013):

Refinarias em Construção

- RNEST - Ipojuca (Pernambuco)
- COMPERJ - Itaboraí (Rio de Janeiro)

Refinarias em Fase de Projeto

- Refinaria Premium I - Bacabeira (Maranhão)
- Refinaria Premium II - Pecém (Ceará)

Existem ainda refinarias privadas, de menor porte, que podem ser citadas:

Refinarias Privadas

- Refinaria de Petróleo Riograndense - RPR (Rio Grande do Sul);
- Refinaria de Manguinhos (Rio de Janeiro).

II.1. Petróleo

O Petróleo (do latim *petroleum*, *petrus* = pedra e *oleum* = óleo), "óleo da pedra", é uma combinação complexa de hidrocarbonetos, composta na sua maioria de hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos, podendo conter também quantidades pequenas de impurezas como nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio. Esta mistura pode ser separada em 3 categorias de acordo com o seu grau API, uma forma de expressar a densidade relativa de um óleo, dividindo-se entre petróleos leves, médios e pesados e possui uma composição típica apresentada na **tabela II.1**.

Tabela II.1: Composição elementar média do petróleo.

| Elemento | Teor em massa (%) |
|--------------------------|-------------------|
| Hidrogênio | 83,0 - 87,0 |
| Nitrogênio | 10,0 - 14,0 |
| Carbono | 0,05 - 6,0 |
| Oxigênio | 0,1 - 2,0 |
| Enxofre | 0,05 - 1,5 |
| Metais (Fe, Ni, V, etc.) | < 0,3 |

(Fonte: ADAPTADO de SPEIGHT, 2001)

Embora entre a composição do óleo cru existam moléculas de diversos tipos, os hidrocarbonetos são as mais comuns dessa mistura. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo podem ser classificados como:

- Parafínicos: hidrocarbonetos alifáticos saturados;
- Aromáticos: hidrocarbonetos cíclicos insaturados com ressonância de elétrons ao longo de sua cadeia;
- Naftênicos: mistura basicamente de hidrocarbonetos parafínicos e cíclicos saturados, estes em maior quantidade.

Há de se notar que na composição original do petróleo não existe presença de hidrocarbonetos olefínicos, sendo estes mais comuns nas correntes de refino e petroquímica.

II.2. Processos do Refino

Os processos de refino estão divididos em relação a sua função em 4 grandes grupos. São eles:

- Separação
 - Unidade de Destilação Atmosférica
 - Unidade de Destilação a Vácuo
- Conversão
 - Unidade de Hidrocraqueamento
 - Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido
 - Unidade de Coqueamento Retardado
 - Unidade de Reforma Catalítica
 - Unidades de Alquilação e Isomeirização
- Tratamento
 - Unidade de Hidrotratamento
 - Unidade de Tratamento com Aminas
 - Unidade de Tratamento Cáustico
- Auxiliares
 - Unidade de Geração de Hidrogênio
 - Unidade de Recuperação de Enxofre

Essas unidades são responsáveis pelo processamento do óleo bruto até o seu produto final, dependendo do tipo de mercado a ser atendido e do petróleo a ser processado.

II.2.1. Destilações Atmosférica e a Vácuo

Na refinaria, a unidade de destilação é a primeira etapa do processamento do petróleo propriamente dito, onde é separado em misturas menos complexas denominadas “cortes” ou “frações” (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

A destilação é um processo físico de separação e, portanto, não ocorre alteração química dos hidrocarbonetos constituintes do petróleo processado. Por este motivo, as propriedades físicas dos componentes separados não são modificadas, embora possa ocorrer craqueamento térmico de alguns componentes das frações mais pesadas, devido à elevadas temperaturas de operação. A capacidade de refino de uma refinaria é medida pela capacidade da unidade ou das unidades de destilação do petróleo. Dependendo da capacidade de processamento para a qual foi projetada a unidade e do esquema de refino previsto, uma unidade de destilação de petróleo pode apresentar várias etapas de fracionamento, ou seja, várias colunas ou torres de destilação.

As frações ou cortes oriundas da destilação do petróleo podem ser consideradas produtos intermediários ou finais dependendo do seu destino. Se o corte for carga de outro processo de refino, ele será considerado como produto intermediário. Adicionalmente, estes

cortes necessitam passar por processos de tratamento e/ou conversão (transformação) para atender aos requisitos necessários e gerar os produtos desejados.

As frações que podem ser obtidas na destilação do petróleo para combustíveis são as seguintes:

Gás Combustível (GC)

É a corrente mais leve do petróleo, composta basicamente por metano, etano e baixos teores de propano, butanos e inorgânicos. Os gases que compõem o GC são os compostos leves, caracterizados por frações C1-, que não possuem destino estabelecido dentro da cadeia de produtos da refinaria.

Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

É uma mistura gasosa formada basicamente por propano e butanos.

Nafta

O termo Nafta refere-se às frações líquidas leves obtidas da destilação do petróleo com faixa de destilação entre 30°C e 220°C. Também conhecida como Nafta de destilação direta (Nafta DD), ela é utilizada na formulação da gasolina e/ou como matéria-prima para a petroquímica, para a produção de solventes industriais, e como carga para o processo de reforma catalítica.

Querosene de Aviação (QAV)

Normalmente composta por hidrocarbonetos parafínicos de 9 a 14 átomos de carbono, o querosene da Unidade de Destilação Atmosférica (UDA) é destinada como combustível para aviação.

Gasóleos Atmosféricos (Diesel)

São obtidos em dois cortes, Diesel Leve e Diesel Pesado. São frações do petróleo com faixa de destilação entre 150°C e 400°C.

Gasóleos de Vácuo

Estes gasóleos são obtidos em dois cortes, Gasóleo Leve (GOL) e Gasóleo Pesado (GOP). São utilizados como carga para o processo de craqueamento catalítico, gerando

correntes de maior valor agregado como GLP e nafta craqueada (principal contribuinte para o pool de gasolina). Pode ser valorado como diesel se a demanda por destilados médios for de maior interesse, necessitando de hidrorrefino.

Resíduo

Nomeado de acordo com sua unidade de destilação de origem, Resíduo Atmosférico (RAT) ou Resíduo de Vácuo (RV), é a fração mais pesada do petróleo obtida nos processos de separação e possui diversas aplicações como carga das Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido de Resíduo (URFCC) e Coqueamento Retardado (UCR), produção de asfalto, produção de óleo combustível, etc.

Seu destino como carga de RFCC e UCR resulta na valorização desta corrente, pelo fato de nestes processos alguns componentes de menor massa molecular de grande valor, como propeno, serem produzidos.

II.2.1.1. Unidade de Destilação Atmosférica

A torre de destilação atmosférica é a principal torre da unidade de destilação primária do refino, sendo responsável pela retirada da maior parte dos produtos. Seus cortes diferem em vários tipos:

- Produto de Topo: mistura de hidrocarbonetos leves (GC, GLP e Nafta Leve);
- Produtos Laterais: Nafta pesada, Querosene e Diesel Leve e Pesado;
- Produto de Fundo: Resíduo Atmosférico (RAT).

II.2.1.2. Unidade de Destilação a Vácuo

Esta torre tem como carga o Resíduo Atmosférico (RAT), produto de fundo retirado da Torre de Destilação Atmosférica. O objetivo da Torre de Destilação a Vácuo é retirar as frações mais pesadas do petróleo, como os Gasóleos Leve e Pesado de Vácuo, concomitantemente evitando o craqueamento térmico da carga (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

A **figura II.3** esquematiza uma Unidade de Destilação com ambas as torres.

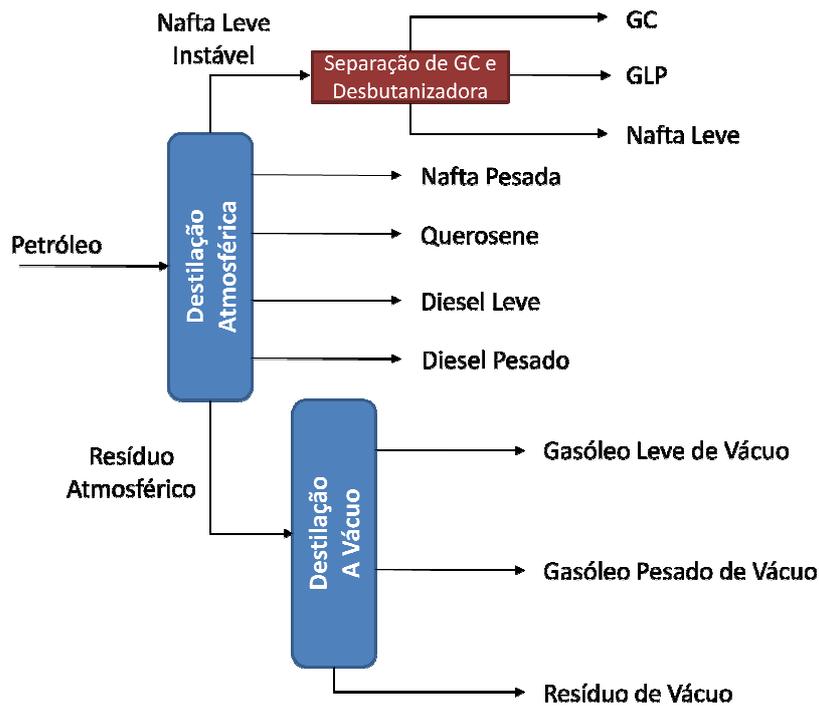


Figura II.3: Unidade de destilação (Fonte: ADAPTADO de BRASIL, 2011).

II.2.2. Hidrorrefino

Os processos de hidrorrefino baseiam-se no tratamento e/ou conversão de frações do petróleo com hidrogênio, na presença de um catalisador, submetidos a condições específicas, dependendo da especificação desejada para a corrente. Existem 2 unidades responsáveis por esta etapa do refino (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002):

- Unidade de Hidrotratamento (UHDT): tem por objetivo a saturação olefinas e aromáticos presentes na carga e a remoção de contaminantes como enxofre e nitrogênio. Este processo é utilizado como tratamento de naftas, parafinas, óleo diesel, querosene, solventes e óleos básicos lubrificantes
- Unidade de Hidrocraqueamento Catalítico (UHCC): tem por objetivo o processamento de frações pesadas do petróleo, maximizando a produção de frações mais leves, de melhor qualidade e de maior valor agregado do que a carga

São 7 as reações mais importantes do processo de hidrorrefino:

1. Hidrogenação de Olefinas e Diolefinas (HO): está baseada na saturação das duplas ligações convertendo-os em parafinas;
2. Hidrodesaromatização (HDA): consiste na saturação total ou parcial dos compostos aromáticos;

3. Hidrodessulfurização (HDS): responsável pela remoção compostos sulfonados presentes no petróleo como mercaptans, sulfetos, dissulfetos e tiofenos, gerando H_2S que será posteriormente tratado;
4. Hidrodesnitrogenação (HDN): responsável pela remoção de compostos nitrogenados presentes no petróleo, gerando NH_3 que será posteriormente tratada;
5. Hidrodesoxigenação (HDO): responsável pela remoção de compostos oxigenados, gerando água;
6. Hidrodesmetalização (HDM): consiste na remoção de metais presentes em compostos de alto ponto de ebulição através da sua deposição em catalisadores;
7. Hidrocraqueamento (HCC): reação catalítica, caracterizada pela conversão de moléculas pesadas em frações mais leves, na presença de hidrogênio.

Hidrotratamento (HDT)

Os processos de HDT possuem diversas aplicações e são utilizados no tratamento de das mais variadas frações do petróleo. A natureza da carga influencia diretamente nas condições de operação da unidade.

Apesar dos diferentes processos a serem utilizados, praticamente todas as unidades de HDT possuem a mesma representação, conforme a **figura II.4**:

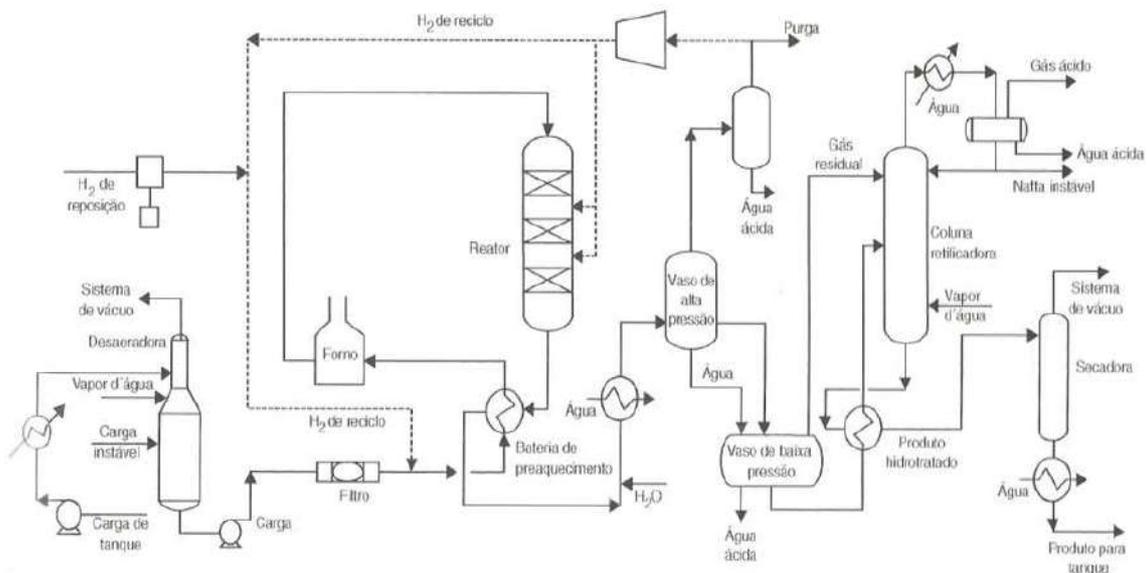


Figura II.4: Fluxograma de uma unidade de HDT (Fonte: BRASIL, 2011).

Seção de Reação

Existem dois tipos de carga para HDT. As cargas ditas estáveis (oriundas muitas vezes da destilação) são armazenadas em tanques, e as cargas instáveis (oriundas da unidade de coque ou FCC) não podem passar por tancagem.

Após sua passagem por filtros, responsáveis pela retenção de partículas, a carga estável armazenada passa por uma Torre Desaeradora, responsável pela remoção do oxigênio dissolvido que pode levar a reações de polimerização de olefinas presentes na carga.

Após a sua passagem pela Torre Desaeradora, a carga oriunda do tanque é misturada com a carga instável (rica em olefinas) e uma corrente de hidrogênio, tendo esta última o objetivo de minimizar a formação de depósitos e melhorar o coeficiente de troca térmica. Essa mistura é então alimentada ao forno e aquecida até atingir a temperatura de entrada do reator. Atingida a temperatura necessária, a mistura é alimentada ao reator.

Separação e Purificação de Produtos

A corrente oriunda do reator de HDT é resfriada sofrendo processo de lavagem com água com o objetivo de solubilizar a amônia gerada na reação. Uma vez resfriado, o efluente passa por um sistema de separação de hidrogênio responsável pela separação do produto tratado do gás de reciclo e da água de injeção.

A mistura líquida efluente do separador é enviada para a Torre Retificadora onde ocorrerá a remoção do H₂S e de frações leves (geradas por reações indesejadas) através de uma corrente de vapor d'água de retificação ou de um refeedor.

Hidrocraqueamento Catalítico (HCC)

O processo de hidrocraqueamento catalítico pode processar diversas cargas pesadas como gasóleos de vácuo, óleo leve de reciclo (LCO), gasóleo pesado de coque (GOPK) e óleo desasfaltado. Na **figura II.5** segue a representação típica de um HCC.

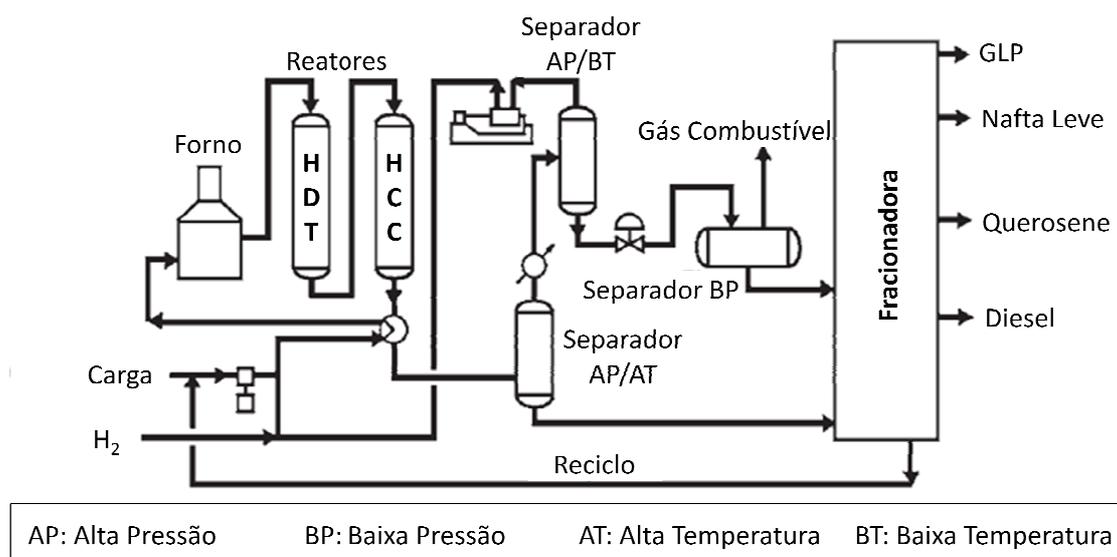


Figura II.5: Fluxograma de uma unidade de HCC (Fonte: ADAPTADO de MEYERS, 2004).

Podem-se ter configurações com 1 ou 2 estágios de reação buscando-se a conversão total, através do reciclo da carga não convertida, ou parcial. Independentemente da configuração, a tecnologia de HCC pode ser empregada para a produção seletiva de combustíveis de excelente qualidade em termos de estabilidade e teores de contaminantes.

Em ambas as configurações estão presentes reatores do tipo HDT e HCC em série, onde o primeiro é responsável pela remoção dos contaminantes, enquanto que o segundo realiza a conversão da carga. A diferença básica na questão da quantidade de estágios de reação é que no esquema de HCC de 1 estágio, as reações de craqueamento catalítico e tratamento ocorrem concomitantemente no reator de HCC. Na configuração de 2 ou mais estágios, também, faz-se a separação intermediária dos gases entre reatores, visando controlar a atividade de craqueamento do segundo estágio no nível desejado, evitando o sobrequeamento (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

II.2.3. Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC)

O processo de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) é, atualmente, talvez o processo de maior relevância dentre todos os processos de refino no Brasil. Ele é utilizado em larga escala e tem por objetivo a conversão dos cortes maiores e mais pesados do petróleo em frações mais leves de maior valor agregado (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SADEGHBEIGI, 2000; SPEIGHT, 2002).

A carga típica utilizada para o processo é o gasóleo de vácuo, gerado na coluna de destilação a vácuo, apresentada anteriormente. É uma corrente composta por moléculas com faixa de destilação maior do que a do óleo diesel. Outros tipos de carga que podem ser utilizadas no processo são: óleo desasfaltado, resíduo atmosférico, gasóleo e nafta pesados de coque e gasóleos de vácuo de unidades lubrificantes.

Essa corrente é alimentada no *riser*, bem como uma corrente de vapor, necessária à formação do comportamento fluido do leito catalítico, pois o catalisador tem a característica de ser um pó muito fino. Uma visão global do processo é apresentada na **figura II.6**.

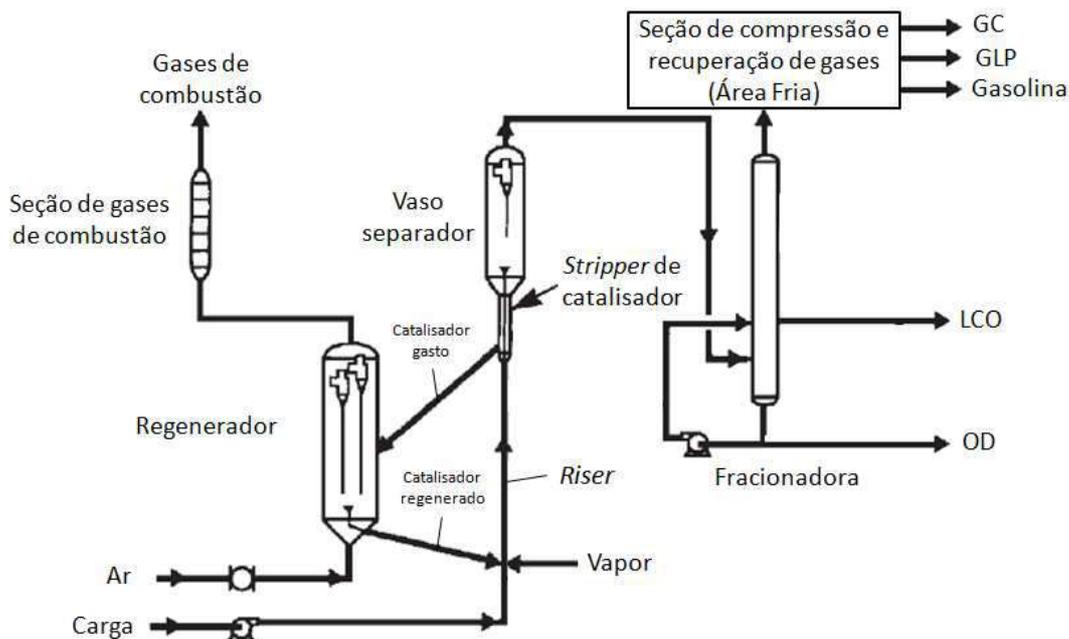


Figura II.6: Fluxograma de uma unidade de FCC (Fonte: ADAPTADO de MEYERS, 2004).

Descrição do Processo

A UFCC é composta por 4 seções principais:

- Seção de reação: como o próprio nome já especifica, é a etapa onde ocorrem as reações do processo;
- Seção de gases de combustão: etapa onde ocorre o tratamento dos gases e recuperação da energia gerada na queima do coque ;
- Seção de fracionamento: responsável pelo fracionamento dos produtos do processo
- Seção de compressão e recuperação de gases: também chamada de área fria, é a etapa onde os produtos leves são separados.

Seção de Reação

É a etapa onde ocorrem as reações do processo, sendo composta por 3 equipamentos principais: *riser* (reator tubular vertical), regenerador e vaso separador.

Antes de ser alimentada ao *riser*, a carga passa por um sistema de pré-aquecimento. A carga é então admitida à base do *riser* através de dispersores que, com o auxílio de vapor d'água, nebulizam-na, permitindo uma melhor vaporização dos hidrocarbonetos. Ao mesmo tempo, catalisador proveniente do sistema de regeneração também é introduzido no mesmo ponto do reator.

Ocorrido o contato entre a carga e o catalisador em alta temperatura, os hidrocarbonetos são instantaneamente vaporizados, e a mistura segue em alta velocidade para o topo do *riser*. Durante este percurso, com velocidades de escoamento elevadas e

tempos de residência muito pequenos, cerca de 4 segundos, as moléculas vaporizadas de hidrocarbonetos da carga penetram os poros do catalisador, local onde se dá o craqueamento e onde se deposita o coque formado das reações indesejadas.

O topo do *riser* é conectado ao vaso separador, constituído por um ou mais pares de ciclones, responsáveis por promover uma rápida separação entre os gases produzidos e o catalisador desativado. Os hidrocarbonetos retirados pelo topo são enviados a fracionadora principal.

O catalisador retirado pelo fundo passa pelo retificador, onde sofre retificação com vapor d'água ascendente de modo a recuperar parte dos hidrocarbonetos depositados em seus poros. O catalisador segue então para o regenerador, que tem a função de queimar o coque depositado sobre ele, gerando gases de combustão, que são tratados em outra seção e eliminados. O catalisador regenerado é então admitido novamente na base do *riser* e o processo se reinicia.

A reação de combustão do coque gera uma grande quantidade de energia, suficiente para sustentar quase todo o processo de FCC. Esta energia aquece o catalisador a temperaturas suficientes para que ocorra a vaporização da carga quando o contato é estabelecido e para que ocorram as reações de craqueamento. Um esquema da seção de reação é apresentado na **figura II.7**.

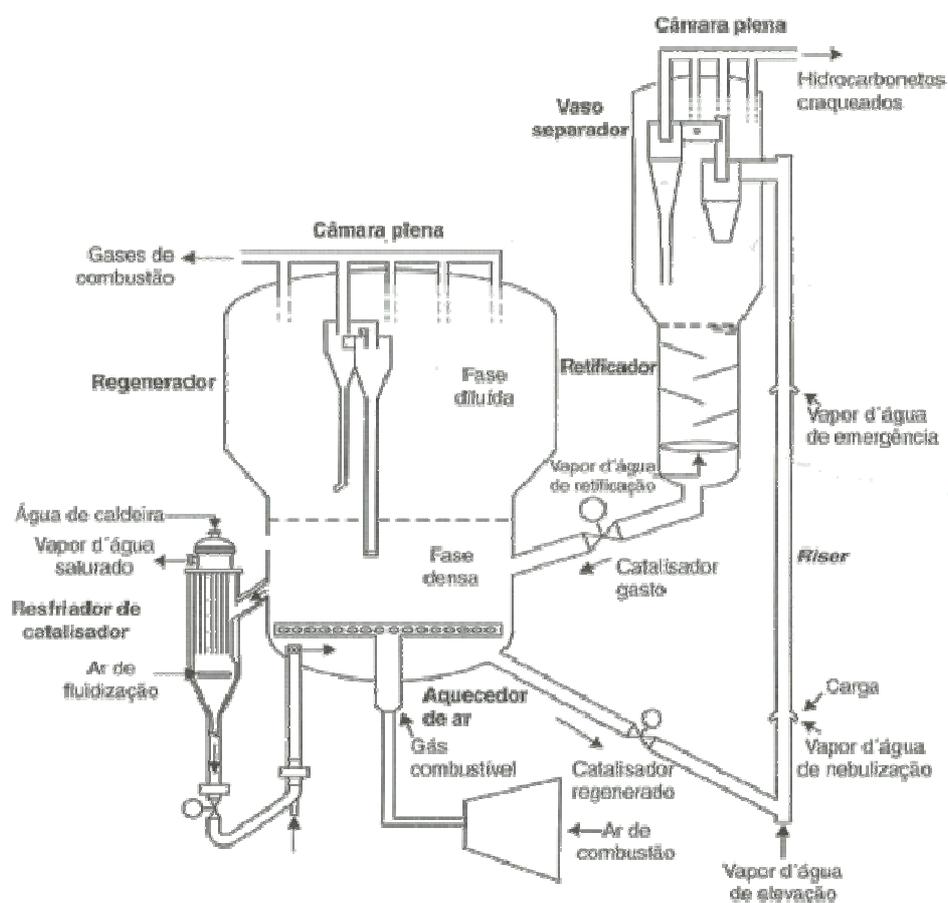


Figura II.7: Fluxograma de uma unidade de reação do processo FCC (Fonte: UOP - *apud* BRASIL, 2011).

Seção de Gases de Combustão

Esta seção é responsável pela recuperação da energia e tratamento dos gases produzidos durante a reação de combustão do coque realizada no sistema de regeneração, para serem liberados na atmosfera. A recuperação energética dos gases se dá na forma de energia elétrica, através da utilização de um turbo-expansor, e na geração de vapor d'água através de uma caldeira.

Seção de Fracionamento

Os gases efluentes de craqueamento, oriundos do sistema de ciclones que compõem o vaso separador, são enviados à seção de fracionamento, onde os produtos são separados em uma torre fracionadora.

Os diversos produtos que podem ser obtidos a partir da seção de fracionamento serão discutidos mais adiante.

Seção de Compressão e Recuperação de Gases

Também chamado de área fria da UFCC, é a seção onde ocorre a separação do efluente de topo da fracionadora. Este produto de topo contém frações distintas, dispostas em 3 fases:

- Hidrocarbonetos de 1 a 4 carbonos e impurezas (fase gasosa). Integrar-se-ão, após tratamento, ao anel de gás da refinaria;
- Nafta (fase orgânica);
- Água oriunda de injeções de vapor na seção de reação (fase aquosa).

A fase gasosa passa por um sistema de absorção, onde ocorrerá a remoção de moléculas mais pesadas (C_{3+}) dos gás combustível. A fase orgânica é destinada a uma torre desetanizadora, que tem por objetivo a separação de um corte leve C_2 . (metano, etano, eteno e H_2S) como produto de topo, sendo o produto de fundo enviado a uma torre desbutanizadora para a separação de componentes menos leves.

Produtos do Processo FCC

Gás Combustível (GC)

Obtido na seção de compressão e recuperação de gases, o GC tratado é enviado ao anel de gás combustível para ser utilizado como fonte energética em fornos e caldeiras das diversas unidades da refinaria, constituindo o gás de refinaria. Caso esteja presente em

excesso, ele pode ser vendido para indústrias próximas. O gás combustível de FCC apresenta como característica a presença de compostos olefínicos (eteno e propeno) na sua composição.

GLP

Obtido na seção de compressão e recuperação de gases, a partir da condensação do produto topo retirado da coluna fracionadora, é um produto largamente utilizado no consumo doméstico, e também pode ser carga da unidade de alquilação, apresentada mais adiante, ou como matéria-prima para a indústria petroquímica, visto que esta corrente contém um elevado teor de olefinas em sua composição.

Nafta de Craqueamento (Gasolina)

Obtida da separação do produto efluente da desetanizadora na desbutanizadora, a nafta de craqueamento é enviada à uma unidade de hidrodessulfurização (HDS) para ser adequada às especificações de teor de enxofre na gasolina, onde fará parte da sua composição melhorando a sua qualidade por aumentar o índice de octano.

Óleo Leve de Reciclo (LCO)

Obtido diretamente na seção de fracionamento, o LCO deve passar por uma etapa de hidrotratamento antes de armazenado como diesel devido à sua baixa qualidade. Pode ser utilizado como diluente de óleo combustível.

Esta corrente possui elevado teor de aromáticos, sendo a recuperação destes como BTX uma possibilidade. Novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas com este propósito, com destaque para o processo LCO-X da UOP visando à produção de p-xileno.

Óleo Decantado

É o produto mais pesado obtido na UFCC, com alto teor de aromáticos. Pode ser utilizado como diluente de óleo combustível, matéria-prima para a produção de negro carbono, sendo necessário antes um tratamento para a remoção dos finos de catalisador do processo FCC, ou ainda como carga da Unidade de Coqueamento Retardado (UCR), que será discutida a seguir, maximizando a produção de substâncias mais nobres (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SADEGHBEIGI, 2000; SPEIGHT, 2002).

II.2.4. Unidade de Coqueamento Retardado (UCR)

A unidade de coqueamento retardado tem a finalidade de converter termicamente frações pesadas do petróleo, que não sofreram transformação em outras etapas do refino, em componentes menos pesados, como gasóleo de coque que, após hidrotreatamento, dão origem ao óleo diesel. Basicamente é a etapa final do refino em termos de conversão, pois o resíduo deste processo, o coque, não consegue ser transformado em nenhum outro produto de refino. Uma visão global do processo é demonstrada na **figura II.8** (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

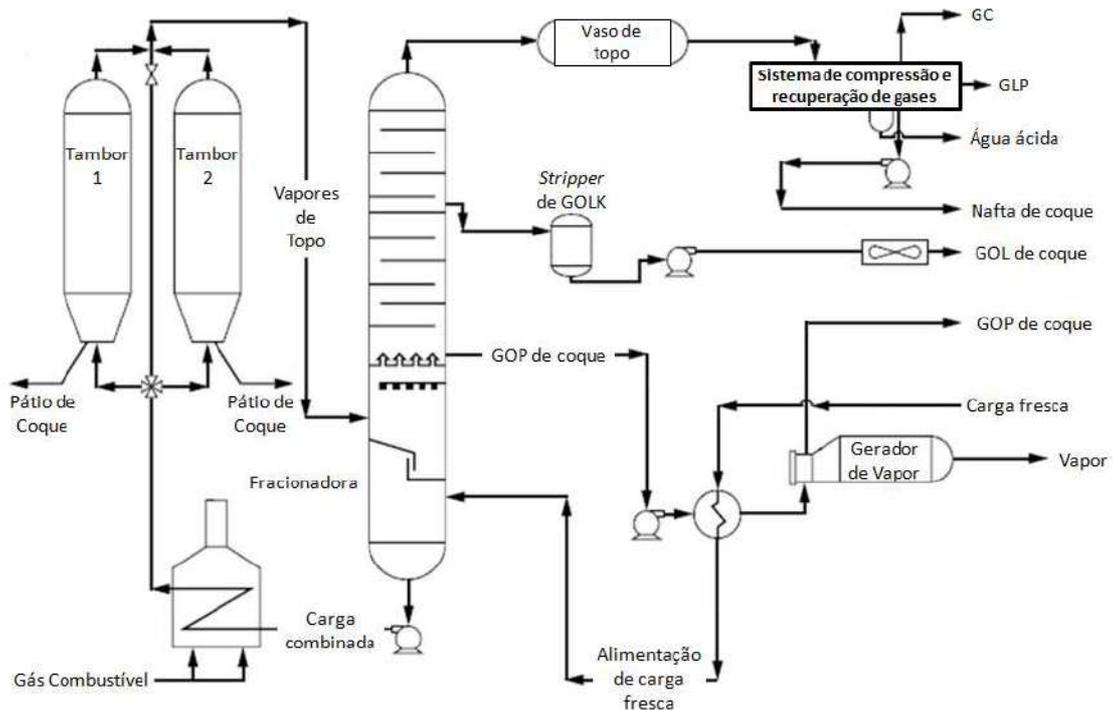


Figura II.8: Fluxograma de uma unidade de UCR (Fonte: ADAPTADO de MEYERS, 2004).

O processo de coqueamento retardado é um processo de craqueamento térmico, ou seja, a conversão das moléculas pesadas da carga se dá por elevação de temperatura. O processo é caracterizado pela formação de radicais livres no momento da quebra, que reagem com outras moléculas, gerando moléculas menores. As cargas típicas do processo são:

- resíduo de vácuo (RV);
- resíduo asfáltico (RASf), proveniente da unidade de desasfaltação (UDASF);
- óleo decantado (OD);
- resíduo atmosférico (RAT);
- resíduo de FCC.

Descrição do Processo

Sistema de Recebimento de Carga, Aquecimento e Conversão

Inicialmente a carga fresca é aquecida e enviada para o fundo da torre fracionadora. A carga combinada (mistura entre a carga fresca e a fração mais pesada da torre) passa por um filtro, sendo bombeada para um forno-reator, que antecede o tambor de coque, onde se iniciam as reações de craqueamento térmico e a formação de coque.

O efluente do forno-reator segue para o sistema de tambor de coque, composto por um par de tambores, que funcionam de forma alternada onde, enquanto o primeiro recebe a corrente efluente do forno, o segundo está em processo de descoqueamento (remoção de coque) e adequação para operação (limpeza, purga e aquecimento).

A carga é alimentada de forma acedente no tambor, preenchendo-o até um certo nível. A medida em que se dá o aquecimento do tambor, as reações de craqueamento térmico começam a formar produtos mais leves do que a carga e produtos secundários, mais pesados, como o coque. O fluxo contínuo de carga gera canais através do coque, por onde os vapores gerados do craqueamento passam, enquanto o nível de coque aumenta, até que seja necessário interromper o processo para remoção dos produtos pesados.

Ciclo do Tambor de Coque

Após o término do processo de craqueamento térmico no tambor de coque, inicia-se uma série de procedimentos necessários para adequá-lo a um novo processo de coqueamento retardado. O ciclo completo de adequação do tambor leva de 16 a 24h e é caracterizado por 8 etapas principais:

1. *Switch*: abertura e fechamento de válvulas que controlam a alimentação e interrupção de alimentação da carga;
2. Purga do coque com vapor d'água: iniciada antes da interrupção de alimentação da carga, esta etapa recupera vapores de hidrocarbonetos retidos no interior do leito de coque;
3. Resfriamento: introdução de água de resfriamento no tambor para resfriamento do leito, causando a vaporização da mesma e gerando uma segunda purga de compostos voláteis;
4. Drenagem: despressurização do tambor e drenagem da água, que será posteriormente enviada para tratamento para reutilização;
5. Abertura do tambor de coque;
6. Descoqueamento: remoção do coque;
7. Purga com vapor e teste de estanqueidade: expulsão de ar e pressurização para verificação de possíveis vazamentos
8. Aquecimento: aproxima a temperatura do tambor à da carga, evitando o resfriamento do meio reacional e interrupção das reações de craqueamento

Torre Fracionadora

Esta torre é responsável pelo fracionamento do efluente gasoso do tambor de coque gerando os seguintes produtos, que serão discutidos mais adiante: GC, GLP, nafta leve e gasóleos leve, médio e pesado de coque.

Os vapores são alimentados pelo fundo da coluna. A parte mais pesada condensa formando o reciclo natural, que é misturado à carga fresca, gerando a carga combinada.

Sistema de Compressão e Recuperação de Gases

O sistema de recuperação de gases, área fria da unidade, tem o objetivo de separar os produtos leves obtidos no vaso de topo da torre fracionadora: GC, GLP e nafta leve.

Os vapores de topo obtidos passam por um compressor e, após resfriamento, seguem para um vaso de alta pressão, gerando uma mistura trifásica: fase aquosa, fase orgânica e fase gasosa.

A fase aquosa é enviada para a unidade de tratamento de águas ácidas, enquanto que a fase gasosa passa por torres absorvedoras para ser enviada ao anel de gás combustível.

Já a fase orgânica, segue para uma torre retificadora para remoção de leves e impurezas que são reciclados de volta para o vaso de alta pressão. A corrente efluente da retificadora segue para uma torre desbutanizadora onde ocorre a separação entre a nafta e o GLP.

Sistema de Manuseio de Coque

Durante a etapa de descoqueamento, o coque desce por rampas onde ocorrem a separação entre o mesmo e a água. A água é enviada para tratamento enquanto que o coque é removido no pátio de coque, *coke pit*.

Sistema de Blowdown

Este sistema tem a função de recolher os gases gerados no tambor durante as etapas de purga, resfriamento e aquecimento, resfriando-os e separando-os em: frações leves (enviados para a fracionadora), água (enviada para a unidade de tratamento de águas ácidas) e óleo (segue para o vaso de resíduo ou reprocessamento).

Produtos do Processo

Gás Combustível (GC)

O GC, tratado em um sistema de absorção por aminas, é enviado ao anel de gás combustível para ser utilizado como fonte energética em fornos e caldeiras das diversas

unidades da refinaria, constituindo o gás de refinaria. Caso esteja presente em excesso, ele pode ser vendido para indústrias próximas.

GLP

É um produto largamente utilizado no consumo doméstico, e também pode ser carga da unidade de alquilação, apresentada mais adiante, ou como matéria-prima para a indústria petroquímica, visto que esta corrente contém teor de olefinas em sua composição.

Nafta de Coqueamento

Possui altos teores de hidrocarbonetos olefínico, diolefínicos e de contaminantes, devido ao seu método de geração, não sendo estocada devido à alta instabilidade e possibilidade de formação de goma. É enviada para HDT para ser incorporada à gasolina ou utilizada como carga de FCC ou reforma catalítica.

Gasóleos Leve e Médio de Coqueamento

Possuem altos teores de contaminantes e são enviados à HDT para compor o óleo diesel.

Gasóleo Pesado de Coqueamento

Corrente mais aromática do que o gasóleo pesado de destilação a vácuo, é utilizada como carga de FCC, carga de HCC ou como diluente de óleo combustível.

Coque

Seu tipo depende basicamente da qualidade da carga do processo, mas também envolve outras variáveis como pressão e temperatura do topo do tambor, vazão de vapor d'água, etc. O coque é um produto que possui um mercado dependendo do seu rendimento e sua qualidade: combustível de indústria cimenteira, produção de eletrodos de grafite e produção de anodos para indústrias de fabricação de alumínio (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

II.2.5. Reforma Catalítica

Reforma Catalítica é o nome dado ao processo pelo qual uma corrente na faixa de destilação da nafta, composta por hidrocarbonetos com baixo índice de octano é convertida

em uma corrente rica em hidrocarbonetos aromáticos, com elevada octanagem, que podem ser enviados ao pool de gasolina ou seguir para Centrais Petroquímicas para separação produzindo BTX (benzeno, tolueno e xilenos). Dentre as refinarias que possuem esta unidade, pode-se citar RPBC, REDUC, REPAR, REPLAN e REVAP (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

Simplificadamente, faz-se um rearranjo ou reestruturação das moléculas da corrente inicial, transformando-as em moléculas aromáticas e, ao mesmo tempo, produzindo uma grande quantidade de hidrogênio como subproduto principal, que pode ser utilizado em outros processos na refinaria. Outros subprodutos são metano e etano (gás combustível) e propano e butano (GLP).

A carga típica do processo é a nafta previamente hidrotratadas para assegurar proteção ao catalisador da reforma.

Descrição do Processo

Processo Semirregenerativo (SR)

No processo semirregenerativo os reatores são de leito fixo e a regeneração do catalisador é feita fora da operação normal em períodos de tempo bastante extensos dependendo da severidade do processo.

A carga pré-hidrotratada juntamente com uma corrente de hidrogênio de reciclo, é aquecida em um forno antes de entrar no primeiro reator. Após a reação, o efluente do primeiro reator é reaquecido e enviado para um segundo reator e assim sucessivamente dependendo do número de estágios de reação do processo.

O efluente do último reator, passado por resfriamento, segue para um vaso de separação, onde ocorrerá a separação do hidrogênio formado e da nafta reformada. A corrente de gás rico em hidrogênio é dividida em duas: uma é reciclada para o primeiro reator e a outra é utilizada nos demais processos da refinaria conforme a demanda pelo gás. Já a nafta reformada é enviada para uma coluna de separação, onde os componentes leves gerados no processo como metano, etano, propano e butano são retirados no topo, onde os dois primeiros constituirão uma corrente de gás combustível e os dois últimos serão integrados ao *pool* de GLP. A **figura II.9** apresenta um fluxograma simplificado do processo semirregenerativo.

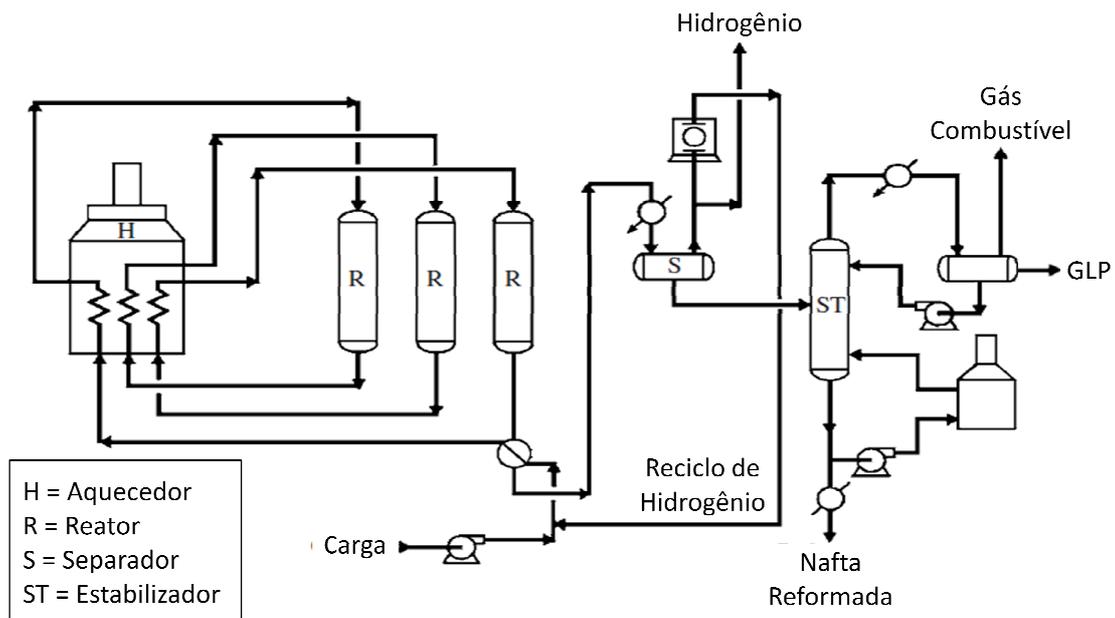


Figura II.9: Fluxograma de uma unidade de Reforma Catalítica com semirregeneração (Fonte: ADAPTADO de MEYERS, 2004).

Processo com Regeneração Contínua de Catalisador (CCR)

Da mesma forma como no processo SR, o processo CCR possui etapas de reação e purificação semelhantes. Porém, como o próprio nome do processo já diz, no processo CCR a regeneração do catalisador se dá de forma contínua, durante a operação.

Dessa forma, as diferenças entre os processos SR e CCR basicamente são a presença de um equipamento de regeneração e de sistemas de circulação do catalisador entre o reator e o regenerador.

No regenerador, o coque depositado na superfície do catalisador é queimado de forma controlada, evitando a elevação de temperatura e conseqüentemente danos ao catalisador. Devido à formação de água através da reação de combustão do coque, o catalisador passa por uma etapa posterior de secagem antes de retornar ao reator. Além disso, na etapa de regeneração do catalisador ocorre a oxidação do catalisador para recuperação de cloro (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

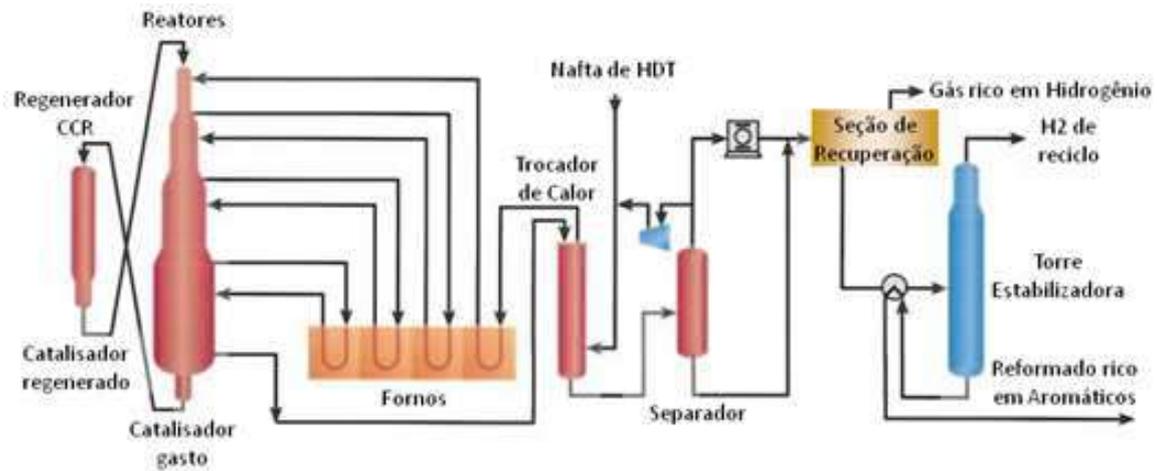


Figura II.10: Fluxograma de uma unidade de Reforma Catalítica com regeneração contínua
(Fonte: ADAPTADO de UOP, 2011).

II.2.6. Unidade de Alquilação e Isomeirização

As reações de alquilação e isomerização são fundamentais quando mudanças na especificação da gasolina são necessárias para acompanhar os avanços das tecnologias que utilizam este combustível e legislações que restringem o teor de emissão de poluentes oriundos da sua combustão. Os processos de alquilação e isomerização produzem uma corrente rica em componentes parafínicos altamente ramificados, excelente para a formulação da gasolina (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

Alquilação

É o nome dado ao processo de transferência de um grupo alquila de uma molécula para outra.

No contexto do refino, alquilação é a reação feita entre uma molécula olefínica contendo de 3 a 5 carbonos e um hidrocarboneto isoparafínico, na presença de um catalisador (ácido), com o objetivo de gerar um terceiro composto de elevado peso molecular e índice de octano, importante na composição de combustíveis automotivos e de aviação.

Descrição do Processo

Inicialmente, as correntes de olefinas e hidrocarbonetos isoparafínicos passam por peneiras moleculares ou torres de adsorção para a remoção de água e outras moléculas polares.

Após este tratamento, a carga é misturada ao catalisador ácido em um *riser*. Dada a reação, a mistura é enviada a um decantador para a separação da fase aquosa (mais densa) e da fase orgânica.

A fase aquosa (ácido) é regenerada através da sua passagem por uma coluna retificadora. A fase orgânica segue para o sistema de fracionamento composto por diversas torres onde o produto alquilado é separado dos componentes não reagidos sendo estes realimentados no início do processo. A solução de alquilado passa então por um tratamento com solução de básica, neutralizando o ácido remanescente.

Isomerização

É o nome dado ao processo de conversão de uma molécula sem alterar a sua quantidade de átomos presentes. Essas conversões alteram a função, cadeia ou especialmente a molécula.

No contexto do refino, a isomerização é um processo de conversão de cadeia parafínicas lineares em ramificadas. Existem 2 processos de isomerização importantes para o refino:

- Isomerização de n-butano em isobutano para uso como carga na unidade de alquilação
- Conversão de parafinas de nafta leve, da faixa de 5-6 carbonos, produzindo nafta ramificada

Descrição do Processo

Inicialmente a nafta é misturada com hidrogênio e aquecida, seguindo para o reator. Após a reação, o efluente é resfriado e enviado a um vaso separador para remoção do excesso de hidrogênio contido no efluente.

O efluente é então direcionado para uma coluna de estabilização onde ocorre a remoção de componentes leves formados por hidrocraqueamento e hidrogênio remanescente dissolvido no isomerizado final. O produto isomerizado final é armazenado ou diretamente misturado para compor a gasolina (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

II.2.7. Tratamentos Convencionais

Os processos de tratamento convencional de derivados têm por objetivo a redução do teor de impurezas presentes em determinadas correntes. Dentre as impurezas de maior relevância, estão o H₂S, mercaptans, CO₂ e NH₃. São processos que auxiliam na especificação de correntes de refino quanto ao teor de contaminantes e corrosividade (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

Esses tipos de processo são chamados de tratamentos convencionais, para diferenciá-los dos processos de HDT do hidrorrefino. Os tratamentos convencionais são utilizados principalmente para o gás combustível, GLP e nafta.

Tratamento com Aminas

Este processo é responsável pela remoção do sulfeto de hidrogênio e do dióxido de carbono presentes em uma dada corrente, por meio de uma solução contendo uma álcool-amina que é regenerada ao final do tratamento. Dentre as correntes tratadas por este processo estão o gás natural, gás combustível, GLP de destilação, efluentes de UFCC e UCR, gás de reciclo rico em H₂ de HDT e efluente de URE.

São 3 as principais aminas utilizadas no processo. Cada uma delas contém propriedades que as distinguem em relação a situação em que devem ser utilizadas.

- Monoetanolamina (MEA): eficiente na remoção de H₂S e CO₂, é utilizada no tratamento de correntes que não possuem compostos de caráter ácido como COS e CS₂, elementos que reagem de forma irreversível com a amina formando carbamatos;
- Dietanolamina (DEA): igualmente eficiente na remoção de H₂S e CO₂, a DEA é menos corrosiva que a MEA e é a mais utilizada nas aplicações dentro da refinaria;
- Metil-dietiletanolamina (MDEA): altamente eficiente na remoção de H₂S.

Descrição do Processo

O processo divide-se em 2 etapas distintas:

- Absorção/Extração: é a etapa onde ocorre a transferência dos contaminantes para a solução de amina;
- Regeneração: é onde ocorre a liberação dos contaminantes nas formas de H₂S e CO₂ da solução de amina que é posteriormente reciclada ao início do processo.

Inicialmente, a corrente rica em contaminantes é enviada à uma torre absorvedora, onde é tratado em contracorrente com a solução de amina, removendo os contaminantes. O gás tratado sai pelo topo da coluna enquanto que a solução de amina rica escoar pelo fundo e é enviada para regeneração.

Dependendo da carga, ela pode passar por uma etapa de pré-remoção dos contaminantes parcialmente solúveis através de lavagem e seguir para uma coluna de extração ao invés de uma absorvedora, onde ocorrerá a remoção da maior parte do H₂S e do CO₂. A corrente tratada deixa o topo da coluna e a solução de amina rica segue para a etapa de regeneração. Em ambos os casos de absorção e extração, o produto de topo passa por um vaso responsável por reter qualquer possível arraste de amina feita pelo gás antes de adentrar a torre regeneradora.

A solução de amina rica é finalmente enviada para a torre regeneradora onde ocorrerá sua regeneração, sendo o H_2S e o CO_2 retirados pelo topo enquanto que a solução de amina pobre regenerada é retirada pelo fundo, resfriada e reciclada ao processo de tratamento.

Tratamento Cáustico

O processo de tratamento cáustico é realizado com a finalidade de se remover H_2S e mercaptans das correntes de GLP e nafta, bem como, em menor quantidade, outros compostos como fenóis, compostos nitrogenados, ácidos orgânicos, etc. Existem 2 processos de tratamento cáustico que serão descritos a seguir.

Tratamento Cáustico Convencional (TCC)

É um processo cada vez menos utilizado pelo fato de gerar uma grande quantidade de solução de soda gasta o que acarreta num alto custo operacional, pela reposição de soda fresca e tratamento da soda gasta.

O processo é feito em múltiplos estágios onde um maior número de estágios acarreta numa maior remoção de contaminantes. Cada estágio do processo é caracterizado pela decantação da mistura, sendo a fase orgânica extraída pelo topo e alimentada num segundo vaso com uma solução de soda cáustica de concentração mais elevada que a da etapa anterior e assim sucessivamente.

O tratamento cáustico pode ser classificado de acordo com o seu objetivo em 2 tipos: Dessulfurização ou Adoçamento. O primeiro é caracterizado pela remoção dos compostos sulfurados da corrente a ser tratada (tratamento do GLP), enquanto que no segundo os compostos não são removidos, mas sim convertidos em outras formas não corrosivas (tratamento da nafta).

Tratamento Cáustico Regenerativo (TCR)

Como o próprio nome já diz, é o processo onde a regeneração da soda se dá de forma contínua, na presença de um catalisador, reduzindo consideravelmente o consumo do mesmo. O TCR é utilizado para a remoção apenas de mercaptans, ou seja, a corrente a ser tratada deve estar isenta de H_2S devendo haver um processo de pré-tratamento para a remoção deste componente como o tratamento com aminas

Neste processo, a corrente pré-tratada em uma unidade de amina, segue para um vaso de pré-lavagem cáustica responsável pela remoção de uma possível quantidade de H_2S remanescente do pré-tratamento. A corrente efluente do vaso de pré-lavagem segue para a torre de extração de mercaptans, onde estes serão removidos passando-se um fluxo de solução de soda em contracorrente contendo catalisador.

A solução de soda rica é retirada pelo fundo da coluna, aquecida e é misturada a uma corrente de ar, seguindo para um vaso de oxidação onde completar-se-ão as reações de oxidação. Esta nova solução de soda deixa o topo do vaso e segue para uma etapa de separação de dissulfetos, onde ocorrerá a separação a solução de soda, os dissulfetos e o ar em excesso utilizado em etapa anterior do processo. A fase gasosa (ar) é enviada para um forno, enquanto que a corrente de dissulfetos passa por outro vaso para eliminar quantidades de soda possivelmente arrastadas. Já a soda cáustica regenerada sofre reciclo para a coluna extratora, fechando o processo (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

II.2.8. Unidade de Geração de Hidrogênio (UGH)

No Brasil, o hidrogênio utilizado nas refinarias é produzido a partir de reforma a vapor de gás natural ou nafta. No entanto, UGHs também podem operar com GLP e gás de refinaria (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

Descrição do Processo

O processo de Reforma a Vapor pode ser dividido em 4 etapas e é apresentado na figura II.11.

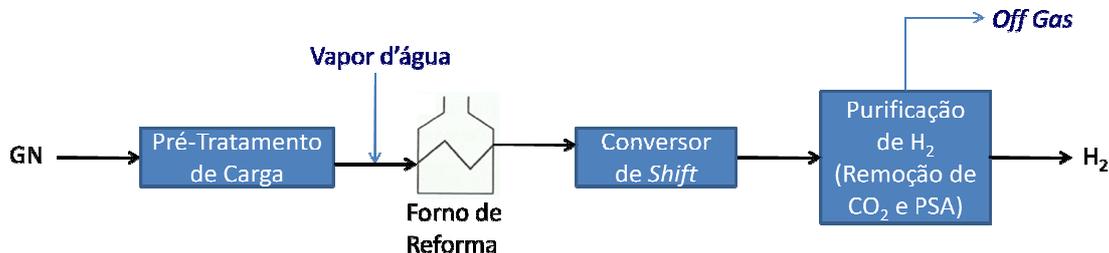


Figura II.11: Fluxograma simplificado para produção de hidrogênio (Fonte: ADAPTADO de CUNHA, 2012).

Pré-Tratamento da Carga

Nesta etapa ocorre a remoção de contaminantes que interferem na eficiência dos catalisadores utilizados em etapas posteriores do processo.

O contaminante mais comum no gás natural é o enxofre. Os compostos de enxofre encontrados nas cargas do processo de geração de hidrogênio são o sulfeto de hidrogênio (H₂S), outros sulfetos, dissulfetos, tiofenos e mercaptans. No caso da nafta, um cuidado adicional deve ser tomado com a presença de olefinas.

A remoção dos compostos sulfurados juntamente com a saturação das olefinas presentes na carga é realizada em reatores de pré-tratamento.

Reforma a Vapor

É a etapa de maior importância no processo, realizada no forno reformador. É um forno reator, onde a carga pré-tratada é pré-aquecida e alimentada aos tubos do forno, onde se encontra o catalisador. A reação dos hidrocarbonetos com o vapor d'água ocorre em elevadas temperatura e pressão, e é fortemente endotérmica. A reação de reforma resulta na formação de hidrogênio e monóxido de carbono. Concomitantemente à primeira reação, inicia-se a reação de conversão de CO a CO₂ que se perpetuará de forma mais significativa na etapa seguinte.

Paralelamente às reações de reforma e conversão, ocorrem as reações de craqueamento catalítico e térmico da carga no forno reformador. Essas reações produzem basicamente metano, hidrogênio e coque. O metano produzido será realimentado como combustível do forno reformador.

Conversão de CO a CO₂

Esta etapa ocorre em conversores chamados Reatores de Deslocamento ou *Shift*. O monóxido de carbono remanescente no efluente do reformador reage com vapor d'água em temperatura inferior a do reformador e na presença de catalisador, produzindo mais H₂ juntamente com dióxido de carbono, ou seja, o efluente do forno passa para a etapa de conversão de CO, que tem o objetivo de maximizar a produção de hidrogênio.

Purificação de Hidrogênio

É a etapa onde o hidrogênio produzido é separado dos demais componentes não convertidos (hidrocarbonetos e vapor d'água) ou produzidos juntamente no processo (CO e CO₂). Esta etapa pode ser subdividida em 2 sub-etapas.

A primeira etapa é a remoção do vapor d'água por resfriamento. A segunda etapa, caracteriza-se pela separação dos demais componentes pelo emprego do processo de adsorção em peneiras moleculares.

No esquema de adsorção com peneiras moleculares, utiliza-se uma PSA (*Pressure Swing Adsorption*) ou Adsorção com Alternância de Pressão. Este processo é cíclico, caracterizado pela adsorção de impurezas do efluente do conversor, utilizando a peneira molecular como adsorvente, e produzindo uma corrente rica de hidrogênio de elevada pureza (>99%) (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

II.2.9. Unidade de Recuperação de Enxofre (URE)

As unidades de recuperação de enxofre têm a finalidade de recuperar enxofre a partir da produção de enxofre elementar disponível em uma corrente de gás ácido (gás rico em H₂S). O FCC, UCR e HDT geram gás combustível, GLP e água ácida. O GC e o GLP são tratados em

uma unidade de amina gerando gás ácido. Além disso, as unidades de tratamento de água ácida geram gás ácido a partir da retificação da água ácida (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

Do ponto de vista econômico do processo, a unidade de recuperação de enxofre não é rentável pois, apesar do enxofre ser uma importante matéria-prima para a indústria de fertilizantes e a indústria química em geral, seu valor não paga o custo energético associado a sua separação. Contudo, do ponto de vista global da refinaria, a URE traz o grande benefício da redução de emissões de SO_x (óxidos de enxofre), compostos restritamente controlados por legislações ambientais, que seriam produzidos caso o H_2S fosse queimado.

O processo utilizado na produção do enxofre é chamado Processo Claus e será descrito a seguir.

O Processo Claus

O processo Claus é o processo padrão na indústria de petróleo e gás natural para a eliminação do enxofre dos gases finais de combustão e sua recuperação (dessulfurização). O processo consiste basicamente de duas etapas em série: uma térmica e outra catalítica. A recuperação de enxofre se situa entre 95 e 99%.

Etapa Térmica

É a etapa onde ocorre a combustão parcial do H_2S na presença de uma quantidade de ar suficiente para que ocorra a queima, gerando SO_2 . O H_2S remanescente reage então com o SO_2 formado durante a combustão, produzindo enxofre elementar e água. Alguns contaminantes que ainda podem estar presentes na carga, como amônia e hidrocarbonetos, são destruídos nesta etapa pela reação de combustão.

Etapa Catalítica

Nesta etapa ocorre a reação, em estágios sucessivos, do H_2S remanescente da etapa anterior com o SO_2 para a formação do restante de enxofre, na presença de um catalisador. É também onde outras substâncias, formadas na etapa anterior, como COS e CS_2 , sofrem hidrólise gerando H_2S ou são queimados no incinerador da unidade.

Descrição do Processo

Na **figura II.12** está apresentado o fluxograma do processo para uma unidade composta por uma bateria de 3 estágios catalíticos.

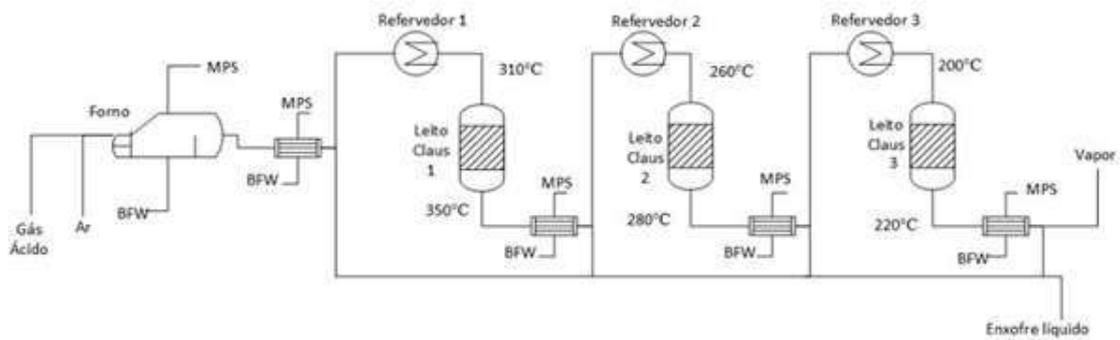


Figura II.12: Fluxograma do processo Claus de 3 estágios (Fonte: ADAPTADO de CUNHA, 2012).

O gás ácido é alimentado na unidade por um vaso de retenção de líquido ou *knock out* onde ocorre a remoção de qualquer líquido possivelmente arrastado pelo gás ao sair das suas unidades geradoras. A nova corrente de gás, isenta de líquido, é parcialmente admitida à uma câmara de combustão (reator térmico), promovendo a reação do gás com o ar, enquanto que a outra parte é enviada diretamente ao reauecedor cuja função será descrita mais a frente.

O gás efluente da câmara passa então por um primeiro condensador, onde o enxofre formado na etapa térmica é condensado e separado do gás, seguindo para armazenamento. O gás efluente deste primeiro condensador, ainda com H_2S e SO_2 não convertido, é então enviado à etapa catalítica do processo composta por 3 estágios sucessivos.

Cada etapa catalítica possui 3 equipamentos principais: reauecedor, reator e condensador:

- Reauecedor: aquece os gases até uma temperatura suficientemente alta para evitar a condensação e deposição de enxofre no leito catalítico, o que reduziria a atividade do catalisador;
- Reator: é onde ocorre a reação do H_2S com o SO_2 na presença de catalisador, formando o enxofre;
- Condensador: responsável pela condensação e remoção do enxofre elementar gerado no respectivo reator que o antecede.

O efluente gasoso do último condensador é então enviado a um vaso para recuperação de enxofre remanescente no gás. O gás efluente desse vaso é finalmente alimentado em um incinerador onde será queimado (BRASIL, 2011; IFP, 1995, 2001; JONES, 2006; MEYERS, 2004; SPEIGHT, 2002).

CAPÍTULO III - A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

A indústria petroquímica é responsável pela conversão de derivados do processamento do petróleo e de gás natural em bens industriais de consumo. A indústria petroquímica começa na 1ª geração com a produção de produtos petroquímicos básicos, que serão utilizados em processos posteriores até a obtenção de resinas termoplásticas. As principais matérias-primas petroquímicas são as frações líquidas de gás natural (etano, propano e butanos) e a nafta petroquímica. No Brasil destaca-se ainda o uso de condensado e gás de refinaria (conhecido no Brasil como HLR - Hidrocarbonetos Leves de Refinaria). Um esquema básico do setor petroquímico é apresentado na **figura III.1**:

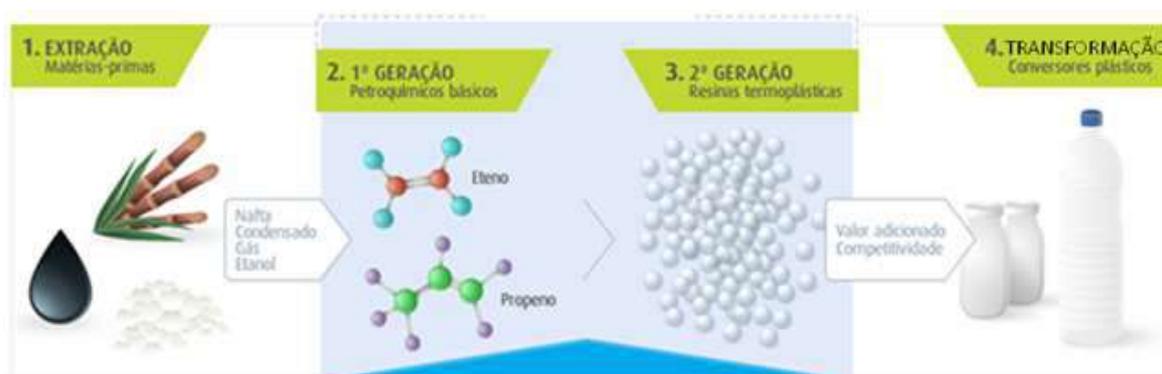


Figura III.1: Indústria petroquímica brasileira (Fonte: BRASKEM, 2012).

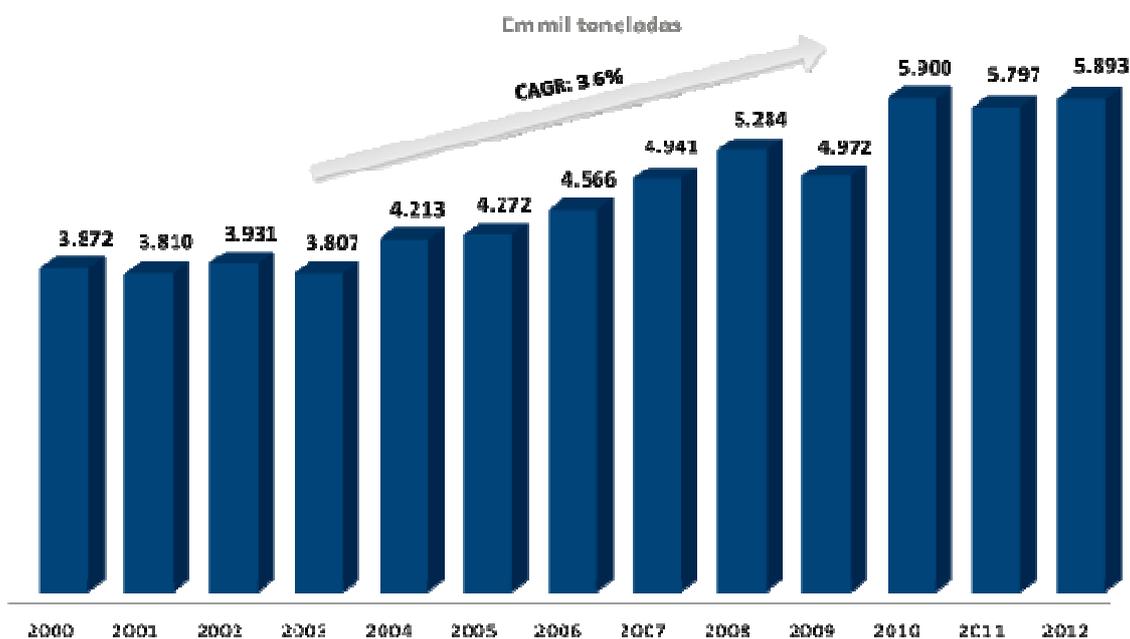
A indústria petroquímica propriamente dita é dividida entre as etapas de 1ª e 2ª geração. A 1ª geração produz matérias-primas básicas como o eteno e o propeno, a partir do gás natural ou frações do refino de petróleo, para a 2ª geração, que envolve a obtenção de produtos petroquímicos intermediários e principalmente produtos petroquímicos finais (resinas termoplásticas, como PE, PP e PVC), utilizados posteriormente nas indústrias de transformação para fabricação de produtos de consumo. Estes produtos de consumo podem ser separados em 5 setores principais (BRASKEM, 2012):

- Bens de consumo em geral: fabricação de itens de plásticos e outros que utilizam substâncias químicas e petroquímicas em sua composição
- Alimentício: embalagens plásticas
- Saúde: bolsas de soro e de sangue e utensílios e componentes médicos a base de plástico
- Construção civil: tubos, conexões, esquadrias, módulos para construção
- Automotivo: peças de plástico de alta performance

A indústria petroquímica teve início no século XIX. No entanto, foi na década de 1940 que a indústria petroquímica teve sua grande expansão. A 2ª Guerra motivou as Potências Aliadas, em especial os EUA, na corrida pela obtenção de matérias-primas alternativas aos materiais naturais. Neste período, a demanda por materiais sintéticos cresceu, resultado da busca por novos produtos que pudessem substituir o couro, metais, fibras, óleos, borrachas, etc. Este aumento fez com que o setor petroquímico começasse a se expandir, até se tornar uma indústria majoritária (BRASKEM, 2012).

A indústria petroquímica de primeira geração tem como principais tecnologias aquelas destinadas à produção de petroquímicos básicos para a cadeia dos polímeros, todas a partir de craqueamento térmico, com destaque para as unidades de pirólise ou *steam cracking* e tendo como produto principal o eteno, que não é encontrado de forma livre na natureza. Outra unidade importante que merece atenção é o Complexo Aromático, responsável pela produção de benzeno, tolueno e xilenos (BTX).

Nos últimos anos, porém, o propeno vem ganhando destaque, devido a expansão do uso e aplicabilidade dos seus derivados, destacando-se a resina PP (polipropileno). Atualmente, as taxas de crescimento do mercado de PP, superam as do PE (produzido a partir de eteno). A **figura III.2** apresenta o consumo aparente de resinas termoplásticas do mercado brasileiro. Percebe-se que, mesmo após a crise, o mercado brasileiro de petroquímicos encontra-se altamente aquecido.



* O consumo aparente é o resultado da soma do volume da produção com o das importações, menos o volume exportado. Estão englobadas no levantamento PE, PP, PVC, EVA, PS e PCT.

Figura III.2: Consumo aparente de resinas termoplásticas (Fonte: BRASKEM, 2013).

Em 2012, o consumo doméstico de polipropileno (PP) e polietilenos (PE) foi o principal responsável pelo aumento da demanda local por resinas termoplásticas. O consumo aparente nacional (CAN) nestes dois segmentos cresceu 4,5% e 3,5% em relação ao ano anterior, respectivamente. O CAN do País, incluindo todos os tipos de termoplásticos, cresceu 1,7%, praticamente recuperando a retração de 1,3% registrada no ano anterior. Neste mesmo ano, o consumo de PP e PE totalizaram 1,473 milhão e 2,319 milhões de toneladas respectivamente. Os dois segmentos responderam por quase 65% do CAN total do País, que ficou em 5,893 milhões de toneladas no ano. Em relação a produção, o PE cresceu 7,4% e atingiu 2,440 milhões de toneladas, enquanto que o PP cresceu 5,2% e somou 1,646 milhão de toneladas. A produção total de termoplásticos no Brasil alcançou 5,719 milhões de toneladas, expansão de 6% em relação ao ano anterior (ABIQUIM, 2013).

Desde a década de 80, refinarias localizadas no Oriente Médio já utilizavam etano como carga de *cracker*, porém a importância do propeno no mercado mundial, aumentou ainda mais, devido ao fenômeno da produção do *Shale Gas* no mercado norte-americano. A disponibilidade de matéria-prima barata (etano e GLP oriundo de campos de *Shale Gas*) originou uma corrida para conversão das centrais petroquímicas americanas baseadas em nafta, possibilitando maiores rentabilidades na produção de eteno. Em contrapartida, essa conversão resultou em uma menor produção dos chamados co-produtos de um *cracker* de nafta (propeno, butadieno e gasolina de pirólise). Isso fez com que os preços globais do propeno e butadieno aumentassem, fazendo com que estes olefínicos ganhassem ainda mais destaque nos últimos anos (CMR, 2011).

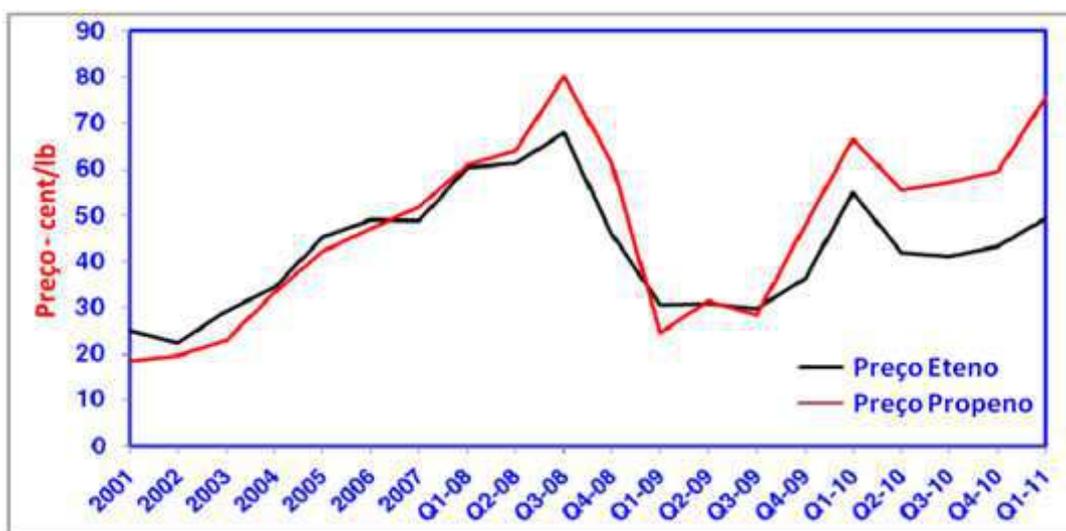


Figura III.3: Impacto do *Shale Gas* nos preços de eteno e propeno (América do Norte)
(Fonte: CMR, 2011).

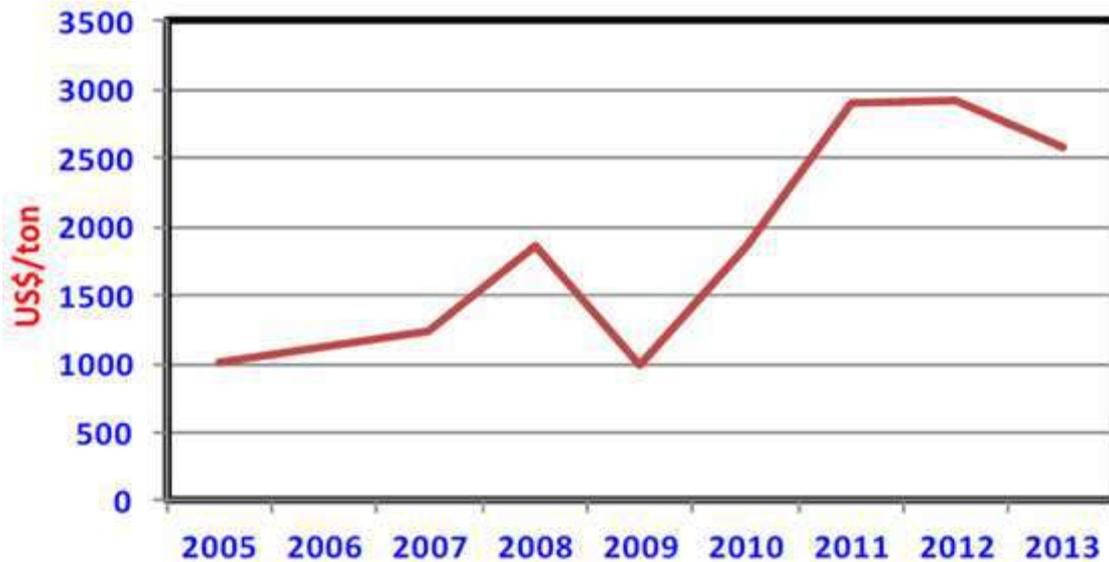


Figura III.4: Tendência de preço do butadieno nos EUA (histórico e projetado)
(Fonte: CMR, 2011).

No Brasil, as centrais petroquímicas são pertencem a Braskem S.A., empresa controlada pelo Grupo Odebrecht e com participação acionária expressiva da Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS. A empresa tem sua produção focada em resinas termoplásticas (PE, PP e PVC), além de insumos químicos básicos como eteno, propeno, butadieno, cloro, soda e solventes, incluindo também uma linha de produtos originados da cana-de-açúcar. Ela opera em unidades industriais nacionais, com destaque para os pólos de São Paulo, Rio de Janeiro, Bahia e Rio Grande do Sul, podendo ser divididas de acordo com a **figura III.5**.

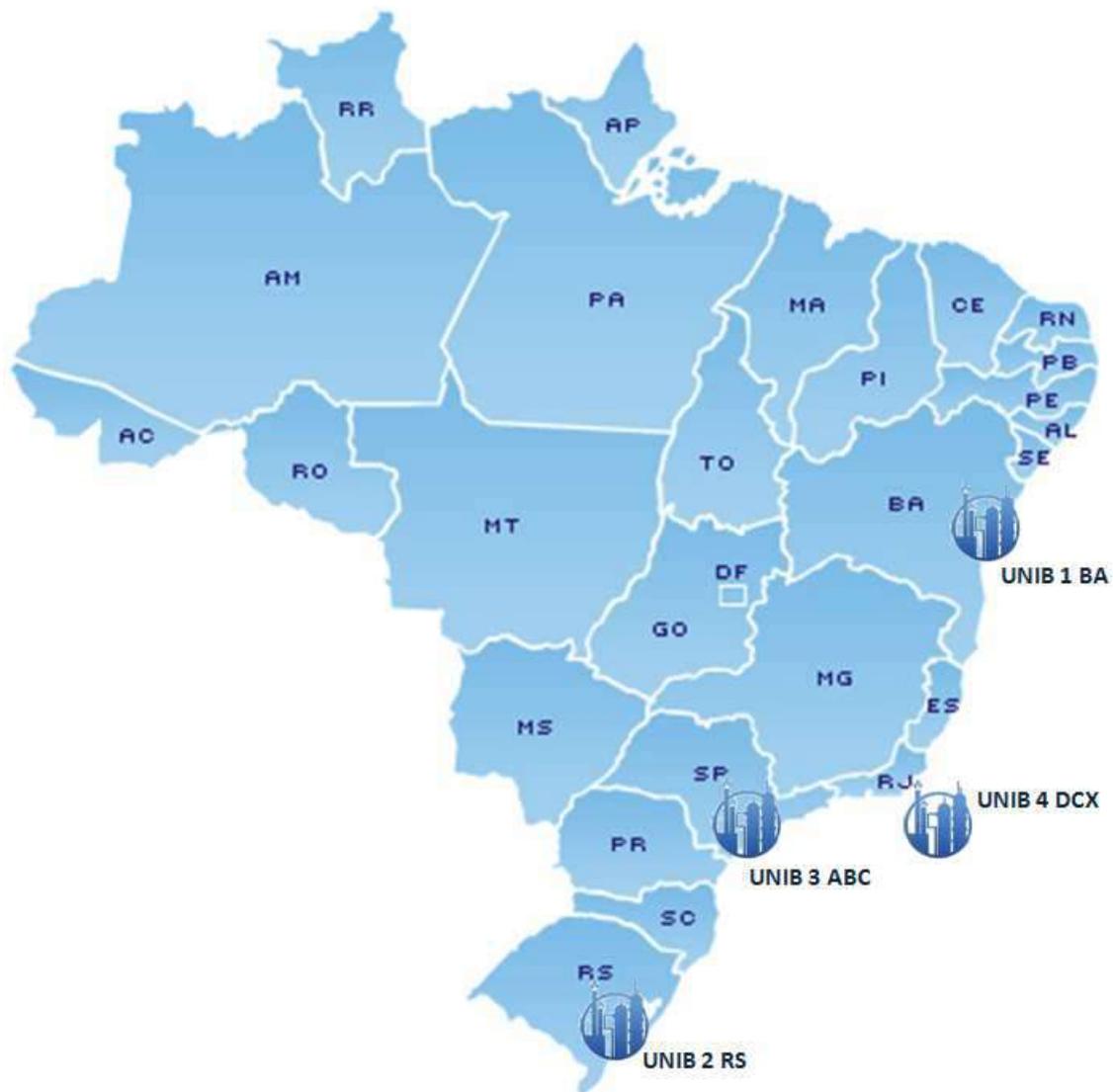


Figura III.5: Distribuição dos pólos petroquímicos no Brasil (Fonte: Elaboração própria com base em BRASKEM, 2012).

Região Nordeste

- Alagoas
 - Maceió - produção de cloro e soda
 - Marechal Deodoro - produção de PVC
- Bahia
 - Pólo de Camaçari (UNIB 1 BA) - químicos e petroquímicos básicos, EVA, PEBD, PEAD, PELBD, UTEC, PVC e Cloro Soda

Região Sudeste

- Rio de Janeiro
 - Pólo Gás-Químico de Duque de Caxias (UNIB 4 DCX) - Ex-Riopol

- São Paulo
 - Pólo de Mauá (UNIB 3 ABC) - químicos e petroquímicos básicos, PP, EVA, PEBD, PEAD e PELBD
 - Campinas - Centro de Inovação & Tecnologia - LNBio (Laboratório Nacional de Biociências)
 - Cubatão - PEBD
 - Paulínia - produção de PP

Região Sul

- Rio Grande do Sul
 - Pólo de Triunfo (UNIB 2 RS) - Centro de Inovação & Tecnologia e químicos e petroquímicos básicos, além de PP, PEBD, PEBDL, PEAD e PE Verde (BRASKEM, 2012)

III.1. Processos Petroquímicos

A **figura III.6** abaixo apresenta um diagrama de blocos esquematizado de uma central petroquímica, apresentando suas diversas unidades e correntes de produtos finais obtidos. Percebe-se pela imagem que há uma divisão de 2 grandes grupos de processos: Cadeia de Olefinas e Aromáticos, com destaque respectivamente para unidades de *Steam Cracking* e Complexo Aromático. Essas unidades serão descritas detalhadamente mais adiante.

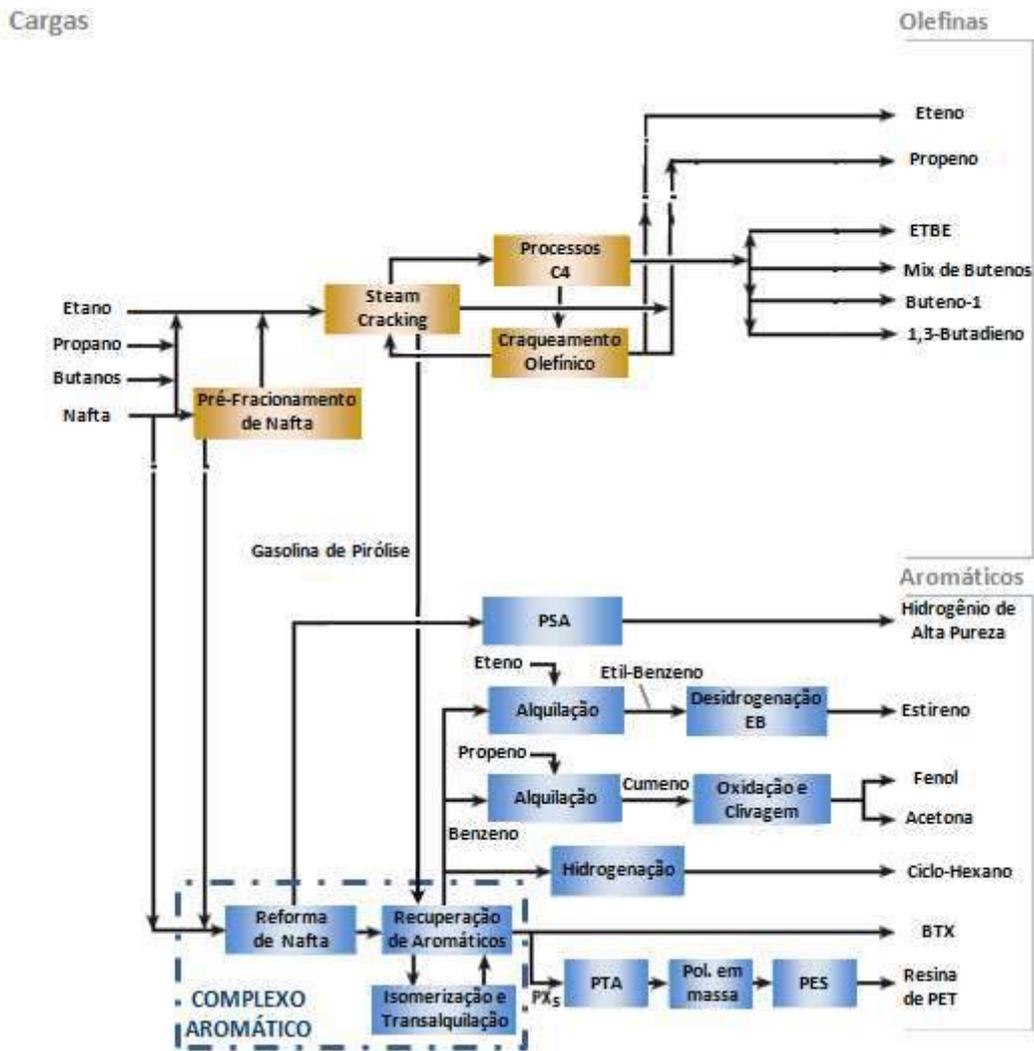


Figura III.6: Diagrama de blocos - Central Petroquímica (Fonte: ADAPTADO de UOP, 2011).

III.2. Unidade de Pirólise ou *Steam Cracking*

Pirólise ou *Steam Cracking* é um processo petroquímico no qual hidrocarbonetos saturados são craqueados e convertidos preferencialmente em hidrocarbonetos insaturados de menor cadeia. É o principal processo para a produção de olefinas leves, como eteno e propeno.

Neste processo, uma carga líquida ou gasosa, como nafta, GLP ou o próprio etano, é diluída em vapor e rapidamente aquecida em um forno sem a presença de oxigênio. A temperatura de reação é alta e o tempo de residência é baixo (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

O processo baseia-se na decomposição termoquímica de material orgânico na qual a reação de craqueamento se dá na presença de vapor d'água. A injeção de vapor no forno é feita com o objetivo de:

- reduzir a pressão parcial dos hidrocarbonetos para minimizar a ocorrência de reações secundárias e indesejadas e aumentar o rendimento em eteno
- diminuir a deposição de coque nos tubos
- diminuir o tempo de residência dos hidrocarbonetos dentro das serpentinas

A unidade também é exportadora de utilidades como água desmineralizada, vapor, energia elétrica, hidrogênio, entre outras, e se destaca pela sua sinergia energética e de produção. O processo pode ser dividido em 2 seções, quente e fria, na qual a primeira é onde o processo de craqueamento em si é realizado, enquanto que na segunda serão separados e recuperados os produtos obtidos do craqueamento (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).



Figura III.7: Fornos de pirólise: **(a)** KBR; **(b)** Technip (Fonte: IBP, 2011).

III.2.1. Cargas

Os produtos obtidos do processo assim como sua proporção relativa dependem principalmente da carga.

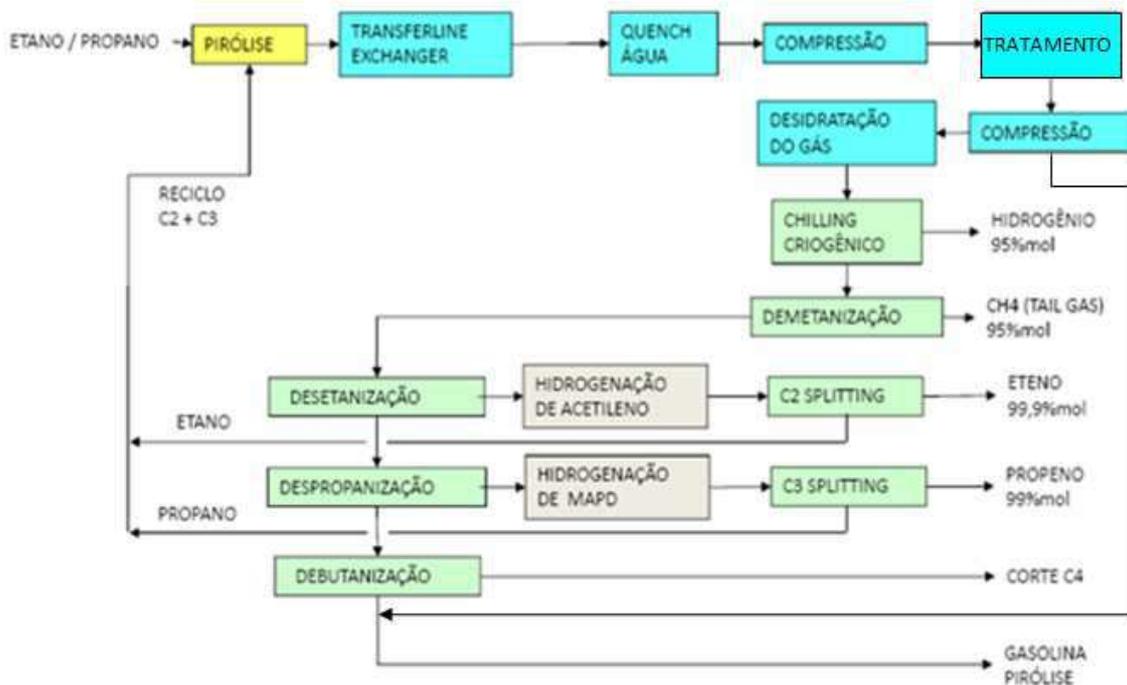
Tabela III.1: Rendimentos típicos de um forno de pirólise.

| Tipo de carga | Etano | Etano / Propano (70/30) | Propano | Butano | Nafta Leve | Nafta Bruta (full range naphtha) | Gasóleo Atmosférico |
|--------------------------|-------|-------------------------|---------|--------|------------|----------------------------------|---------------------|
| ton carga/ton de etileno | 1,22 | 1,71 | 2,10 | 2,22 | 2,69 | 3,16 | 4,06 |
| Gás combustível | 0,10 | 0,32 | 0,50 | 0,40 | 0,51 | 0,50 | 0,39 |
| Hidrogénio | 0,08 | 0,06 | 0,02 | 0,01 | 0,03 | 0,03 | 0,00 |
| Etileno | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Propileno | 0,02 | 0,16 | 0,30 | 0,36 | 0,42 | 0,45 | 0,63 |
| Butadieno-1,3 | | 0,02 | 0,05 | 0,08 | 0,11 | 0,13 | 0,21 |
| Subtotal | 1,21 | 1,56 | 1,86 | 1,85 | 2,07 | 2,11 | 2,23 |
| Benzeno | | | | | 0,16 | 0,18 | 0,23 |
| Tolueno | | | | | 0,05 | 0,09 | 0,23 |
| Xilenos | | | | | 0,03 | 0,04 | 0,08 |
| C9+ aromáticos | | | | | 0,03 | 0,09 | 0,16 |
| Rafinado | | | | | 0,10 | 0,16 | 0,24 |
| Gasóleo leve | | | | | 0,10 | 0,16 | 0,61 |
| Gasóleo pesado | | | | | | | 0,20 |

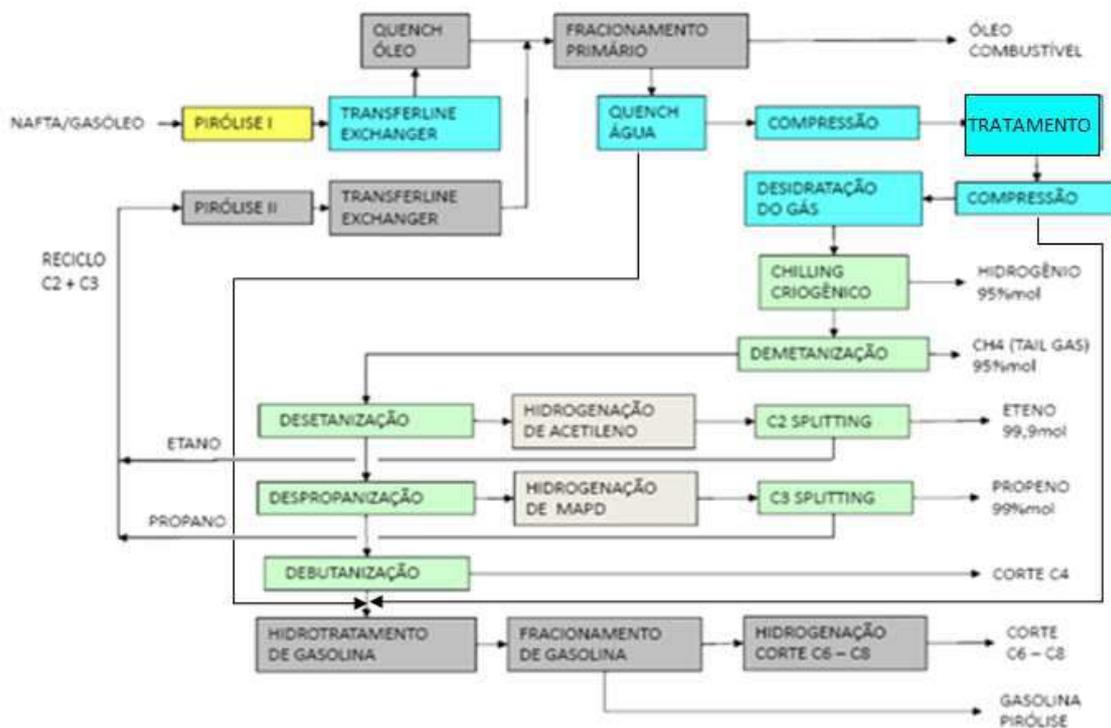
(Fonte: IBP, 2011)

As cargas da unidade de pirólise podem variar entre líquidas e gasosas, como exemplificado anteriormente. A escolha da carga influencia de forma crítica o projeto e a tecnologia dos fornos de pirólise, que devem ser escolhidos de acordo com o rendimento eteno/propeno requerido. A utilização de cargas pesadas acarreta numa menor conversão em produtos leves (eteno e propeno) e uma maior produção de correntes produto composta em sua maioria por hidrocarbonetos C4+. Para cargas leves, o inverso acontece. Da mesma maneira, cargas parafínicas maximizam a conversão a eteno, enquanto que cargas naftênicas maximizam a conversão a aromáticos.

Além disso, o tipo de carga influencia a configuração do restante da unidade. Unidades cujas cargas são líquidas necessitam de uma etapa prévia de fracionamento, para a remoção de componentes pesados, anterior a torre de *quench* de água (responsável pelo resfriamento e condensação de componentes menos pesados que a gasolina de pirólise) (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).



(a)



(b)

Figura III.8: Diagrama de blocos de crackers: (a) Base Gás; (b) Base líquido.
(Fonte: ADAPTADO de MEYERS, 2005 e IBP, 2011)

III.2.2. Fornos de Pirólise

Responsáveis por cerca de 20 a 30% do custo total de uma planta de eteno, os fornos de pirólise são o "coração" da unidade. Ela consome a maior parte da energia disponível na planta, sendo responsável por promover o calor necessário para levar os reagentes à temperatura de reação e possibilitar a mesma. A temperatura de reação se dá na faixa entre 750 a 900°C, dependendo da carga e da seletividade e severidade do craqueamento.

O processo inicia-se com o craqueamento da carga, na presença de vapor d'água, no forno de pirólise, com o objetivo de se obter olefinas leves, sendo o eteno o principal produto. As principais reações que ocorrem no forno são (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997):

- Desidrogenação da carga, formando compostos insaturados como olefinas e aromáticos, além da geração de hidrogênio
- Craqueamento para geração de compostos de menor peso molecular
- Polimerização com geração de compostos de cadeia longa e elevado peso molecular
- Condensação para geração de naftênicos e aromáticos

III.2.3. Parâmetros do Processo

Os princípios envolvidos no design de uma unidade de pirólise estão baseados basicamente em 5 fatores principais (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997):

III.2.3.1. Baixo Tempo de Residência

Essencial para a obtenção de uma elevada seletividade, este fator está associado ao fato do etileno ser produzido primariamente a partir da dissociação de primeira ordem de moléculas maiores. Reações de segunda e terceira ordens ocorrem com o aumento do tempo de residência, e são responsáveis por craquear e recombinar o etileno em componentes mais leves ou pesados, de menor valor agregado.

O tempo de residência é função do volume do tubo de craqueamento enquanto que o fluxo térmico é função da área superficial do tubo de craqueamento. Sem exceder os limites de fluxo de térmico e sendo o tempo de residência também função da densidade do vapor no sistema, para minimizá-lo, o volume ótimo do tubo de craqueamento deve ser uma razão entre o diâmetro e seu comprimento adequada.

III.2.3.2. Baixa Pressão Parcial de Hidrocarbonetos

Já que as reações de craqueamento resultam em expansão molecular, para contornar este efeito, reduz-se a pressão do sistema até o seu mínimo (princípio de Le Châtelier). Além disso, baixas pressões evitam a condensação de hidrocarbonetos nos tubos dos fornos que levariam a formação de coque.

III.2.3.3. Alta Conversão

O máximo rendimento em etileno está associado à operação em alta conversão ou severidade. A conversão é função do tempo de residência e da temperatura do processo. Esta última varia conforme o tipo de carga, e deve ser a maior possível para atingir-se um baixo tempo de residência. Para permitir a operação em elevadas temperaturas, a razão superfície/volume do tubo do cracker deve ser suficientemente alta, sem exceder a temperatura limite do tubo de metal.

III.2.3.4. Trocador em Linha tipo Quench (*Linear Quench Exchanger*)

Não caracterizado como parâmetro, mas sim um equipamento dentro da área quente da unidade.

O rendimento em etileno é determinado não só pelo tempo de residência no tubo de craqueamento, mas também em toda a unidade de pirólise. Para manter o alto rendimento alcançado no tubo sem que ele se deteriore, como resultado das reações de segunda e terceira ordens, é essencial que se desloque o equilíbrio de reação no sentido da produção de etileno, reduzindo-se rapidamente a temperatura logo após a saída do forno.

Este equipamento tem por objetivo interromper essas reações secundárias de craqueamento (e sobrecraqueamento), reduzindo a perda de eteno e propeno por polimerização, evitando a formação de depósitos e promovendo a recuperação de energia da planta (vapor de alta pressão).

III.2.3.5. Eficiência Térmica

Todas as unidades modernas são desenvolvidas com elevada eficiência (>92%). Este valor ainda pode ser aumentado, incorporando-se um pré-aquecedores de ar e da carga. Uma outra forma de se aumentar a eficiência pode ser alcançada ligando-se o forno à uma turbina a gás e, conseqüentemente, recuperando-se o calor residual da turbina através do forno.

Assim como todo processo de craqueamento, o *Steam Cracking* também gera decomposição de coque. O coque formado, acumula nas tubulações dos fornos, diminuindo a transferência de calor e aumentando a queda de pressão, contribuindo para a diminuição do rendimento de olefinas. As condições de reação são projetadas para a minimização da formação desta substância.

O forno de craqueamento pode funcionar alguns meses até que seja necessário realizar-se o descoqueamento. Esta etapa requer que o forno esteja isolado do processo, enquanto que uma corrente de vapor puro ou misturado com ar passa pelo forno. Essa corrente reage com o coque sólido, convertendo-o em monóxido e dióxido de carbono e o forno é novamente agregado ao processo (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

III.2.4. Área de Efluentes, Sistema de Compressão e Tratamento e Área Fria

O efluente do forno de pirólise consiste em uma vasta mistura de componentes, que devem ser separados por diferentes processos. O maior desafio desta etapa ainda é separar os produtos dos co-produtos da maneira mais eficiente possível. Um sistema básico de recuperação é apresentado da seguinte maneira (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997):

- Área de Efluentes: Compreende as torres de *quench* com óleo e *quench* com água, responsáveis pela separação primária da gasolina de pirólise e mais pesados
- Sistema de Compressão de Gás Craqueado: alcança a pressão necessária para o fracionamento *downstream* em baixa temperatura
- Remoção de Gases Ácidos e Desidratadores: eliminam CO₂, H₂S, H₂O e outros contaminantes
- Desmetanização: separação entre o corte C₂₊ e frações mais leves do gás residual da pirólise com máxima recuperação de C₂₊
- Desetanização: produção de eteno de alta pureza, com reciclo de etano
- Despropanização: produção de propeno de alta pureza, com reciclo de propano
- Processamento de C₄₊: separa as frações C₄ e gasolina de pirólise

III.2.5. Produtos do Processo

III.2.5.1. Eteno e Propeno

Após uma compressão inicial, gás de pirólise é tratado para a retirada de compostos de enxofre e água. Esta corrente tratada é então enviada à área fria da unidade para a separação dos produtos.

Primeiramente utiliza-se a separação criogênica para a obtenção de hidrogênio, utilizada em processos que envolvem hidrogenação de compostos insaturados, e metano, que pode ser utilizado como gás combustível dos fornos da unidade.

A seguir, a corrente de produto da etapa criogênica segue para as torres de destilação, desetanizadora e despropanizadora, para o fracionamento aonde vão sendo separados, sucessivamente, os hidrocarbonetos mais leves. As correntes de produto das torres C2 e C3, respectivamente, são hidrogenadas para a eliminação de compostos acetilênicos e diênicos, obtendo-se correntes de etano, eteno, propano e propeno, sendo os compostos saturados reciclados ao forno de pirólise para cargas gasosas (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

III.2.5.2. Corrente C4

O produto de fundo da torre despropanizadora é enviada à torre desbutanizadora para a separação do corte C4.

O produto de topo desta torre, corrente C4, passa então por um processo de extração líquido-líquido para a recuperação do butadieno.

A corrente de butadienos sofre um processo de hidrogenação seletiva, para eliminação de compostos acetilênicos, sendo adicionados também agentes anti-oxidantes antes do armazenamento. O butadieno é matéria-prima para elastômeros como o SBR (principal constituinte dos pneus) e a resina ABS (constituente em partes internas de veículos).

O refinado do processo de extração de butadieno pode ser destinado ao processo de produção de ETBE, caracterizado pela reação do isobuteno com o etanol em um reator catalítico de leito fixo. O ETBE é um aditivo para aumento da octanagem da gasolina. Atualmente, esses componentes são proibidos na gasolina nacional, mas possuem demanda no mercado internacional.

Após o produção de ETBE é possível ainda recuperar buteno-1, produto usado como comonômero na produção de PELBD (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

Antigamente o MTBE era utilizado neste processo, mas devido a questões ambientais ele foi substituído pelo ETBE.

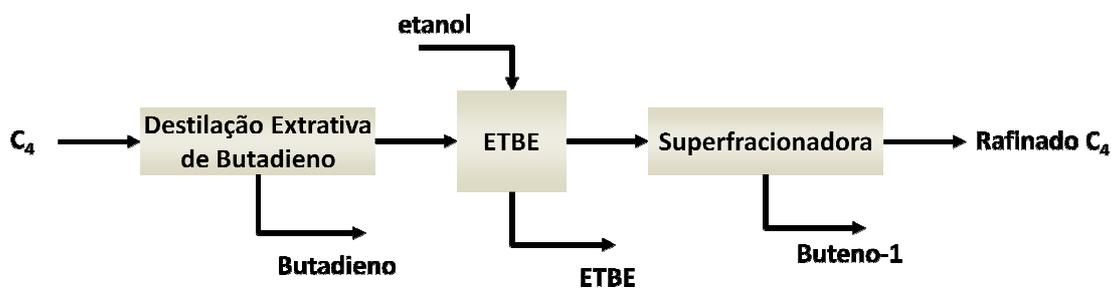


Figura III.9: Processamento do corte C4 (Fonte: Elaboração própria com base em MEYERS, 2005).

III.2.5.3. Gasolina de Pirólise

O produto de fundo da torre desbutanizadora é misturada com as correntes da área de efluentes e da seção de compressão, formando a corrente Gasolina de Pirólise. O corte C5 é então separado por destilação na torre despentanizadora e enviado para o processo de extração de isopreno, diolefina utilizada como monômero para a produção de poli-isopreno, substituinte da borracha natural.

A corrente C6+ passa por etapas de separação, hidrogenação e hidrodessulfurização. O produto C6-C8 final é enviado ao Complexo Aromático das centrais para produção de BTX. O produto remanescente (corrente C9+) é enviada para compor o pool gasolina automotiva das centrais (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

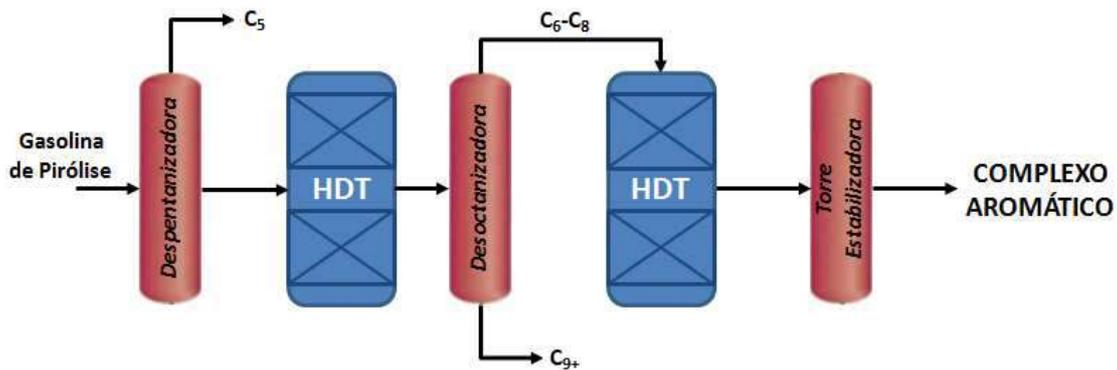


Figura III.10: Processamento da gasolina de pirólise (Fonte: ADAPTADO de MEYERS, 2005).

III.3. Complexo Aromático

O Complexo Aromático das Centrais Petroquímicas, apresentado na **figura III.11**, tem como objetivo a produção de aromáticos BTX. Os aromáticos são obtidos através de processo de reforma catalítica de nafta ou aproveitamento da corrente de gasolina de pirólise.

Descrita de forma mais detalhada no Capítulo II, o processo de reforma catalítica tem como finalidade a obtenção de uma corrente na faixa da nafta com um elevado teor de aromáticos. Nas Centrais Petroquímicas este processo é de grande importância no que se refere à geração de aromáticos de interesse comercial, principalmente benzeno, tolueno e para-xilenos, complementando os aromáticos obtidos na gasolina de pirólise (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

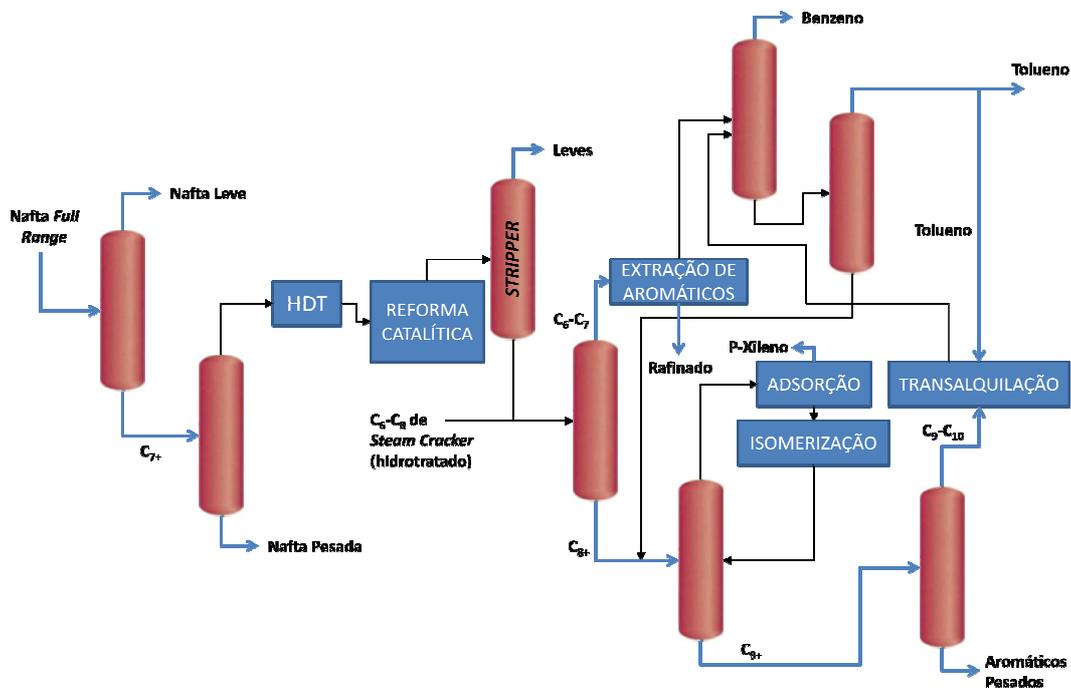


Figura III.11: Fluxograma de um complexo aromático (Fonte: Elaboração própria com base em HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

CAPÍTULO IV - INTEGRAÇÃO REFINO-PETROQUÍMICA

A integração entre as atividades de refino e a indústria petroquímica é uma das principais alternativas para o atendimento do crescente mercado de petroquímicos, permitindo o aumento das margens de lucro de ambos os setores.

A integração refino-petroquímica, além de maximizar o valor agregado dos derivados de petróleo, induz novos investimentos para aumento da disponibilidade de matérias-primas para a indústria petroquímica. Grandes empresas de petróleo e gás possuem posição relevante na petroquímica, buscando continuamente sua expansão com estratégias diferenciadas, integrando suas atividades petroquímicas com o refino.

Os ganhos e as sinergias, que tornam atraente a integração entre os setores de gás e refino com o setor petroquímico intra ou inter-empresas, incluem a diversificação em produtos de maior valor agregado, a facilidade ao acesso de matéria-prima mais barata, alavancagem de sinergias (operacionais, comerciais, financeiras, fiscais, etc.), competitividade através de escala de produção, redução de custos e verticalização, e, flexibilidade no uso de correntes de refino como matérias-primas (MOREIRA, 2008).

Alguns exemplos de grandes empresas de petróleo integradas entre o refino e a petroquímica são a ExxonMobil, a British Petroleum e a Shell. Nos últimos anos, algumas empresas emergentes, especialmente na Ásia, começaram a despontar no cenário da integração, como é o caso da indiana Reliance.

No caso brasileiro, não existem empresas integradas. As empresas dominantes dos setores de refino e petroquímico brasileiros, Petrobras e Braskem, respectivamente, possuem apenas parcerias inter-empresariais para a integração entre seus processos.

O Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj), em construção no município de Itaboraí, região metropolitana do estado do Rio de Janeiro, é o grande exemplo nacional e destaque desta forma de integração. O empreendimento caracteriza-se como um complexo industrial, onde serão produzidos numa mesma área industrial derivados de petróleo e produtos petroquímicos de primeira e segunda geração. O empreendimento visa a implantação de uma refinaria integrada com a capacidade de processamento para 165.000 bpd, abastecendo o mercado com óleo diesel, nafta petroquímica, QAV, coque, GLP e óleo combustível. Além do refino, o projeto Comperj conta com unidades de produção de lubrificantes e de processamento de gás natural produzido no Pré-Sal, que poderá ser utilizado como matéria-prima para as plantas petroquímicas para a produção de comercialização de resinas e petroquímicos básicos (COMPERJ, 2013).



Figura IV.1: Comperj - Março 2012 (Fonte: COMPERJ, 2013)

Uma das características marcantes da petroquímica é a intensa intra e inter-relação industrial que possui com outros setores da economia. Esta ligação é especialmente importante com o refino, visto o encadeamento destes setores (Figura IV.2).

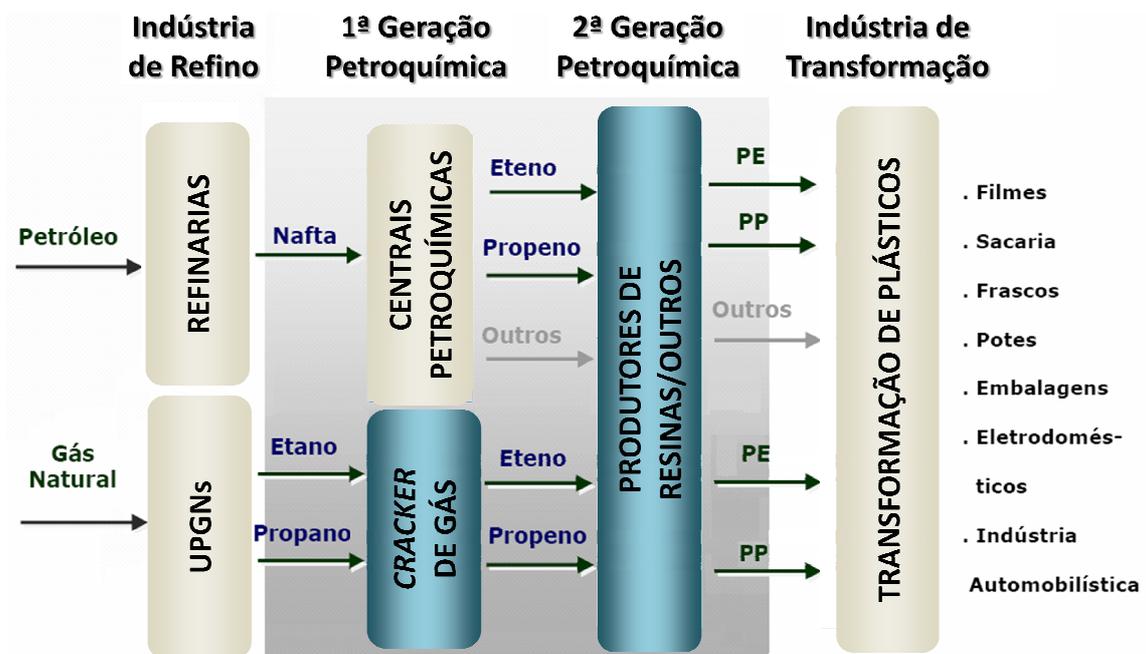


Figura IV.2: Encadeamento das atividades do refino e petroquímica (Fonte: PINTO, 2008 - *apud* SANTOS, 2008)

A oportunidade de negócio fornecida pela integração de unidades petroquímicas e de refino baseia-se especialmente na valorização de correntes de refino como insumo para a produção de petroquímicos básicos e de seus derivados. A flexibilidade da refinaria possibilita uma mudança de parâmetros dos processos existentes para modificação dos rendimentos e permitir o processamento de determinada carga. Deste modo, o perfil de produção da refinaria pode ser modificado segundo certos limites, de acordo com o projeto da unidade industrial, para atender à demanda do setor petroquímico.

As modificações a serem implementadas ou a revisão e ampliação de uma unidade (*revamp*), são características importantes no esquema de refino existente para que a produção de petroquímicos seja competitiva, aproveitando-se o potencial total de produção das unidades. Um exemplo dessa situação é a adaptação de unidades de craqueamento catalítico para uma maior produção de eteno e propeno, através de mudanças no catalisador empregado. Entretanto, torna-se necessário lembrar que a disponibilidade de capital, espaço e utilidades é uma importante variável nos estudos de viabilidade destas modificações (SANTOS, 2008).

Dentre as inovações tecnológicas de processo na produção de petroquímicos, destaca-se o desenvolvimento de fornos de pirólise com maior capacidade para cargas pesadas, que aumentem a flexibilidade no processamento de correntes, no suprimento de matérias-primas e na eficiência energética. Além disso, o desenvolvimento de novas tecnologias de refino específicas para maximizar a produção de propeno, derivadas das unidades de FCC convencionais, também é marcante. Outros exemplos envolvem aumento na severidade operacional do FCC e alteração no seu projeto, tornando-o mais próximo de um FCC voltado para a produção de petroquímicos (MOREIRA, 2008).

A crescente demanda por produtos petroquímicos básicos estimula um maior suprimento de matérias-primas petroquímicas. De modo a ampliar a gama de tecnologias disponíveis para uma maior produção de derivados, percebe-se a importância de se viabilizar processos que maximizem frações leves, sem prejudicar o rendimento em produtos de refino, mesmo a partir de petróleos mais pesados e restrições ambientais mais severas.

Os desafios que ambas as atividades compartilham, como atendimento à legislações ambientais cada vez mais severas, maior eficiência de processos e otimização de utilidades, são fatores que também promovem o estímulo à integração dos dois setores. Por exemplo, as tendências das novas especificações de combustíveis, como a redução do teor máximo de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos, contribuem para esta aproximação, uma vez que haverá uma maior disponibilidade destas respectivas correntes nas refinarias, que são excelentes matérias-primas de processos petroquímicos, gerando produtos de maior margem de lucro.

Com o aumento da demanda por produtos petroquímicos a nível mundial e em função das características de rendimento do óleo nacional típico, que apresenta maior complexidade em relação ao seu processamento (óleo pesado - Marlin), a indústria petroquímica brasileira ampliou a utilização de matéria-prima importada, como forma de suprir a deficiência da produção nacional de nafta petroquímica. Porém, a crescente oferta de gás natural e de outras correntes com possível aplicação petroquímica, como as correntes residuais de gás de refinaria

e o propeno de refinaria, estão ganhando importância no cenário nacional. Além disso, com a maior separação do propeno nas refinarias, haverá uma maior disponibilidade da corrente C4, que também poderá ser disponibilizada para fins petroquímicos (SANTOS, 2008).

A seguir são apresentados 3 dos principais processos de integração refino-petroquímica.

IV.1. Tecnologias de Integração

Conforme visto ao longo desse projeto, existem diversos exemplos de tecnologias de integração refino-petroquímica. A seguir, serão apresentadas 3 das principais tecnologias de integração refino-petroquímica baseadas em FCC atualmente utilizadas e pesquisadas no Brasil.

Dentre eles será destacado o processo de processamento de Gás de Refinaria, tema central desse trabalho.

IV.1.1. FCC Petroquímico

O processo de FCC foi originalmente desenvolvido para a produção de gasolina, mas a flexibilidade desta unidade permite que ela seja adaptada para diferentes objetivos de produção, como por exemplo, a maximização de olefinas leves para a indústria petroquímica. Uma dessas modificações tecnológicas é o chamado FCC Petroquímico (**Figura IV.3**) (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

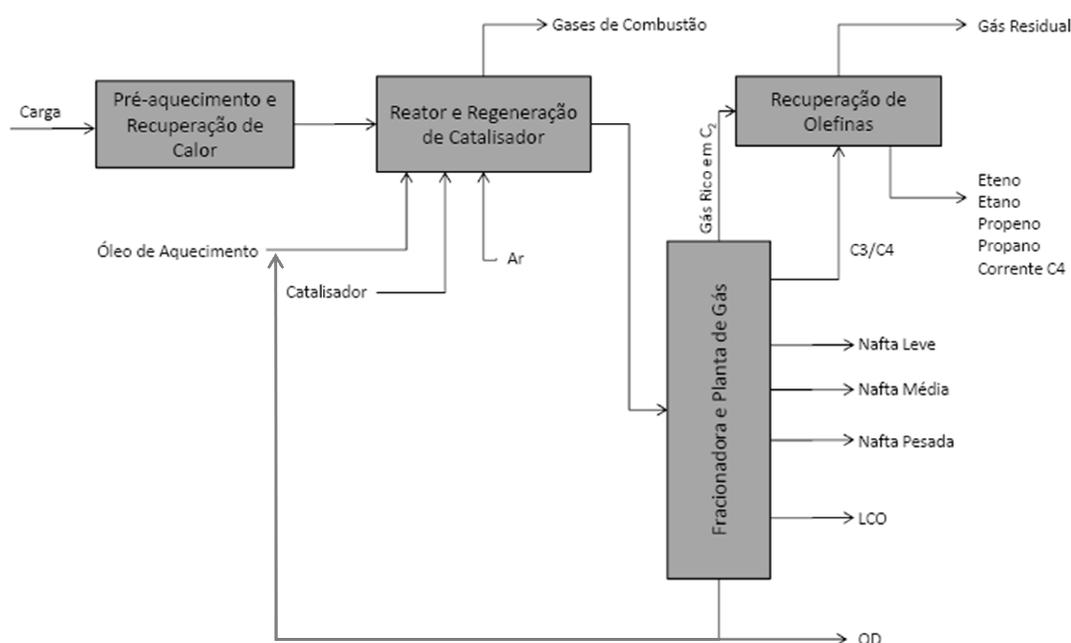


Figura IV.3: Esquema de uma unidade de FCC Petroquímico. (Fonte: HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997)

As unidades de FCC direcionadas para a produção de petroquímicos básicos são comumente conhecidas como FCC petroquímico, cuja configuração é essencialmente a de um FCC convencional, porém com condições operacionais mais severas e um sistema catalítico especial. Além disso, a seção de separação é específica para o fracionamento das correntes de hidrocarbonetos leves.

Dentre as empresas licenciadoras desta tecnologia estão RIPP/SINOPEC/S&W, UOP, KBR, King Fahd/Petroleum Energy Center, Indian Oil e Petrobras (MOREIRA, 2008).

O processo de Craqueamento Catalítico Fluido já foi apresentado no capítulo 2, cabendo aqui a apresentação apenas das diferenças entre o FCC convencional e o FCC Petroquímico.

IV.1.1.1. FCC Convencional x FCC Petroquímico

Em relação à carga, o FCC Petroquímico utiliza correntes líquidas de hidrocarbonetos médios ou leves e com menor teor de contaminantes, ou seja, passam por unidades prévias de remoção de contaminantes como o HCC e/ou HDT. Outras simples diferenças são a operação em maior temperatura de reação, uma maior circulação de catalisador, um sistema catalítico baseado em ZSM5, maior comprimento do *riser*, um sistema de fracionamento criogênico de gases e um sistema de remoção de contaminantes complexo. Outra diferença é em relação ao perfil de produção. O FCC convencional foi concebido para a produção de combustíveis, tendo a gasolina como principal. Já o FCC Petroquímico tem por objetivo a produção de olefinas leves, em especial o propeno.

A principal diferença entre o FCC convencional e o petroquímico está centrada na capacidade energética. Por utilizar cargas mais leves do que o FCC convencional, a energia gerada através da reação de combustão do coque depositado sobre o catalisador no regenerador não é suficiente para manter sozinha a unidade de craqueamento em funcionamento. Para isso, é injetado óleo de aquecimento no regenerador, que na prática funciona como um combustor. Este óleo pode interferir no processo, causando variações na temperatura de operação, visto o seu elevado poder calorífico, e, por isso, promove-se um resfriamento contínuo dos gases de combustão na saída do combustor como forma de controlar-se a temperatura (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

Tabela IV.1: Comparação de rendimentos entre o FCC convencional e o FCC petroquímico.

| Rendimento teórico (massa) | | |
|----------------------------|------------------|------------------|
| | FCC Convencional | FCC Petroquímico |
| Gás Combustível | 3-6 | 19 |
| GLP | 12-16 | 30 |
| Nafta | 40-50 | 29 |
| Fundos + Coque | 30-40 | 22 |
| Eteno | 1-2 | 11 |
| Propeno | 4-6 | 18 |

(Fonte: Elaboração própria com base em BRASIL, 2011; MEYERS, 2004; MEYERS, 2005)

Tabela IV.2: Comparação de variáveis entre as 3 tecnologias de craqueamento: FCC convencional, FCC petroquímico e *Steam Cracker*.

| Variáveis | FCC Convencional | FCC Petroquímico | <i>Steam Cracker</i> |
|-------------------------|--|--|--|
| Craqueamento | catalítico | catalítico (+ ZSM5) | térmico |
| T (°C) | 520-545 | 580-620 | 760-870 |
| Tempo de Residência (s) | 1-3 | 1-10 | 0,1-0,2 |
| Produto de Interesse | gasolina | propeno | eteno |
| Área Fria | torres de separação convencionais (absorção simples + fracionamento) | ciclo criogênico (absorção refrigerada + ciclo frio) | ciclo criogênico (absorção refrigerada + ciclo frio) |

(Fonte: Elaboração própria com base em BRASIL, 2011; MEYERS, 2004; MEYERS, 2005)

IV.1.2. Recuperação de Propeno de FCC

O GLP corresponde à fração de petróleo composta por hidrocarbonetos com três a quatro átomos de carbono e pode ser direcionado tanto para uso energético (combustível doméstico ou industrial) quanto petroquímico (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

O GLP pode ser obtido por diferentes processos de refino, sendo que o FCC é o mais importante em relação à quantidade produzida. Outros processos como a destilação

atmosférica, o coqueamento retardado e a reforma catalítica também são produtoras. Porém, de acordo com a carga e o tipo de processo usado, o GLP terá diferenças em sua constituição, rendimento e propriedades. Por exemplo, o GLP proveniente da destilação direta possui caráter parafínico, enquanto um GLP oriundo de uma unidade de FCC terá caráter olefínico.

Com a crescente demanda por propeno, verifica-se um maior interesse pela recuperação de propeno do GLP obtido na refinaria, principalmente através do processo de FCC. Isto ocorre em função da maior valorização do propeno como um produto petroquímico, em vez do uso como GLP, permitindo um aumento de rentabilidade para as refinarias.

As unidades de separação de propeno são compostas por processos de separação física e de tratamento das correntes para a remoção de contaminantes (**Figura IV.4**). O corte C_3 é separado através da torre despropanizadora, restando uma corrente residual de C_4 , que pode ser direcionada para a produção de petroquímicos. O destino desta corrente de C_4 deve envolver fatores como quantidade disponível, composição da corrente e demanda de mercado, dentre os quais a composição da corrente C_4 é determinante na escolha de seu destino mais lucrativo. Usualmente, esta corrente C_4 é destinada ao *pool* de GLP da refinaria, desde que dentro da especificação do derivado.

O produto de topo desta primeira torre, após passar por lavagens cáustica e com água, é enviada para uma torre desetanizadora, onde o C_2 produzido no topo retorna à área fria do FCC e o produto de fundo, constituído de propano e propeno é enviado à uma terceira torre de separação. Assim como a corrente C_4 da primeira torre, o propano obtido no fundo da *Splitter* de Propano/Propeno pode ser direcionada para o *pool* de GLP ou para a produção de petroquímicos básicos. O propeno é obtido após as etapas de polimento da corrente de topo desta torre (HAHN, 1970; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

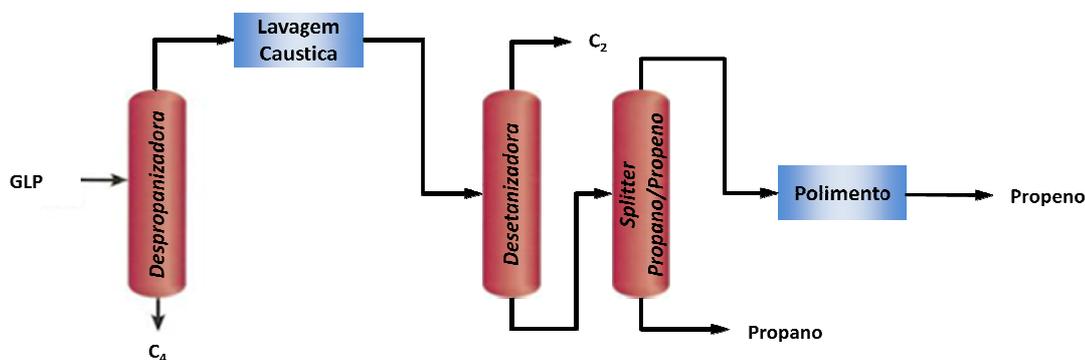


Figura IV.4: Fluxograma - Unidade de recuperação de propeno de FCC
(Fonte: ADAPTADO de BRASIL, 2011)

Atualmente, a Petrobras produz propeno a partir do GLP de FCC de 8 refinarias nacionais. É a segunda maior produtora de propeno da América do Sul, superada apenas pela Braskem. (IHS, 2013)



Figura IV.5: Foto - Unidade de recuperação de propeno de FCC (Fonte: UOP, 2011)

IV.1.3. Recuperação de Gás de Refinaria (GR)

Outra matéria-prima possível de ser utilizada é o Gás de Refinaria ou *Offgas* de refino, comercializado pela Petrobras no Brasil como Hidrocarbonetos Leves de Refinaria (HLR), oriundo de unidades como FCC e Coqueamento Retardado (este último, com menor teor de olefinas e maior teor de contaminantes), principalmente para a produção de eteno. O Gás de Refinaria é um importante subproduto do refino, definido como uma mistura contendo principalmente hidrocarbonetos gasosos (além de, alguns compostos inorgânicos leves). Seus componentes mais comuns são hidrogênio, nitrogênio, metano, etano, eteno, propano, propeno, butanos e butenos, além de pequenas quantidades de outros componentes mais pesados (HAHN, 1970; HOFFMANN et al, 2011; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

O gás de refinaria é utilizado como gás combustível nas refinarias. Entretanto, os valores das olefinas como matérias-primas petroquímicas são muito maiores que o valor do gás como combustível, o que torna a recuperação destes compostos bastante interessante, a depender da quantidade disponível e considerando que cerca de 45% da massa do Gás de Refinaria constitui-se na corrente C_2 .

É importante ressaltar que a vazão de Gás de Refinaria produzida, mesmo por refinarias de grande porte, dificilmente será suficiente para alimentar sozinha uma planta de pirólise de escala competitiva atual (1000 - 1200 kta de eteno). Ou seja, nas centrais petroquímicas, o Gás de Refinaria é utilizado como carga complementar em plantas de produção de eteno.

A proximidade das refinarias com as centrais petroquímicas facilita o fornecimento desse gás como matéria-prima. Caso isso não ocorra, 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 (metais, gases ácidos, óxidos nitroso e amônia) e separação do corte C_2 (etano e eteno) ou C_{2+} que será alimentado na planta de olefinas da central.

O uso deste gás para fins petroquímicos provoca a necessidade de a refinaria buscar um substituto energético para seu consumo, como o gás natural, visto que o gás de refinaria contribui para o balanço energético das refinarias. Portanto, é necessário que o custo de recuperação não seja maior que a diferença entre o valor do Gás de Refinaria como matéria-prima petroquímica e o valor de um combustível substituto com o mesmo poder calorífico (HAHN, 1970; HOFFMANN et al, 2011; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

No Brasil, o aproveitamento de Gás de Refinaria é empregado na Refinaria Henrique Lage - REVAP e Refinaria de Capuava - RECAP, cujo os FCCs e UCRs possuem uma capacidade de produção de Gás de Refinaria de 1.200.000 Nm^3 /dia. A corrente de Gás de Refinaria é processada (tratamento e separação) na central petroquímica próxima, UNIB 3 ABC - Pólo petroquímico de Mauá (O EMPREITEIRO, 2011).

IV.1.3.1. Descrição do Processo

Utilizando-se processos de separação criogênica similares aos utilizados nas centrais petroquímicas é possível separar correntes puras de etano, eteno, propano e propeno. As parafinas devem ser enviadas para o processo de pirólise ou *steam cracking*, aumentando a disponibilidade de olefinas, que serão utilizadas como matéria-prima para petroquímicos de segunda geração (HAHN, 1970; HOFFMANN et al, 2011; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

Ao deixar a refinaria, o gás combustível é enviado para a Unidade de Processamento de Gás de Refinaria (UPGR) situado na central petroquímica onde segue, inicialmente, para um primeiro estágio de compressão no intuito de elevar-se a pressão da corrente até o nível necessário ao tratamento e separação. Após esta etapa, o gás é direcionado para tratamento DEA, para remoção de H_2S e CO_2 . Na etapa seguinte uma torre de lavagem ácida recebe a corrente livre de sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono, para realizar a remoção de NH_3 e lavagem cáustica visando a redução dos teores de H_2S e CO_2 para níveis abaixo de 1ppm. Terminadas essas etapas, a corrente segue para um segundo estágio de compressão e entra na seção resfriamento (primeira etapa de refrigeração), secagem e de remoção de mercúrio, amônia e COS para níveis de ppb.

Após o tratamento ocorrerá a separação de compostos leves (C_{1-}) e do C_{2+} (etano, eteno, propano, propeno e compostos pesados C_{4+}). O gás residual formado, composto principalmente de metano, hidrogênio e inertes será utilizado para a geração de energia na própria central petroquímica. O C_{2+} será enviado para à pirólise para fracionamento final.

Na área fria da UPGR, o gás de refinaria (livre de contaminantes) é resfriado para condensação dos componentes mais pesados que seguirão para a desmetanização. A parte não condensada que contém uma quantidade significativa de eteno segue para uma Torre Absorvedora, que irá fixar estes componentes na fase líquida para posterior retificação na Torre Desmetanizadora. O corte C_{1-} que sai no topo da Torre Desmetanizadora se junta ao gás de topo da absorvedora, seguindo posteriormente para a rede de gás combustível da central petroquímica onde será utilizado como energético. O corte C_{2+} que sai no fundo da Torre Desmetanizadora e passa por leitos de adsorção para remover contaminantes remanescentes (fosfina, arsina e COS), seguindo posteriormente para a área fria pirólise.

Dependendo da configuração de separação desejada, a fração C_{2+} pode passar por outras colunas de separação. Por exemplo, uma Torre Desmetanizadora pode ser empregada no processo de forma a separar o corte C_2 , corrente rica em etano e eteno, de um produto de fundo C_{3+} . Ambas as correntes serão enviadas para a área fria de pirólise de forma similar ao esquema anterior, porém essa configuração apresenta vantagens energéticas e operacionais. As **figuras IV.6 e IV.7** mostram diagramas de blocos de uma UPGR (HAHN, 1970; HOFFMANN et al, 2011; MEYERS, 2005; WELLS, 1997).

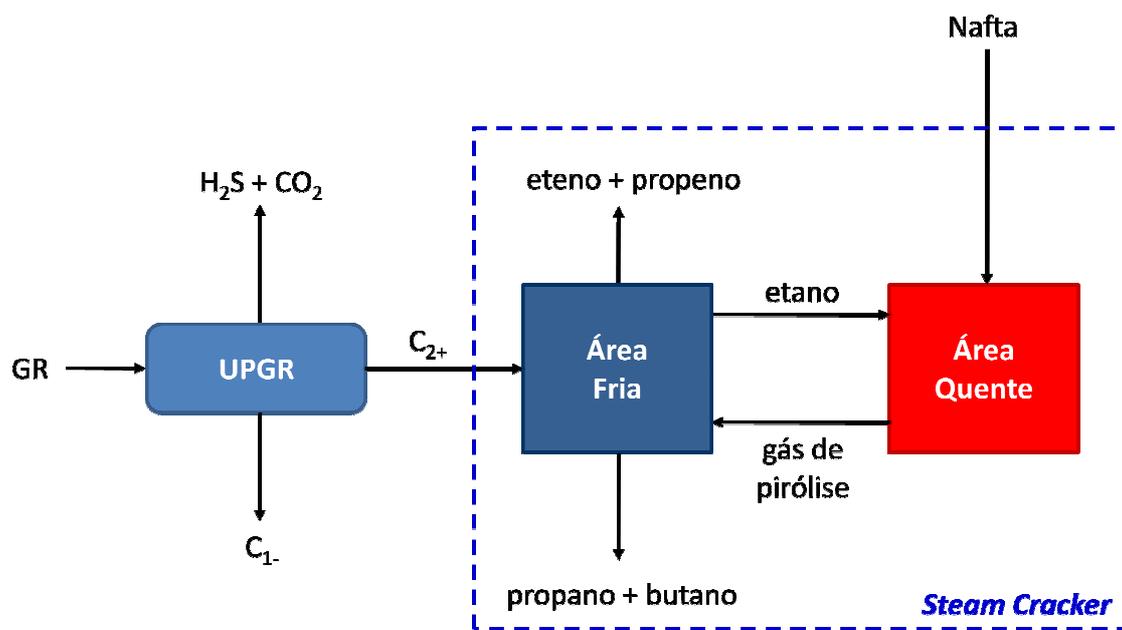


Figura IV.6: Fluxograma do processo global de recuperação de Gás de Refinaria para fins petroquímicos. (Fonte: Elaboração própria com base em HOFFMANN et al, 2011)



Figura IV.7: Diagrama de blocos de uma UPGR. (Fonte: Elaboração própria com base em HOFFMANN et al, 2011)

CAPÍTULO V - ESTUDO DE CASO: RECUPERAÇÃO DE GÁS DE REFINARIA PARA FINS PETROQUÍMICOS

Neste capítulo será apresentado um estudo do processo de aproveitamento da corrente de gás de refinaria, ressaltando as etapas de processamento desta corrente, desde a sua obtenção nas unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) e Coqueamento Retardado (UCR) na refinaria até a sua conversão em polímeros na petroquímica, bem como uma análise tecnológica e levantamento de rendimentos através de dados de coeficientes técnicos.

Como dito no capítulo anterior, o Gás de Refinaria (GR) é originado em unidades de FCC e UCR. Atualmente utilizada como componente energético nas refinarias, a corrente de Gás de Refinaria contém compostos que, separados, possuem elevado valor de mercado quando comparados à mistura original, tornando a recuperação e separação destes bastante atrativa. Uma composição típica de uma corrente de Gás de Refinaria é apresentada na **tabela V.1**.

Tabela V.1: Composição Típica de uma corrente de Gás de Refinaria (base seca).

| Composição GR (% mássica) | |
|---------------------------|-------|
| HIDROGENIO | 0,50 |
| NITROGÊNIO | 8,50 |
| METANO | 28,00 |
| ETANO | 23,50 |
| ETENO | 23,60 |
| PROPANO | 2,00 |
| PROPENO | 7,00 |
| C ₄ | 5,00 |
| CO | 0,30 |
| CO ₂ | 0,50 |
| H ₂ S | 0,005 |

(Fonte: HOFFMANN et al, 2011)

Pode-se simplificar as bases do estudo em 3 fatores:

- Utilização de uma corrente que, atualmente, é queimada como energético nas refinarias
- Grandes quantidades de etano, propano, eteno e propeno disponíveis na corrente, sendo os 2 últimos insumos básicos da petroquímica

- Potencial considerável para agregação de valor do polietileno (PE) e polipropileno (PP) gerados nas unidades de processamento de polímeros das centrais petroquímicas a partir desses insumos básicos

Além disso, reiterando, um dos fatores limitantes do projeto é o tamanho das unidades geradoras do gás que estão intimamente ligadas à quantidade de gás produzido. Percebe-se facilmente que, por se tratar de um sub-produto das unidades de Craqueamento Catalítico e Coqueamento Retardado, mesmo que gerada em uma refinaria de grande porte, a corrente de Gás de Refinaria dificilmente será capaz de suprir a demanda total de matéria-prima de unidades de produção de eteno, propeno, PE e PP de uma central petroquímica. Em outras palavras, o etano, eteno, propano e propeno do Gás de Refinaria são utilizados como carga complementar nessas plantas petroquímicas. A **figura V.1** define um esquema simplificado do estudo em questão.

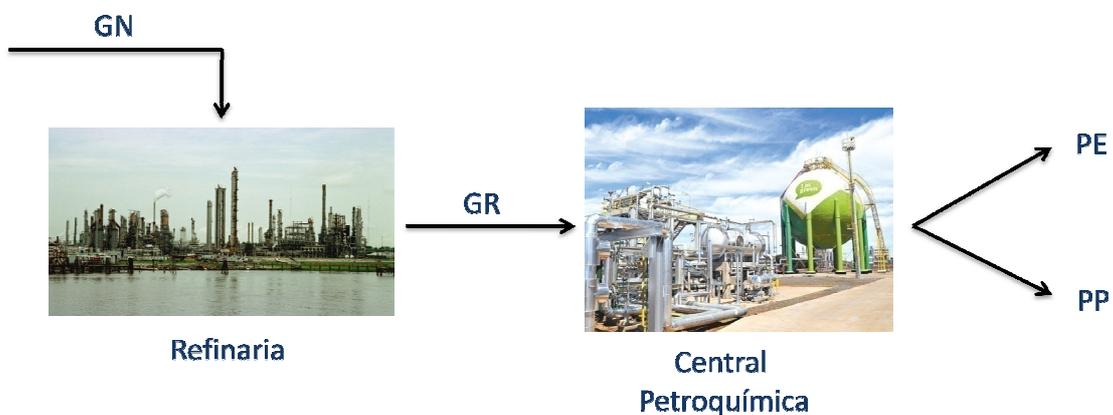


Figura V.1: Esquema simplificado do escopo do estudo. (Fonte: Elaboração própria)

O uso deste gás para fins petroquímicos gera a necessidade da refinaria buscar um substituto energético para seu consumo, como o gás natural, visto que o Gás de Refinaria contribui para o balanço energético das refinarias.

V.1. Metodologia e Premissas

V.1.1. Escopo do Projeto

O projeto inicia-se definindo as características da refinaria e da central petroquímica. A **central petroquímica B** está estabelecida ao lado da **refinaria A** e ambas pertencem ao mesmo dono, **Empresa C** (companhia de petróleo integrada). De modo a tentar aumentar os lucros da planta integrada, decidiu-se que as correntes de gás de refinaria produzidas nas unidades de FCC e UCR da planta de refino seriam enviadas à planta petroquímica para maximizar a produção de olefinas e, conseqüentemente, de polímeros. Para isso, deve-se haver um

investimento em uma unidade de separação, capaz de processar estas correntes, de modo que possam ser utilizadas para fins petroquímicos.

Tomando-se como referência valores de capacidade das unidades de FCC e UCR distribuídas pelo mundo e disponibilizados por MEYERS, 2004, estabeleceu-se para a unidade de Craqueamento Catalítico Fluido uma carga de 10.000 m³/d e para a unidade de Coqueamento Retardado uma carga de 5000 m³/d, com rendimentos em gás de refinaria de 5,3% e 4,0% em massa, respectivamente.

O projeto de processamento do Gás de Refinaria inclui uma Unidade de Processamento de Gás de Refinaria (UPGR) para tratamento da corrente (remoção dos contaminantes típicos dessa matéria-prima - metais, gases ácidos, óxidos nitroso, amônia e principalmente sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono) e separação das suas diversas frações.

No esquema de processo proposto, as correntes de Gás de Refinaria provenientes do Craqueamento Catalítico e do Coqueamento Retardado seguem para a Unidade de Processamento de Gás de Refinaria, onde serão separadas em 3 frações distintas. O produto de topo (C₁.) será enviado ao anel de gás da refinaria sendo integrado ao sistema de distribuição energética da unidade. O corte C₂₊ alimentará inicialmente a unidade de *steam cracking* de forma a complementar a produção de olefinas da central petroquímica sendo estas posteriormente enviadas às plantas de PE e PP para a produção dos respectivos polímeros, onde o polietileno de alta densidade foi o escolhido para a avaliação econômica do projeto. Por último, o corte C₃₊ (mistura de propano e C₄) da unidade de *steam cracking* irá compor o *pool* de GLP da central petroquímica.

O uso do Gás de Refinaria para fins petroquímicos provoca a necessidade de a refinaria buscar um substituto energético para seu consumo visto que o mesmo contribui para o balanço energético das refinarias. Portanto, é necessário que o custo de recuperação não seja maior que a diferença entre o valor do Gás de Refinaria como matéria-prima petroquímica e o valor de um combustível substituto com o mesmo poder calorífico. A opção mais lógica é o próprio gás natural, já utilizado como energético nas refinarias, e seu consumo deverá aumentar, sendo este custo adicional incorporado aos custos variáveis do Valor Presente Líquido (VPL). Para melhor visualização a **figura V.2** mostra um esquema mais detalhado do projeto.

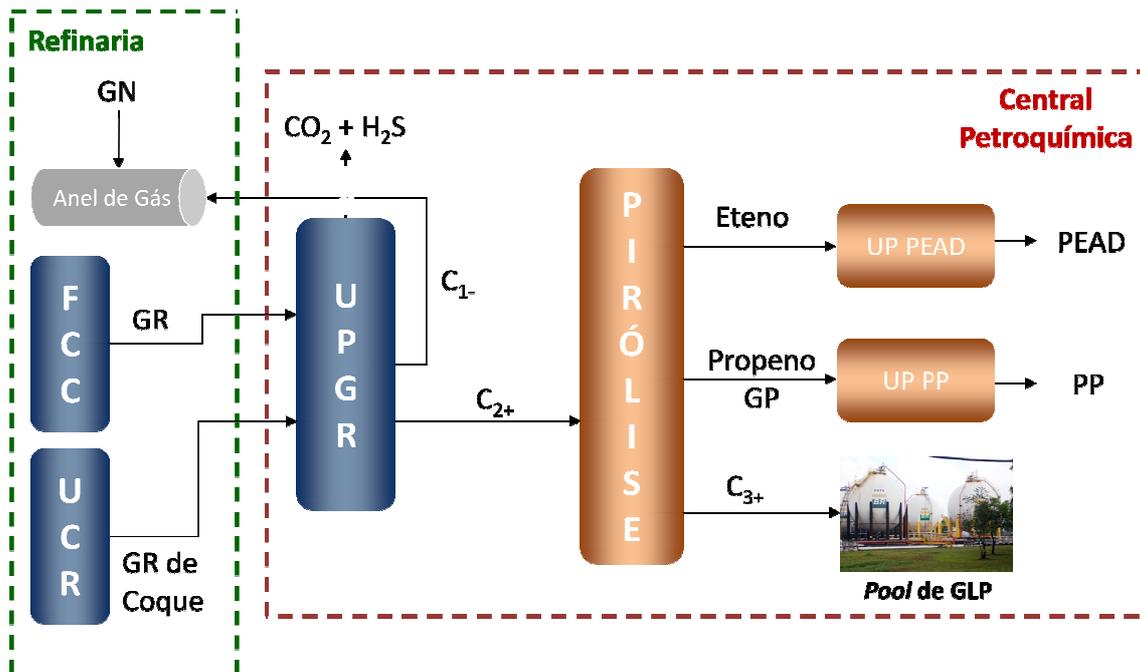


Figura V.2: Esquema detalhado do escopo do projeto. (Fonte: Elaboração própria)

Para efeitos de cálculo, a **tabela V.1** foi utilizada. Os coeficientes técnicos para o balanço de massa e utilidades foram obtidos a partir de MEYERS, 2005, onde estão disponíveis relatórios técnicos de diversas tecnologias petroquímicas. As **tabelas V.2 e V.3** mostram todos os dados obtidos.

Tabela V.2: Coeficientes de balanço de massa das unidades petroquímicas.

| BALANÇOS DE MASSA | | |
|-----------------------|-----------------|---------------------------------------|
| Processo | Produto | Coefficiente (kg/t produto principal) |
| Steam Cracker - Etano | Etano | -1,27 ¹ |
| | Gás Combustível | 0,18 |
| | Eteno | 1,00 ² |
| | Propeno GP | 0,03 |
| | Fração C4 | 0,04 |
| Processamento de PEAD | Eteno | -1,02 ¹ |
| | PEAD | 1,00 ² |
| Processamento de PP | Propeno GP | -1,01 ¹ |
| | PP | 1,00 ² |

(Fonte: MEYERS, 2005)

¹ O sinal negativo representa que o produto relativo ao coeficiente em questão foi caracterizado como uma "entrada no processo".

² O componente com coeficiente de valor igual a 1 é caracterizado como produto principal.

Tabela V.3: Coeficientes de utilidades.

| COEFICIENTE DE UTILIDADES | | |
|---------------------------|---------------------|-------------------------|
| Processo | Referência de carga | USD/t produto principal |
| Steam Cracker - Etano | C2+ | 191,00 |
| PEAD | Eteno | 50,00 |
| UPGR | Gás de Refinaria | 191,00 |
| PP | Propeno | 20,00 |

(Fonte: MEYERS, 2005)

V.1.2. Investimentos

Por se localizarem próximas uma da outra, o transporte do Gás de Refinaria entre a **refinaria A** e a central **petroquímica B** não será computado ao custo de investimento. Este fator consistirá apenas do investimento da unidade de processamento do gás (UPGR).

Dados da literatura técnica apresentam para um *cracker* de escala mundial com capacidade de 1200 quilotoneladas/ano (kta) de eteno e carga 100% nafta um investimento de 917 milhões USD, revelando um custo de processamento para a nafta de 0,76 milhões USD/kta de eteno. Para um *cracker* com mesma capacidade e carga combinada de nafta e gás de refinaria (7,6% da capacidade, ou seja, 91 kta de eteno produzido a partir do gás de refinaria), o investimento é de 876 milhões USD. Sendo o custo para processamento de nafta de 0,76 milhões USD/kta de eteno e 92,4% (1109 kta) de eteno do 2º *cracker* produzido a partir de nafta, o investimento para este 2º *cracker* relativo a nafta é de 848 milhões USD e para o gás de refinaria de 28 milhões USD. Logo, o custo para processamento do gás de refinaria é de 0,31 milhões USD/kta de eteno produzido.³

Para um projeto com capacidade de produção de 112,2 mil toneladas de eteno (apresentado na seção de resultados), o ISBL obtido é de 35 milhões USD. Arbitrando-se que o valor do OSBL será o mesmo do ISBL e um fator de internação de 2, o valor do investimento é atualizado para o Brasil, obtendo-se 139 milhões USD. Além disso, IPA, 2013, revela que o valor de contingência varia entre -25/+40%. Finalmente, utilizando-se o caso menos favorável possível, uma contingência de 40%, o novo valor do investimento para o projeto em questão é de 194 milhões USD.

V.1.3. Preços

Os produtos que serão formados nesta configuração são PEAD, PP, GLP, gás rico em H₂, e gás residual (C₁). Mediante consulta ao Aliceweb2, foram definidos os preços para estes produtos pela razão entre o USD FOB acumulado e o peso líquido (ton) acumulado para o ano de 2012. Já o preço do gás natural foi definido a partir do site da Companhia de Gás de São Paulo - Comgás. Os preços dos produtos obtidos através do Aliceweb2 são relacionados a paridade importação.

³ Os investimentos apresentados correspondem a valores medianos em considerando fontes diversas tais como Nexant Chemsystems, IHS e outros Handbooks e fontes abertas.

A partir dos preços obtidos através do Aliceweb2, o correto seria fazer uma projeção distinta para cada um dos produtos anteriormente citados até a data final estipulada para o estudo. Com o objetivo de facilitar os cálculos e reduzir a complexidade do projeto, neste trabalho não serão feitas projeções de preços dos produtos. Dada a complexidade e o esforço de se realizar uma projeção independente para cada um dos produtos e os potenciais erros que isto implicaria no resultado final do mesmo, optou-se por admitir que todos os preços serão estabelecidos como preço *flat*, ou seja, o mercado permanecerá estável e seus respectivos valores permanecerão inalterados durante o período de estudo do projeto. Logo, esta medida torna-se mais confiável e segura.

Tabela V.4: Preços médios 2012 (USD/ton).

| | |
|-------------------------------------|-------|
| GN (USD/MM BTU) ⁴ | 15,31 |
| PEAD | 2094 |
| PP | 2183 |
| GLP | 761 |
| Gás Rico em Hidrogênio ⁵ | 1265 |
| Gás Residual ⁵ | 594 |

(Fonte: ALICEWEB2)

V.1.4. Definições

Antes de estabelecer as premissas do estudo, serão apresentadas algumas definições para ajudar no entendimento.

Fluxo de Caixa

Denomina-se fluxo de caixa o conjunto de entradas e saídas de dinheiro (caixa) ao longo do tempo. A elaboração do fluxo de caixa é indispensável na análise de rentabilidades e custos de operações financeiras, e no estudo de viabilidade econômica de projetos e investimentos (PUCCINI, 2002).

Valor Presente Líquido (VPL)

O valor presente líquido de um fluxo de caixa é igual a soma entre o valor presente de suas parcelas futuras, descontadas com uma determinada taxa de desconto, e a grandeza colocada no ponto zero, que normalmente corresponde ao investimento inicial e possui sinal negativo por representar uma saída de caixa (PUCCINI, 2002).

⁴ O valor de preço do GN é baseado na distribuidora de gás de SP, fazendo-se necessária a conversão para USD/ton.

⁵ Estes preços foram calculados a partir do preço do GN e do PCI das respectivas correntes.

Taxa Mínima de Atratividade (TMA)

É a taxa de juros utilizada para descontar as parcelas futuras do fluxo de caixa (PUCCINI, 2002).

Taxa Interna de Retorno (TIR)

É a taxa de desconto que faz o seu VPL igualar-se a zero (PUCCINI, 2002).

V.1.5. Premissas Gerais do Estudo

O VPL envolve um cálculo a ser desenvolvido para 25 anos a frente do ano de partida da planta (2018, inclusive), ou seja, até 2042. Considerando que os preços das matérias-primas aumentariam na mesma proporção dos preços dos produtos, não serão realizados cálculos de projeção de preços para os mesmos. Sendo assim, todos os preços apresentados na tabela 8 serão mantidos até o final do período em questão.

A TMA considerada está baseada em um WACC (*Weighted Average Cost of Capital*) da ExxonMobil, apresentado por TITMAN et al, 2008. Utilizando-se a média entre os valores das divisões *downstream* e *upstream* da empresa, obteve-se 9,6% a.a. (em dólar) como valor final. A taxa de operação da planta foi definida como sendo de 93%. Os fatores de inflação e depreciação não foram considerados. Para os cálculos de investimento e desembolso utilizou-se uma curva de influência de custos para decisões de projeto disponibilizada por IPA, 2013.

V.2. Resultados e Discussão

A avaliação do balanço de massa mostra que para a composição típica apresentada na **tabela V.1** e as capacidades especificadas das unidades de FCC e UCR, a corrente de gás de refinaria processada, ou seja, isenta de contaminantes, estará distribuída como mostrado na **tabela V.5**:

Tabela V.5: Distribuição da corrente de Gás de Refinaria (GR) pós-processamento.

| GR | Vazão (t/h) | % mássica |
|---------------|--------------|---------------|
| HIDROGÊNIO | 0,15 | 0,51 |
| NITROGÊNIO | 2,59 | 8,64 |
| CO | 0,09 | 0,30 |
| METANO | 8,52 | 28,46 |
| ETANO | 7,15 | 23,88 |
| ETENO | 7,18 | 23,98 |
| PROPANO | 0,61 | 2,03 |
| PROPENO | 2,13 | 7,11 |
| C4 | 1,52 | 5,08 |
| Total: | 29,93 | 100,00 |

Com este balanço de massa inicial, constata-se através de uma simples conversão de unidades, um potencial para produção total de 262,2 mil toneladas por ano de gás. Além disso, percebe-se que o potencial para agregação de valor à corrente é enorme, visto que quase metade da mesma é composta basicamente por etano e eteno.

O balanço de massa seguinte, referente as conversões do etano na Unidade de Pirólise, do eteno tanto de Gás de Refinaria como o produzido na pirólise e do propeno GP produzido na pirólise em eteno, PEAD e PP, respectivamente, oferece uma maior noção do real potencial desta corrente. Através dos coeficientes técnicos da **Tabela V.2**, os seguintes resultados foram obtidos:

Tabela V.6: Balanço de massa dos processos.

| Unidade | Produto | Vazão (t/h) |
|-----------------------|-----------------|-------------|
| Steam Cracker - Etano | Etano | -7,15 |
| | Gás Combustível | 1,00 |
| | Eteno | 5,63 |
| | Propeno GP | 0,15 |
| | Fração C4 | 0,22 |
| PEAD | Eteno | -12,81 |
| | PEAD | 12,59 |
| PP | Propeno GP | -2,28 |
| | PP | 2,26 |

Um rápido cálculo de conversão de unidades pode ser aplicado constatando-se que, por ano, a corrente de Gás de Refinaria possui um potencial para complementar da produção de olefinas da unidade de pirólise em 112,2 mil toneladas para o eteno e 20 mil toneladas para o propeno. Quando convertidos nas unidades de geração de polietileno de alta densidade e polipropileno, a produção dos respectivos polímeros eleva-se em 110,3 mil toneladas para o PEAD e 19,8 mil toneladas para o PP.

A avaliação dos fluxos de caixa, considerando um período de análise de 25 anos, resultou em um VPL de USD 300,4 milhões para a **Empresa C**, considerando um investimento de USD 194,4 milhões relacionado a Unidade de Processamento de Gás de Refinaria (UPGR). Os resultados obtidos para a TIR e VPL sobre o investimento aplicado (VPL/IA) foram de 31,4% e 1,6, respectivamente.

Como dito anteriormente, os custos variáveis do projeto estão baseados simplesmente no custo adicional que a **Empresa C** apresentará por destinar uma corrente que faz parte do balanço energético da planta de refino para um fim mais nobre, devendo arcar com um combustível substituto. A **figura V.3** apresenta o fluxo de caixa do projeto.

Figura V.3: Fluxo de caixa do projeto.

| MM USD | | | | | | | | | | |
|---------|-----------------|-----------------------|----------|----------|-----------|---------------|--------------|----------------------|---------------|---------------|
| Ano | Receita Líquida | Despesas Operacionais | EBITDA | EBIT | IR + CSLL | Lucro Líquido | Investimento | Fluxo de Caixa Livre | VPL | |
| | 5.981,45 | 4.009,27 | 1.972,17 | 1.972,17 | 727,39 | 1.301,63 | 185,90 | 1.115,74 | | |
| 2013 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2014 | - | - | - | - | - | - | 2,92 | (2,92) | (2,43) | (2,43) |
| 2015 | - | - | - | - | - | - | 29,16 | (29,16) | (24,58) | (24,58) |
| 2016 | - | - | - | - | - | - | 52,49 | (52,49) | (60,95) | (60,95) |
| 2017 | - | - | - | - | - | - | 87,48 | (87,48) | (116,27) | (116,27) |
| 1 2018 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | 22,36 | 50,19 | (87,31) | (87,31) |
| 2 2019 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | (49,12) | (49,12) |
| 3 2020 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | (14,28) | (14,28) |
| 4 2021 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 17,52 | 17,52 |
| 5 2022 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 46,52 | 46,52 |
| 6 2023 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 72,99 | 72,99 |
| 7 2024 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 97,14 | 97,14 |
| 8 2025 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 119,17 | 119,17 |
| 9 2026 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 139,28 | 139,28 |
| 10 2027 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 157,62 | 157,62 |
| 11 2028 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 174,36 | 174,36 |
| 12 2029 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 189,63 | 189,63 |
| 13 2030 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 203,56 | 203,56 |
| 14 2031 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 216,27 | 216,27 |
| 15 2032 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 227,87 | 227,87 |
| 16 2033 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 238,45 | 238,45 |
| 17 2034 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 248,11 | 248,11 |
| 18 2035 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 256,92 | 256,92 |
| 19 2036 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 264,96 | 264,96 |
| 20 2037 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 272,29 | 272,29 |
| 21 2038 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 278,98 | 278,98 |
| 22 2039 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 285,09 | 285,09 |
| 23 2040 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 290,66 | 290,66 |
| 24 2041 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 295,74 | 295,74 |
| 25 2042 | 333,38 | 223,46 | 109,92 | 109,92 | 37,37 | 72,55 | - | 72,55 | 300,38 | 300,38 |

USD MM

| | |
|----------|--------|
| 25 anos | |
| VPL | 300,38 |
| TIR | 31,4% |
| VPL / IA | 1,62 |

V.3. Análise de Sensibilidade

De forma a verificar a robustez do projeto, realizou-se uma análise de sensibilidade em relação ao preço da matéria-prima (gás natural) e valor do investimento para com o VPL. Os resultados estão apresentados na **tabela V.7** e **figura V.4**.

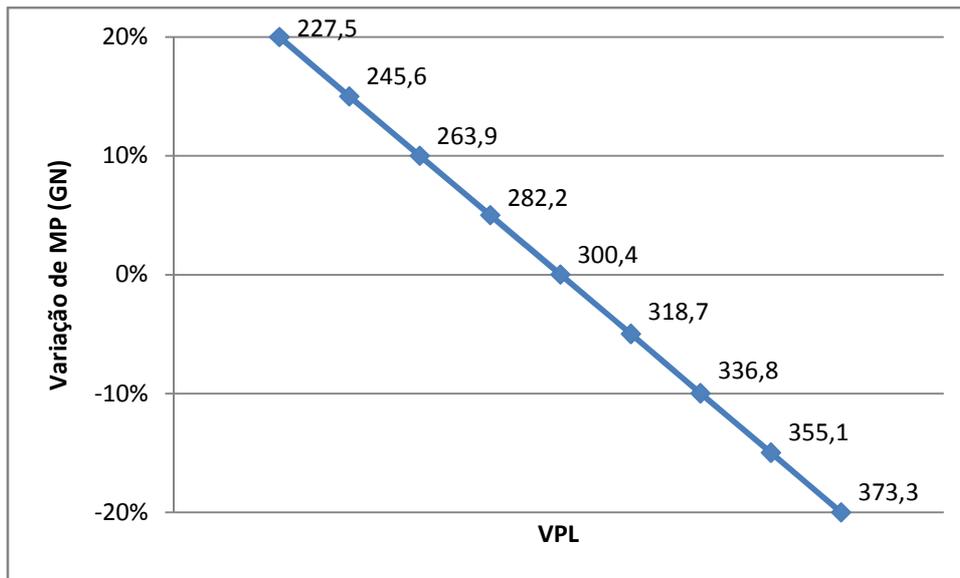
Tabela V.7: Sensibilidade do VPL: **(a)** em relação ao preço de matéria-prima (gás natural); **(b)** em relação ao valor do investimento

| Variação | Preços de MP (GN) | VPL (MM USD) | TIR (%) | VPL/IA |
|----------|-------------------|--------------|---------|--------|
| 20% | 18,37 | 227,5 | 26,7 | 1,22 |
| 15% | 17,61 | 245,6 | 27,9 | 1,32 |
| 10% | 16,84 | 263,9 | 29,1 | 1,42 |
| 5% | 16,07 | 282,2 | 30,2 | 1,52 |
| 0% | 15,31 | 300,4 | 31,4 | 1,62 |
| -5% | 14,54 | 318,7 | 32,5 | 1,71 |
| -10% | 13,78 | 336,8 | 33,6 | 1,81 |
| -15% | 13,01 | 355,1 | 34,8 | 1,91 |
| -20% | 12,25 | 373,3 | 35,8 | 2,01 |

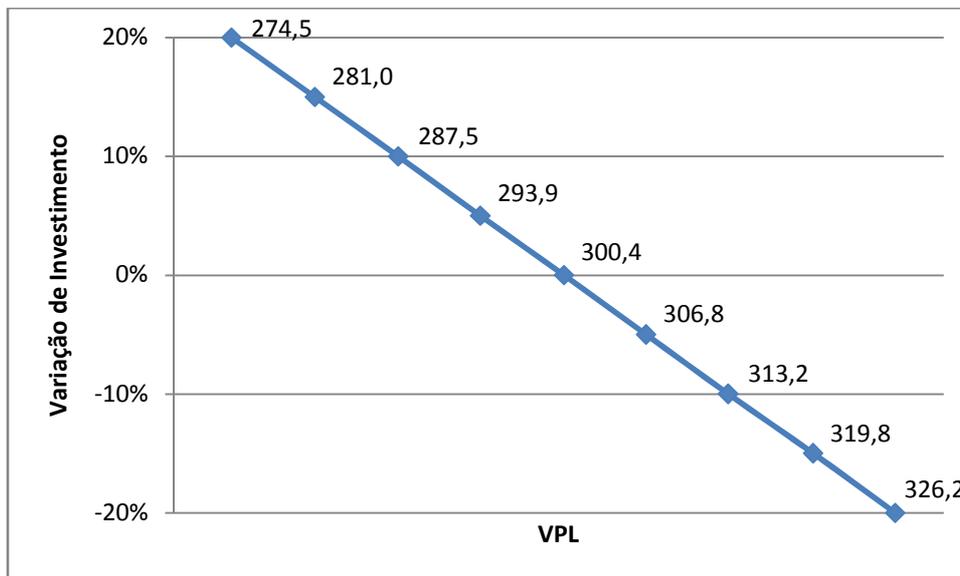
(a)

| Variação | Valor do Investimento | VPL (MM USD) | TIR (%) | VPL/IA |
|----------|-----------------------|--------------|---------|--------|
| 20% | 233,3 | 274,5 | 26,7 | 1,23 |
| 15% | 223,6 | 281,0 | 27,8 | 1,31 |
| 10% | 213,8 | 287,5 | 28,9 | 1,41 |
| 5% | 204,1 | 293,9 | 30,1 | 1,51 |
| 0% | 194,4 | 300,4 | 31,4 | 1,62 |
| -5% | 184,7 | 306,8 | 32,8 | 1,74 |
| -10% | 175,0 | 313,2 | 34,3 | 1,87 |
| -15% | 165,2 | 319,8 | 36,0 | 2,02 |
| -20% | 155,5 | 326,2 | 37,9 | 2,19 |

(b)



(a)



(b)

Figura V.4: Sensibilidade do VPL: **(a)** em relação ao preço de matéria-prima (gás natural); **(b)** em relação ao valor do investimento

Os resultados anteriores revelam um comportamento linear do VPL quando aplicadas variações nos valores de matéria-prima e investimento. Como já é previsto, uma redução desses valores provoca um aumento no VPL. Assim, para uma variação de -20% em cima dos valores originais, os VPLs obtidos são 373,3 MM USD para a matéria-prima e 326,2 MM USD para o investimento, e as TIRs correspondentes são 35,8% e 37,9%, respectivamente.

Contudo, para uma variação de +20%, os VPLs obtidos (227,5 MM USD para a matéria-prima e 274,5 MM USD para o investimento) ainda se mostram bastante promissores, bem

como a TIR correspondente (26,7% para ambos). Esses resultados ratificam a robustez do projeto, ou seja, ele ainda se comprova sólido e relevante mesmo para um aumento de 20% desses valores.

Em relação à **figura V.4 (b)**, o valor de investimento que zera o valor do VPL (não representado) é de 646,5 MM USD.

CAPÍTULO VI - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante das perspectivas de crescimento do mercado petroquímico brasileiro e da redução na oferta de nafta petroquímica nacional, a estratégia de integração entre os setores de refino e petroquímica passa a ser bastante atrativa através do aproveitamento de sinergias existentes, propiciando melhores resultados econômicos para ambas as indústrias, maior disponibilidade de matéria-prima petroquímica e maior produção de petroquímicos básicos.

Se por um lado, a integração é uma alternativa estratégica que pode atender às refinarias, no que concerne à valorização de suas correntes e à maior eficiência de conversão do petróleo nacional, por outro, a integração também interessa às empresas petroquímicas, devido à oportunidade de suprimento a partir de fontes alternativas de matérias-primas.

O aumento da demanda de derivados estimula o desenvolvimento de inovações tecnológicas nos processos existentes e a introdução de novas fontes de matérias-primas. Uma das alternativas para maximizar a produção de olefinas leves é o maior aproveitamento dos gases residuais de refinaria ao invés de utilizá-los como insumo energético. Neste cenário situa-se o Gás de Refinaria ou Hidrocarbonetos Leves de Refinaria (HLR).

O Gás de Refinaria é originado nas principais unidades de conversão de uma planta de refino, Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) e Coqueamento Retardado (UCR), e normalmente é utilizado como combustível no anel de gás da própria refinaria. Contudo, o valor das olefinas presentes neste gás como matérias-primas petroquímicas são muito maiores que o valor do gás como combustível, o que torna a recuperação destes compostos bastante atrativa.

A avaliação do fluxo de caixa, considerando um período de análise de 25 anos, revela que, para unidades de FCC e UCR com capacidade de 10.000 m³/d e 5000 m³/d, respectivamente, um incremento de aproximadamente 130.000 ton/ano pode ser alcançado tanto para a produção de olefinas como para a produção de polímeros. Da mesma maneira, o estudo de viabilidade resultou em um Valor Presente Líquido (VPL) de USD 300,4 milhões para a **Empresa C**, considerando um investimento de USD 194,4 milhões relacionado a Unidade de Processamento de Gás de Refinaria (UPGR). A análise de sensibilidade realizada após o fluxo de caixa confirma a robustez do projeto. Mesmo para variações de +20% em cima do valor do investimento ou do preço de matéria-prima (gás natural) o projeto ainda se mostra sólido.

No Brasil, a recuperação de Gás de Refinaria é empregada na Refinaria Henrique Lage - REVAP e Refinaria de Capuava - RECAP, cuja produção de Gás de Refinaria é em torno de 1.200.000 m³/dia. Porém, analisando-se a disposição do parque de refino e das centrais petroquímicas no cenário atual do país, verifica-se que projetos equivalentes ao estudado neste trabalho podem ser realizados nas Refinarias de Duque de Caxias (REDUC-RJ), Alberto Pasqualini (REFAP-RS) e Landulpho Alves (RLAM-BA), visto que geograficamente estão próximas respectivamente das centrais UNIB 4 DCX (ex-Riopol), UNIB 2 RS (ex-Copesul) e UNIB 1 BA (ex-Copene), a depender da quantidade de gás produzido e dos estudos para o

investimento do duto para transporte desta corrente entre a refinaria e a central petroquímica (análise de riscos, problemas ambientais, etc).

Um ponto crítico a ser discutido, entretanto, é a questão relacionada ao suprimento de gás natural para a substituição energética na refinaria. Para que este tipo de projeto seja viável, uma das condições primárias é a utilização de um substituto energético para o Gás de Refinaria. Portanto, é necessário que o custo de recuperação não seja maior que a diferença entre o valor do Gás de Refinaria como matéria-prima petroquímica e o valor de um combustível substituto com o mesmo poder calorífico. Se este for de difícil acesso, os custos logísticos para o fornecimento deste novo combustível pode chegar a inviabilizar o projeto.

Outro ponto crítico a ser enfatizado é a conjuntura em que o mercado se encontra. O projeto só será viável caso a demanda pelos produtos se fizer presente. Novamente, dados fornecidos pela BRASKEM e ABIQUIM revelam que o mercado brasileiro de resinas termoplásticas encontra-se aquecido, tornando o projeto de recuperação de Gás de Refinaria bastante atrativo.

Ressalta-se que, em 2008, a Petrobras criou uma gerência de Integração Refino-Petroquímica (IRP), cujos profissionais estão dedicados ao estudo de projetos de integração entre as atividades de refino e petroquímica. Esta iniciativa demonstra o grau de importância que o assunto Integração Refino-Petroquímica adquiriu nos últimos anos para os negócios da Petrobras e conseqüentemente para futuros projetos no Brasil.

Como sugestão para trabalhos futuros, deve-se realizar um estudo mercadológico mais detalhado, analisando-se a evolução independente dos preços de todos os produtos, bem como um estudo mais aprofundado, um Estudo de Viabilidade Técnico e Econômica (EVTE) considerando mais variáveis do que as apresentadas neste projeto. Este estudo pode apresentar destinos mais nobres para correntes de produto secundárias originadas na Unidade de Pirólise como o caso do C₃₊. Esta corrente, ao invés de ser valorada como GLP, pode passar pelo mesmo processo de separação dentro da própria área fria da unidade, sendo o propano destinado como carga de *cracker* e o C₄ enviado para a chamada Cadeia do C₄, onde passará por processos para a obtenção de butadieno, ETBE e buteno-1.

Da mesma forma, pode-se aproximar ainda mais o projeto para o caso brasileiro, onde não existem empresas de refino integradas (empresas com unidades de refino e petroquímica implementadas no mesmo *site* e pertencentes ao mesmo dono). Como exemplo, pode-se citar o caso da REDUC-RJ (Petrobras), disposta relativamente próxima a central petroquímica UNIB 4 DCX (Braskem), e realizar um estudo com um investimento baseado não só no custo provocado pela instalação de uma Unidade de Processamento de Gás de Refinaria como também no custo para construção de um duto que realizará o transporte do gás entre as duas instalações.

CAPÍTULO VII - BIBLIOGRAFIA

ABIQUIM, 2013. Associação Brasileira da Indústria Química. Disponível em <<http://www.abiquim.org.br/comunicacao/noticia/detalhe/532/consumo-de-poli-etileno-impulsiona-demanda-por-resina>>. Acesso em: set/2013.

ALICEWEB2. Disponível em <<http://aliceweb2.mdic.gov.br/>>.

ANP, 2013. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Evolução do Mercado de Combustíveis e Derivados: 2000-2012.

BASSO, J. A., FELTRAN, M. B., BECKER, P. L., ROCHA, P. L. Produção de Olefinas a partir de Corrente C4. Monografia, Curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo, Instituto de Química/UERJ, Rio de Janeiro, 2008.

BRASIL, N. I., ARAÚJO, M. A. S., SOUSA, E. C. M. Processamento de Petróleo e Gás: Petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica e meio ambiente . LTC, 2011.

BRASKEM, 2012. Disponível em <www.braskem.com.br>. Acesso em: set/2012.

BRASKEM, 2013. Disponível em <<http://braskem.riweb.com.br/show.aspx?idCanal=YlvXIS7BgoLxL7WvVwvP5A==#04>> Acesso em: set/2013.

CMR, 2011. Chemical Market Resources, Inc. Disponível em <<http://cmrhoutex.com/media/The%20Shale%20Gas%20Impact%20on%20C2%20C3%20and%20C4%20Downstream%20Derivatives.pdf>>. Acesso em: nov/2012.

COMPERJ, 2013. Disponível em <www.comperj.com.br>. Acesso em: mai/2013.

CUNHA, A. L. C. Apostila de Processos Inorgânicos I, EQ/UFRJ. 2012.

EKOMUSEUM, 2012. Disponível em <<http://ekomuseum.se/en/>>. Acesso em: jun/2012.

GARY, J. H., HANDWERK, G. E. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. Marcel Dekker, 2001.

GOMES, G. L. Análise da Integração Refino-Petroquímica - Oportunidades Econômicas, Estratégicas e Ambientais. Tese de Doutorado, Ciências em Planejamento Energético, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

HAHN, A. V. G. *The Petrochemical Industry*. McGraw-Hill, 1970.

HOFFMANN, K., KAUFMANN, D. LINDE AG, Engineering Division. *Recovery of Valuable Olefin Products from Refinery Off-Gas Streams*. In: Indian Petrochem, Mumbai, 2011.

IBP, Instituto Brasileiro de Petróleo. Curso de Processos Petroquímicos, 2011.

IFP, Institut Francais du Petrole. *Petroleum Refining - Vol 1: Crude Oil - Petroleum Products - Process Flowsheets*. Technip, 1995.

IFP, Institut Francais du Petrole. *Petroleum Refining - Vol 3: Conversion Process*. Technip, 2001.

IHS, 2012. Information Handling Services, Inc. Disponível em <<http://www.ihs.com/pt/br/>>. Acesso em: jan/2013

IPA, 2013. Independent Project Analysis, Inc. Disponível em <<http://www.ipaglobal.com/Home.aspx>>. Acesso em: ago/2012.

JONES, D. S. J., PUJADÓ, P. R. *Handbook of Petroleum Processing*. Springer, 2006.

LEFFLER, W.L. *Petroleum Refining for the Nontechnical Person*. PennWell Books, 1985.

LOSS, C. F., KNUST, C. M., BARROS, D. A., OLIVEIRA, F. F. Recuperação de Hidrogênio e Olefinas de Gás de Refinaria. Monografia, Curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo, Instituto de Química/UERJ, Rio de Janeiro, 2008.

MEYERS, R. A. *Handbook of Petroleum Refining Processes*. McGraw-Hill, 2004.

MEYERS, R. A. *Handbook of Petrochemical Production Processes*. McGraw-Hill, 2005.

MOREIRA, F. S. A Integração Refino-Petroquímica como Alternativa para o Atendimento do Crescente Mercado de Petroquímicos. Dissertação de Mestrado, Programa EQ-ANP, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

O EMPREITEIRO, 2011. Disponível em <http://www.oempreiteiro.com.br/Publicacoes/10145/Espaco_restrito_obrigou_a_verticalizar_o_projeto_da_UTGR_.aspx>. Acessado em: mai/2013.

PETROBRAS, 2013. Petróleo Brasileiro S. A. Disponível em <www.petrobras.com.br>. Acessado em: jan/2013.

PETROBRAS, 2013. Petróleo Brasileiro S.A. Plano de Negócios e Gestão 2013-2017. Disponível em <<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia-corporativa/plano-de-negocios/>>. Acessado em: jun/2013.

PLÁSTICO, 2013. Revista Plástico. Disponível em <<http://www.plastico.com.br/plastico/>>. Acessado em: jan/2013.

PUCINI, A. L. *Matemática Financeira Objetiva e Aplicada*. Saraiva, 2002.

SADEGHBEIGI, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. Gulf Professional Publishing, 2000.

SANTOS, P. C. Recente Impactos da Indústria Petroquímica sobre o Parque de Refino. Dissertação de Mestrado, Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

SPEIGHT, J. G., ÖZÜM, B. *Petroleum Refining Processes*. Marcel Dekker, 2002.

UOP, 2011. Universal Oil Products. *UOP Processing Guide*.

TITMAN, S., MARTIN, J. D. *Avaliação de Projetos e Investimentos: Valuation*. Bookman, 2008.

TOLEDO, B. L., BRUEL, E. L., KAMIENSKI, F. J., FRANCISCO, L. R. *Valorização da Corrente C5+ Proveniente de Unidades de Processamento de Gás Natural: Craqueamento Catalítico para Obtenção de Olefinas Leves*. Monografia, Curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo, Instituto de Química/UERJ, Rio de Janeiro, 2008.

WELLS, G. M. *Handbook of Petrochemicals and Processes*. Gower Publishing Company, 1997.