

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Thales de Oliveira Sabino



TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS DO
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM LEITO
FLUIDIZADO PARA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

RIO DE JANEIRO

2024

Thales de Oliveira Sabino

TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM LEITO FLUIDIZADO PARA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Luana Barros Furtado (EQ/UFRJ)

Juliana Oliveira Pereira (EQ/UFRJ)

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães (EQ/UFRJ)

Rio de Janeiro

2024

CIP – Catalogação na Publicação

S116t Sabino, Thales de Oliveira
TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM
LEITO FLUIDIZADO PARA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA / Thales de
Oliveira Sabino.
-- Rio de Janeiro, 2024
76 f.

Orientadora: Luana Barros Furtado.

Coorientadora: Juliana Oliveira Pereira, Maria José
de Oliveira Cavalcanti Guimarães.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro; Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2024.


1. FCC. 2. Mapeamento Tecnológico. 3. Indústria
Petroquímica. I. Furtado, Luana Barros, orient. II.
Pereira, Juliana Oliveira; Guimarães, Maria José de
Oliveira Cavalcanti, coorient. III. Título

Thales de Oliveira Sabino


TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM LEITO FLUIDIZADO PARA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau Engenheiro
Químico.


Aprovado em 26 de novembro de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **LUANA BARROS FURTADO**
Data: 06/12/2024 08:27:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Luana Barros Furtado, D.Sc, DPO/EQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente
 **JULIANA OLIVEIRA PEREIRA**
Data: 06/12/2024 10:40:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Juliana Oliveira Pereira, D.Sc., DPO/EQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente
 **MARIA JOSE DE OLIVEIRA CAVALCANTI GUIMAR**
Data: 07/12/2024 09:18:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc., DPO/EQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente
 **ESTEVAO FREIRE**
Data: 09/12/2024 11:37:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Estevão Freire, D.Sc., DPO/EQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente
 **GABRIEL BATALHA LEONI**
Data: 08/12/2024 21:32:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Gabriel Batalha Leoni, D. Sc., DPI/EQ/UFRJ

Rio de Janeiro

2024

“As someone told me lately
‘Everyone deserves the chance to fly’”
(Wicked)

Agradecimentos

Uma das minhas artistas preferidas canta que mesmo que nós estejamos sozinhos em nossa jornada, nós temos que reconhecer e celebrar o gosto de todas as nossas conquistas. Nessa celebração, eu preciso agradecer a todos aqueles que me fizeram menos sozinho no meu caminhar e que sempre me apoiaram independente de todos os pesares.

À minha família, por todo o apoio e estímulo todas as vezes em que achei que tudo pudesse estar perdido. A minha mãe, Sonia, por sua ternura e preocupação. Ao meu pai, Gustavo, por não permitir que eu “deixasse a peteca cair”. Obrigado por me ensinarem a dar valor à educação e por nunca me deixarem sem base para que eu pudesse voar. Vocês foram fundamentais em tudo que exerci até hoje.

Aos meus amigos, que foram a base para eu me fortalecer e correr atrás dos meus sonhos. Aos meus amigos do IFRJ e da UFRJ, Lorena, Gustavo, Bárbara, Vitor, Xá e Leo. Pelos incansáveis almoços, eternas choradeiras que rechearam o meu tempo na UFRJ (e na École também) e todo o suporte imensurável que vocês me deram até aqui. A vida adulta é difícil, mas ter vocês por perto trouxe o docinho que faltava nessa caminhada. Aos meus amigos do meu ensino médio estendido, Ana, Gabriell, Juliana, Mauricio, Nathalia e Tainá. Vocês sempre foram e sempre serão uma brisa fresca num verão quente. Obrigado por tornarem meus dias mais leves sempre que estou com vocês e me puxarem para a realidade quando começo a viajar.

Ao meu namorado, Caio, que foi quem mais me incentivou nessa reta final e me deu suporte dia e noite. Obrigado pelo amor incondicional e apoio diário nessa fase conturbada.

Às minhas orientadoras Luana Barros, Juliana Oliveira e Maria José. Obrigado pelo suporte, pela empatia em cada troca, pela paciência e pela confiança que vocês depositaram em mim.

A todos da equipe da Escola de Química, aos servidores do IFRJ, aos funcionários da École Centrale de Marseille e a quaisquer pessoas que tenham se feito presentes no meu caminhar, mas que não pude inserir aqui. Toda troca que tive até hoje resultou em como sou e como exercerei minha profissão. Tenho apenas gratidão a todos que contribuíram e irão contribuir pelo meu crescimento.

RESUMO

SABINO, Thales de Oliveira. **Tendências tecnológicas do craqueamento catalítico em leito fluidizado para indústria petroquímica**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

O dinamismo do mercado de Óleo e Gás e as necessidades de consumo atuais mudaram o perfil da indústria atual de petróleo. Com uma crescente demanda por produtos da indústria petroquímica como polímeros e uma menor dependência de fontes fósseis de energia, fez-se necessária a adaptação da indústria para responder a demanda mercadológica. Nesse cenário, a possibilidade de utilizar o craqueamento catalítico em leito fluidizado do petróleo para a produção de insumos petroquímicos como olefinas leves e compostos aromáticos se tornou um tópico muito abordado no meio acadêmico e na indústria. O mapeamento tecnológico nas bases de dados *Science Direct* e *Google Patents* permitiu a identificação de 486 artigos e capítulos de livros que abordaram o tema no recorte temporal de 2019 a setembro de 2024 e 373 patentes no mesmo período, das quais 213 foram solicitadas e 160 concedidas. A produção científica de artigos é muito focada no desenvolvimento de catalisadores, enquanto as inovações patentárias almejam a otimização de processos através da integração de outras unidades de processamento ou novos métodos de refino do petróleo. Foi observado que os países com o maior número de patentes são China e Arábia Saudita, enquanto as empresas responsáveis pela solicitação de patentes são os dois maiores grupos do mercado de Óleo e Gás (*Saudi Aramco* e *Sinopec*). No cenário nacional, apenas 6 patentes foram depositadas, sendo 2 concedidas.

Palavras-chaves: *FCC; mapeamento tecnológico; indústria petroquímica.*

ABSTRACT

SABINO, Thales de Oliveira. **Tendências tecnológicas do craqueamento catalítico em leito fluidizado para indústria petroquímica**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

The dynamics of the Oil and Gas market and current consumption needs have changed the profile of today's oil industry. With a crescent demand for petrochemical industry products such as polymers and a decreasing dependence on fossil energy sources, the industry has had to adapt to meet market demands. In this scenario, the possibility of using fluid catalytic cracking of petroleum to produce petrochemical building blocks, such as light olefins and aromatic compounds, has become a widely discussed topic in academia and industry. A technological mapping of the *Science Direct* and *Google Patents* databases identified 486 articles and book chapters addressing this topic from 2019 to September 2024, and 373 patents within the same period, of which 213 were filed and 160 were granted. Scientific production in articles is highly focused on the development of catalysts, while patent innovations aim at optimizing processes through the integration of other processing units or new oil refining methods. It was observed that the countries with the highest number of patents are China and Saudi Arabia, while the companies responsible for filing these patents are the two largest groups in the Oil and Gas market (*Saudi Aramco* and *Sinopec*). In the national scenario, 6 patents were filed while only 2 were granted

Keywords: FCC; technology mapping; petrochemical industry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção de Precusores da Indústria de Processos Químicos	18
Figura 2: Esquema de Produção de Químicos a partir do Gás Natural	21
Figura 3: Corte Lateral de uma configuração típica de Riser e regenerador.....	26
Figura 4: Formação de Radicais Livres por Craqueamento Térmico.....	27
Figura 5: Exemplo de abstração de próton por radical metila.....	27
Figura 6 Exemplo de Cisão- β	27
Figura 7: Exemplo de Cisão-Beta com a Formação de Propileno.....	29
Figura 8: Encadeamento de Atividades de Refino e Petroquímica	33
Figura 9: Diagrama de Blocos - Resumo da metodologia aplicada à busca orientada por artigos Fonte: Elaboração própria	37
Figura 10: Diagrama de Blocos - Resumo da metodologia aplicada à busca orientada por patentes ...	37
Figura 11: Fluxograma de uma unidade de DCC.....	39
Figura 12: Fluxograma de uma unidade de PetroFCC.....	41
Figura 13: Esquema de craqueamento em função do tamanho dos poros de um catalisador.....	41
Figura 14: Esquema de Downer em HS-FCC	42
Figura 15: Distribuição do Tempo de Residência em função do tipo de equipamento Fonte: Parthasarathi (adaptado), 2014.....	44
Figura 16: Mecanismo de catálise sobre zeólitas ZSM-5 Fonte: Sha (adaptado), 2023	54
Figura 17: Representação gráfica da unidade industrial constituída por um leito fluidizado e uma unidade de FCC.....	58
Figura 18: Configuração industrial constituída por uma unidade de HDT em leito empacotado e uma unidade de HS-FCC	65
Figura 19: Representação de Riser com região de entrada de frações leves (corrente 2) e frações pesadas (corrente 1) Fonte: Jinlian, 2024.....	67

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Distribuição Mundial dos Tipos de Óleo	17
Gráfico 2: Perfil da produção energética brasileira em 2006	18
Gráfico 3: Perfil da produção energética mundial em 2021	19
Gráfico 4: Produção de Petróleo – 5 maiores produtores mundiais (Milhões de Barris por dia).....	21
Gráfico 5: Distribuição de diferentes tipos de óleos brutos pelas suas frações.....	23
Gráfico 6: Distribuição da produção mundial de petróleo em função do °API.....	24
Gráfico 7: Repartição da Produção Brasileira de Petróleo por °API Fonte: ENI (adaptado), 2023	25
Gráfico 8: Repartição da Produção Canadense de Petróleo por °API	25
Gráfico 9: Previsões de Demanda e Abastecimento de Propileno na perspectiva de 2015 Fonte: AKAH (adaptado), 2015.....	31
Gráfico 10: Gráfico 10: Teor mássico de correntes de saída de unidades de FCC por catalisador	32
Gráfico 11: Evolução temporal da pesquisa - artigos publicados anualmente Fonte: Elaboração própria a partir de Science Direct (2024).....	47
Gráfico 12: Evolução temporal da produção de PE e PP ao longo dos anos Fonte: AIMa’adeed (adaptado), 2016.....	48
Gráfico 13: Recorte do número de publicações coletadas entre 2014 e 2024 Fonte: Elaboração própria a partir de Science Direct (2024).....	49
Gráfico 14: Tipos de veículos de publicações entre 2019 e 2024	49
Gráfico 15: Revistas/periódicos em que os artigos foram publicados entre 2019 e 2024.....	50
Gráfico 16: Distribuição do número de artigos pelo fator de impacto das revistas em que foram publicadas.....	51
Gráfico 17: Assuntos abordados pelos artigos selecionados	52
Gráfico 18: Rendimento do craqueamento por β -zeólitas Fonte: Alhassan (adaptado), 2024	55
Gráfico 19: Rendimento do craqueamento catalítico de óleos coprocessados.....	56
Gráfico 20: Número de patentes depositadas por ano desde 1974.....	59
Gráfico 21: Número de patentes depositadas em cada país desde 2019	60
Gráfico 22: Número de depósitos de patentes solicitadas por cada país desde 2019.....	61
Gráfico 23: Distribuição dos pedidos de depósitos de patentes em função dos escritórios responsáveis	61
Gráfico 24: 15 maiores grupos depositantes de patentes de 2019 a 2024	62
Gráfico 25: Assuntos abordados pelas patentes selecionadas	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição molar dos constituintes do gás natural pós-tratamento Fonte: MATAR (adaptado), 2011	20
Tabela 2: Classificação Usual do Óleo Bruto em Função do °API Fonte: ANP (adaptado), 2022.....	22
Tabela 3: Exemplo de caracterização de correntes de saída de uma unidade de FCC Tradicional Fonte: LEPRINCE (adaptado), 1998.....	30
Tabela 4: Tecnologias de FCC desenvolvidas por diferentes companhias Fonte: Elaboração própria a partir de Silva (2022) e Phung (2021)	38
Tabela 5: Parâmetros Operacionais para cada tipo de Operação sob CPP Fonte: Hsu (adaptado), 2006	40
Tabela 6: Rendimentos sob cada modo operacional Fonte: Hsu (adaptado), 2006.....	40
Tabela 7: Parâmetros Operacionais de duas plantas pilotos de FCC e HS-FCC Fonte: Farshi (adaptado), 2011	44
Tabela 8: Parâmetros Operacionais de duas plantas pilotos de FCC e HS-FCC Fonte: Farshi (adaptado), 2011	45
Tabela 9: Resultados para combinações com "FCC" Fonte: Elaboração própria a partir de Science Direct (2024)	45
Tabela 10: Parâmetros operacionais do acoplamento Riser-Downer Fonte: Qing (adaptado), 2021	66
Tabela 11: Nome dos equipamentos presentes no sistema Dual Riser desenvolvido pela Sinopec Fonte: Jinlian (adaptado), 2024	67
Tabela 12: Descrição das correntes presentes no sistema Dual Riser desenvolvido pela Siopec Fonte: Jinlian (adaptado), 2024	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
GLP	Gás liquefeito de petróleo
CH ₄	Metano
GS	Gás de Síntese
CO	Monóxido de Carbono
H ₂	Gás Hidrogênio
GTL	<i>Gas to Liquids</i>
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
USY	Zeólita Y ultra estabilizada
Si	Silício
Al	Alumínio
MTO	Methanol to Olefins
DCC	<i>Deep Catalytic Cracking</i>
CPP	<i>Catalytic Pyrolysis Process</i>
HS-FCC	<i>High-Severity Fluid Catalytic Cracking</i>
IF	Fator de Impacto
α -Al ₂ O ₃	Alfa-alumina
KVO ₃	Metavanadato de potássio
BEA	β -zeólitas
N ₂	Gás Nitrogênio
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Intelectual
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
HDT	Hidrotratamento

Sumário

1. Introdução e Objetivos	14
1.1. Introdução	14
1.2. Objetivos	15
1.2.1. Geral	15
1.2.2. Específicos	15
2. Revisão da Literatura	16
2.1. Petróleo e Outras Matérias-Primas da Indústria Petroquímica	16
2.2. Caracterização do Petróleo Atual	21
2.3. FCC e FCC Petroquímico	25
2.4. Integração Refino-Petroquímica	33
3. Metodologia	34
3.1. Etapa pré-prospectiva	34
3.2. Etapa prospectiva	35
3.3. Etapa pós-prospectiva	35
4. Resultados e Discussão	38
4.1. Busca Orientada a Artigos	38
4.1.1. Etapa pré-prospectiva	38
4.1.2. Etapa prospectiva	45
4.1.3. Etapa pós-prospectiva	46
4.1.3.1. Análise Temporal	46
4.1.3.2. Tipos de publicações	49
4.1.3.3. Assuntos Abordados	51
4.2. Busca orientada a Patentes	58
4.2.1. Etapa prospectiva	58
4.2.2. Etapa pós-prospectiva	59
4.2.2.1. Análise Temporal	59
4.2.2.2. Principais Escritórios e Regiões Depositantes	59
4.2.2.3. Assuntos Abordados	63
4.2.2.4. Cenário Nacional de Patentes	68
5. Considerações Finais	70
6. Referências Bibliográficas	71

1. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Diversos são os produtos que fazem parte do cotidiano da sociedade contemporânea e que são oriundos da transformação do petróleo, como embalagens, produtos de limpeza e combustíveis. Partindo da perspectiva industrial, o petróleo é um recurso natural que consegue atender a várias necessidades do mercado, desde a produção de combustíveis até a síntese de intermediários da indústria petroquímica (MATAR, 2001).

O petróleo é uma mistura oleosa de compostos orgânicos originada de diversos fenômenos geológicos e da decomposição de matéria orgânica ao longo da crosta terrestre. Segundo Travers (2016), como esse óleo bruto é capaz de ser gerado nos mais diversos ambientes e a partir de variados tipos de agregados orgânicos, tais como animais e/ou vegetais, não existe uma composição fixa para essa substância e é possível obter uma ampla faixa de produtos em função dos processos de refino e conversão dentro da operação de uma planta industrial. Nesse sentido, os processos de craqueamento possuem um papel fundamental para a obtenção de moléculas de cadeia curta, como olefinas e naftas, que são insumos do parque industrial petroquímico.

De uma perspectiva histórica, o processo de craqueamento catalítico foi desenvolvido após a concepção do craqueamento térmico e se demonstra como uma forma mais efetiva de converter os cortes mais pesados do petróleo a produtos de cadeia curta. Segundo Leprince (1998), dentro da categoria de craqueamento catalítico, o *fluid catalytic cracking* (FCC) ganhou notoriedade por produzir uma gasolina de maior estabilidade e com maior octanagem, uma necessidade do século XX por conta da crescente demanda de combustíveis para transporte na época.

Segundo Sadeghbeigi (2000), uma das unidades mais importantes de uma planta de refino do petróleo é a de FCC, na qual ocorre a conversão de frações pesadas do petróleo em produtos mais leves, tais como a gasolina e o gás liquefeito de petróleo (GLP). Essa unidade de processamento tem a capacidade de trazer versatilidade às plantas de refino pela possibilidade de ser abastecida por correntes de alimentação dotadas de compostos de baixa demanda mercadológica, como gasóleos de vácuo, e aumentar o valor agregado da corrente de saída por conta do craqueamento das frações pesadas a compostos leves e de alto interesse comercial.

No entanto, de acordo com Silva (2022), as recentes evoluções das necessidades do mercado consumidor, aliadas à tendência de prospecção de óleos cada vez mais pesados,

trazem novos obstáculos para a indústria clássica de transformação e refino do petróleo. Tradicionalmente, os produtos mais visados dentro das projeções de mercado do início do século XXI eram os combustíveis de transporte, tais como a gasolina e o óleo diesel. Em contrapartida, fenômenos como o nascimento do mercado de veículos elétricos e a evolução do mercado de resinas e materiais plásticos instauraram uma segmentação crítica da indústria de refino-petroquímica.

Tendo em vista que uma melhor integração dos dois setores permite o crescimento de margens de lucro e da sinergia industrial, faz-se necessário o acompanhamento das inovações tecnológicas implementadas em unidades de FCC.

1.2. Objetivos

1.2.1. Geral

O presente estudo tem como objetivo geral estabelecer quais foram as inovações tecnológicas propostas para o FCC petroquímico nos últimos 6 anos.

1.2.2. Específicos

Os objetivos específicos do presente estudo são:

1. Mapear as tecnologias de FCC Petroquímico implementadas mundialmente no cenário atual;
2. Identificar matérias-primas, parâmetros e produtos obtidos em função dos processos aplicados;

2. Revisão da Literatura

2.1. Petróleo e Outras Matérias-Primas da Indústria Petroquímica

De acordo com Speight (2016), gás natural e petróleo são as matérias-primas mais utilizadas pelas indústrias de processos orgânicos e de energia no cenário atual por conta da disponibilidade natural dessas misturas. Historicamente, a fonte de energia mais comumente usada no século XIX, após a primeira revolução industrial, foi o carvão, tanto por conta do seu poder calorífico e as necessidades das primeiras máquinas a vapor, quanto pela disponibilidade de suas jazidas em território europeu (MATAR, 2001).

Por serem utilizados por mais de 90% dos processos de síntese industriais, atualmente, a indústria de óleo e gás desenvolveu e evoluiu, ao longo de décadas, métodos e equipamentos para o refino e o processamento desses recursos naturais (MATAR, 2001). No entanto, outras matérias-primas são estudadas e podem ser processadas para entrar na cadeia de suprimentos da indústria petroquímica: óleos pesados, areia betuminosa, óleo e gás de xisto, ceras, biomassas e rejeitos urbanos e industriais (SPEIGHT, 2019). Na seleção apresentada, há a divisão dos materiais tanto em recursos fósseis (os quais são resultados da decomposição de matéria orgânica aliada a efeitos geológicos de sedimentação e pressurização), quanto recursos renováveis que são gerados continuamente pelas inovações do setor agrícola (SPEIGHT, 2016).

O óleo bruto, que é conhecido como petróleo, é uma mistura líquida de hidrocarbonetos em estado seja gasoso ou líquido que pode ser encontrado em jazidas subterrâneas associadas a rochas sedimentares (MATAR, 2001). Tais jazidas podem ser encontradas em solo submarino ou na superfície continental. Independentemente da origem, convencionou-se que esse óleo é resultado de anos de sedimentação de restos animais e material vegetal sob efeitos de alta pressão, alta temperatura e decomposição pela ação de bactérias anaeróbicas (TRAVERS, 2016).

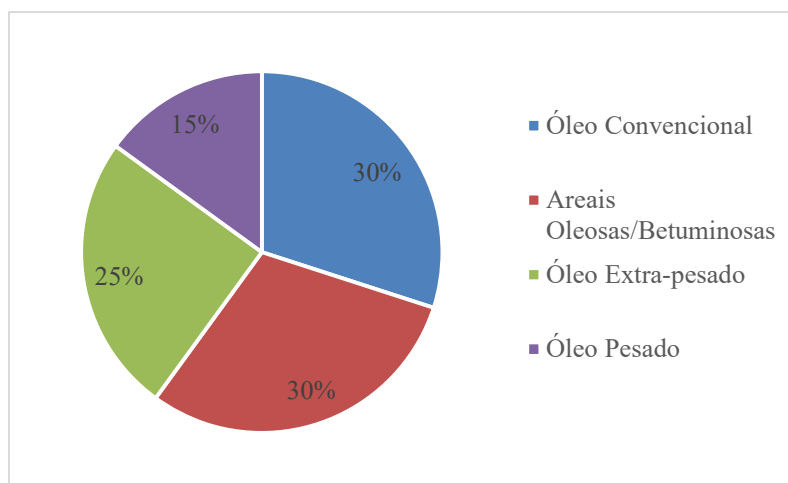
Várias são as fases de formação geológica do petróleo, mas, ao longo do tempo, a estrutura complexa de carboidratos, proteínas, lipídeos e fibras vegetais dos depósitos naturais são craqueadas a moléculas de menor massa molar. Assim, são formados, progressivamente, compostos carbonáceos mais simples e enriquecidos em heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre e íons metálicos. Ainda segundo Travers (2016), as jazidas são formadas pelo acúmulo de gotículas de óleo e gás em rochas porosas das bacias sedimentares, onde são formados os reservatórios.

Como o petróleo pode ser gerado a partir de uma infinidade de materiais orgânicos e em condições geológicas variadas, o petróleo obtido mundialmente não possui uma composição fixa e as substâncias presentes na mistura se encontram em proporções variadas (TRAVERS, 2016). De acordo com Matar (2001), o óleo bruto é constituído por proporções variadas de parafinas, naftênicos, compostos aromáticos, substâncias nitrogenadas, oxigenadas, sulfurosas, sais inorgânicos e compostos organometálicos.

Em função da concentração das espécies presentes, os óleos apresentam propriedades físico-químicas diferenciadas, como diferentes densidades, salinidades e teor de cinzas (MATAR. 2001). Nessa perspectiva, alguns óleos são mais valorizados que outros por conta da facilidade de processamento, manuseio e até mesmo facilidade de recuperação das frações constituintes. O Gráfico 1 descreve a distribuição do petróleo produzido mundialmente em função dos tipos de óleos existentes e mais comumente utilizados em 2016. De acordo com Jafarinejad (2017), a maior parte do óleo convencional obtido anualmente é produzida no Oriente Médio, enquanto as produções de óleos pesados e areias betuminosas se concentram no Canadá.

Segundo Travers (2016), como cada jazida produz um óleo diferente, existe um total de 400 tipos de óleos catalogados no mercado, cada um com sua especificidade para recuperação, processamento e preço de revenda.

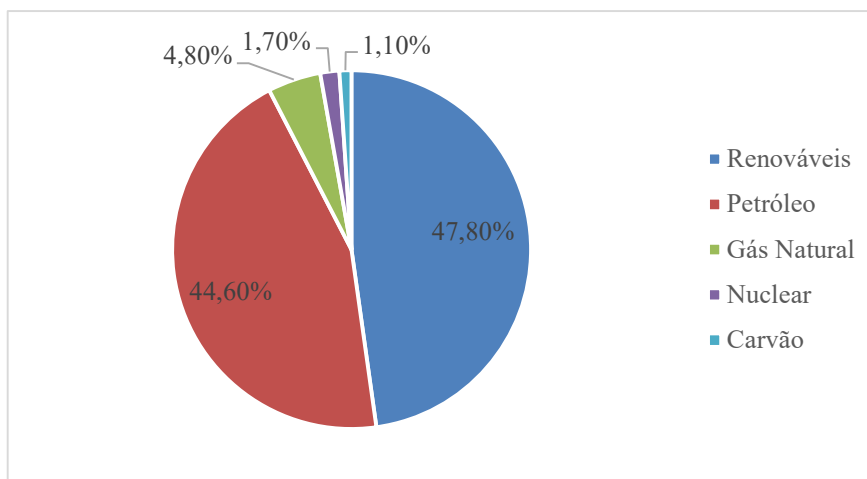
Gráfico 1: Distribuição Mundial dos Tipos de Óleo



Fonte: SLB (adaptado), 2016

Ainda segundo Travers (2016), o cenário energético em 2006 apontava que o petróleo cobria 34,5% de toda a necessidade energética mundial. De acordo com o balanço energético histórico mundial disponibilizado pela Agência Internacional de Energia (IEA), o Brasil seguia uma tendência parecida em 2006, de modo que 44,6% da produção de energia era oriunda do petróleo, como pode ser visto no Gráfico 2.

Gráfico 2: Perfil da produção energética brasileira em 2006

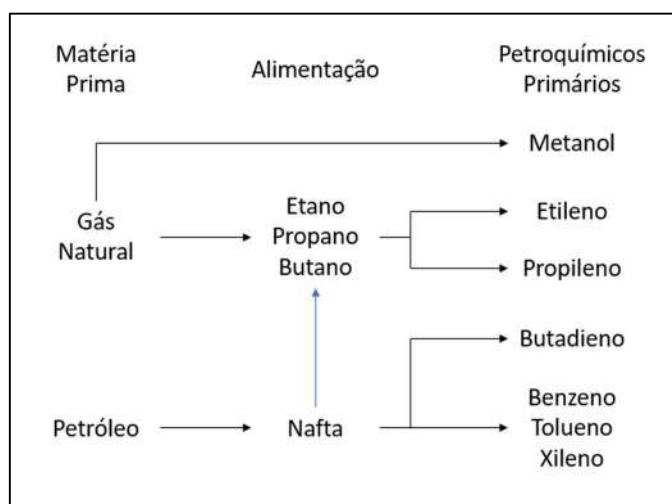


Fonte: IEA (adaptado), 2023

Mesmo que o uso do petróleo apenas como fonte energética tenha sido trazido à tona, essa matéria-prima tem toda uma indústria baseada nos seus componentes. Isso porque o refino e o processamento do petróleo dão origem a intermediários da indústria petroquímica, óleos combustíveis, solventes, asfalto e reagentes básicos para a indústria química (JAFARINEJAD, 2017).

Em uma perspectiva macro, a partir do petróleo é possível obter uma série de precursores de outros insumos, como polímeros, fármacos, inseticidas, pigmentos etc. Em conjunto com o gás natural, a Figura 1 abaixo aponta os produtos petroquímicos primários obtidos a partir da indústria de refino:

Figura 1: Produção de Precursores da Indústria de Processos Químicos



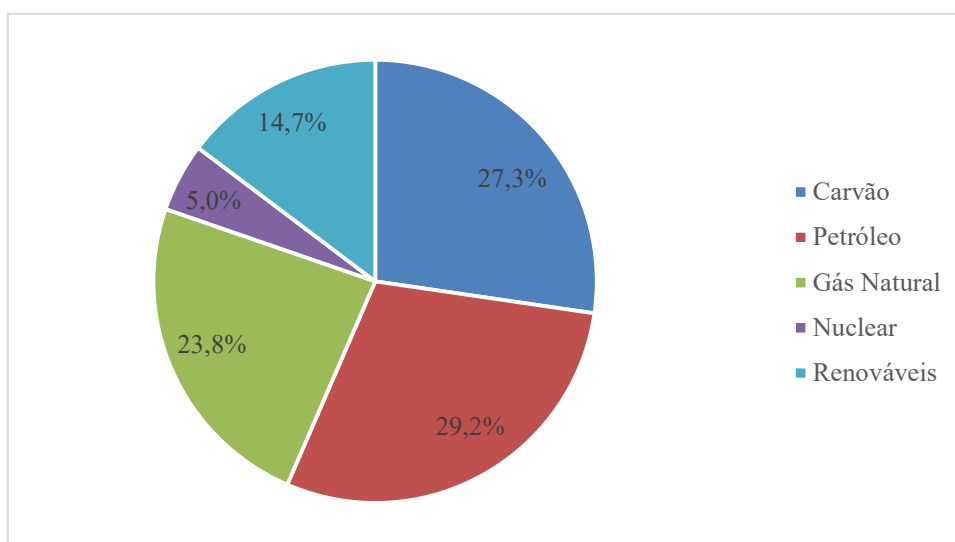
Fonte: Speight (adaptado), 2020

No entanto, os produtos obtidos na indústria de refino dependem do objetivo de produção definido pela instalação. Em função do tipo de corrente final desejada pela planta, diferentes tipos de unidades de tratamento serão instalados e os parâmetros operacionais serão

alterados para otimizar a geração da gama de produtos almejada. Segundo Speight (2019), ainda é importante salientar que o foco das plantas de refino e as tecnologias implementadas serão influenciados por forças econômicas, geopolíticas e ambientais. Dessa forma, os produtos almejados na verdade são uma resposta à demanda mercadológica de combustíveis e de petroquímicos leves, às características do óleo usado para a alimentação da planta e à legislação vigente frente aos impactos ambientais da indústria de óleo e gás.

A partir das matérias-primas disponíveis para a produção de energia e para a indústria petroquímica, ainda é imperativo trazer um painel do uso do gás natural na perspectiva contemporânea. Isso porque essa fonte de hidrocarbonetos, além de estar presente na matriz energética mundial e representar quase 24% de toda a produção mundial de energia, como mostra o Gráfico 3, também possui grande disponibilidade em jazidas naturais e é de fácil processamento para a indústria de refino e petroquímica (SPEIGHT, 2019).

Gráfico 3: Perfil da produção energética mundial em 2021



Fonte: IEA (adaptado), 2023

O gás natural, em contrapartida à complexidade do petróleo, é uma fonte de carbono composta majoritariamente por hidrocarbonetos leves. Em função da jazida de onde ele é produzido, a composição do gás natural pode variar e apresentar maiores ou menores concentrações de gases mais pesados e/ou contaminantes, mas o componente majoritário comum a todos os reservatórios é o metano (CH_4) (MATAR, 2001).

Segundo Kimmerlin (2010), o gás natural pode ser encontrado em bacias sedimentares de forma associada a reservatórios de petróleo, estando esse gás parcialmente dissolvido ou não no petróleo, ou apenas em jazidas exclusivas do gás. Independente da origem, a geração do gás natural é resultado do mesmo fenômeno de decomposição biológica e pressurização de matéria orgânica para a geração dos reservatórios de óleo. A diferenciação entre os dois

produtos é dada pelo arraste da matéria orgânica degradada em direção a camadas rochosas mais profundas pelo efeito da pressão, onde maiores temperaturas são atingidas e o óleo preliminar sofre uma pirólise mais intensa em direção à geração de produtos gasosos (KIMMERLIN, 2010).

Da mesma forma que o petróleo, o gás natural, após tratamento e processamento, pode ser usado como combustível, ao ser queimado, ou como matéria-prima para a indústria química. Por conta da sua composição majoritária de gases leves, como pode ser visto na Tabela 1, o gás natural possui uma grande versatilidade no meio industrial.

Por conta do seu poder calorífico semelhante ao gás metano puro e da baixíssima concentração de gases de nitrogênio e enxofre, o gás natural processado é visto como uma alternativa de menor impacto ambiental e econômico ao uso de combustíveis fósseis tradicionais nas plantas industriais para geração de energia (KIMMERLIN, 2010). A composição majoritária de metano permite que a cogeração de óxidos de nitrogênio e de enxofre seja minimizada, o que diminui os gastos de planejamento de plantas industriais para mitigação da emissão de poluentes.

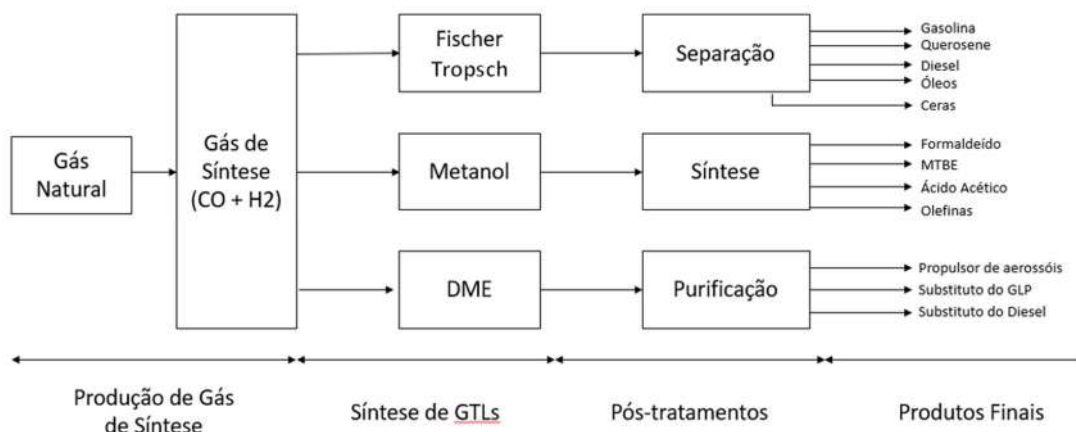
Tabela 1: Distribuição molar dos constituintes do gás natural pós-tratamento

Fonte: MATAR (adaptado), 2011

Espécie	Gás Natural Processado (% molar)
N ₂	0,62
CO ₂	3,50
H ₂ S	-
C ₁	94,85
C ₂	0,99
C ₃	0,00
C ₄	0,00
C ₅	0,00
C ₆₊	0,01

Além disso, como supracitado para a produção de intermediários petroquímicos, a indústria química consegue aproveitar o gás natural como matéria-prima para a produção de combustíveis, reagentes e precursores de inúmeros produtos, como mostra a Figura 2.

Figura 2: Esquema de Produção de Químicos a partir do Gás Natural



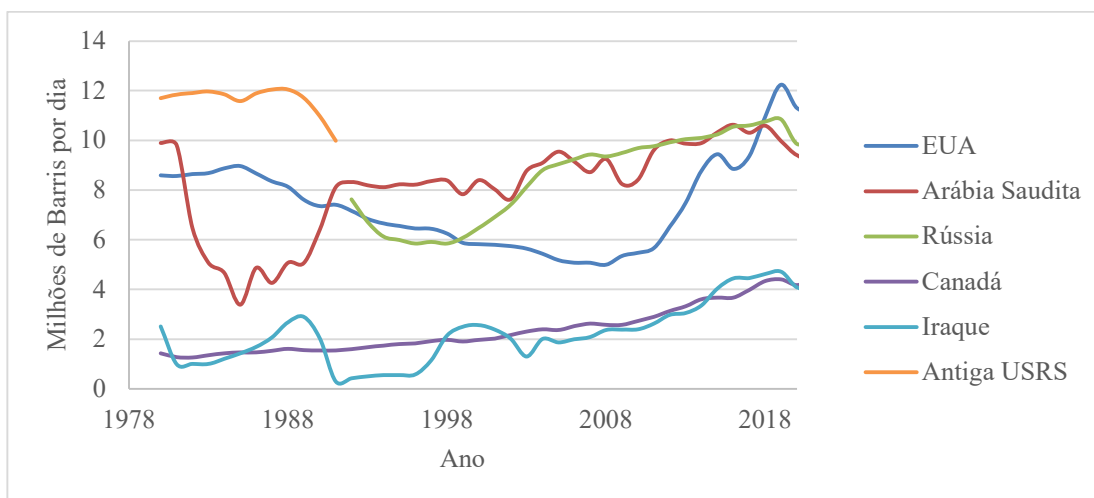
Fonte: KIMMERLIN (adaptado), 2010

Como indicado pela Figura 2, a versatilidade do gás natural é proveniente da facilidade em gerar o Gás de Síntese (GS), uma mistura de monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio (H₂), cuja conversão pelo processo Fischer-Tropsch possibilita uma gama diversa de líquidos em filiais petroquímicas conhecidas como *Gas to Liquids* (GTL).

2.2. Caracterização do Petróleo Atual

A nível global, os maiores produtores de petróleo no mundo se concentram no hemisfério norte. Segundo dados obtidos pela Administração de Informações de Energia dos Estados Unidos (US EIA) em seu relatório de 2023, a extração de óleo bruto nesses países em 2020 chegou a 40 milhões de barris de petróleo por dia, conforme pode ser visto no Gráfico 4, contra a produção mundial de 94,8 milhões de barris por dia segundo a Agência Internacional de Energia em seu relatório de novembro de 2023 para a mesma época.

Gráfico 4: Produção de Petróleo – 5 maiores produtores mundiais (Milhões de Barris por dia)



Fonte: US EIA (adaptado), 2023

No entanto, como já supracitado por TRAVERS (2016), as jazidas distribuídas pelo planeta possuem um conteúdo de óleo dependente do tipo de biomassa sedimentada e da

progressão da sua degradação ao longo dos períodos de gênese. Dessa forma, os óleos extraídos da superfície terrestre terão composições diversas e com concentrações variadas de alcanos, naftas, resinas e asfaltenos.

Com isso, diferentes tipos de óleo são obtidos e diferentes propriedades podem ser fornecidas (MATAR, 2001): densidade e viscosidade, concentração de contaminantes sulfurosos, nitrogenados e metálicos, teor de sal etc. Os óleos são classificados segundo uma unidade de qualidade chamada °API, que relaciona a massa específica do óleo (ρ) a 60° F (15,6 °C) com uma escala linear:

$$^{\circ}API = \frac{141,15}{\rho} - 131,5 \quad (1)$$

Dessa forma, os óleos brutos são segmentados em função do valor de °API obtido. Quanto maior a densidade do óleo, menor o °API e, consequentemente, mais pesado é o óleo produzido. Esse tipo de segmentação pode ser observado na Tabela 2.

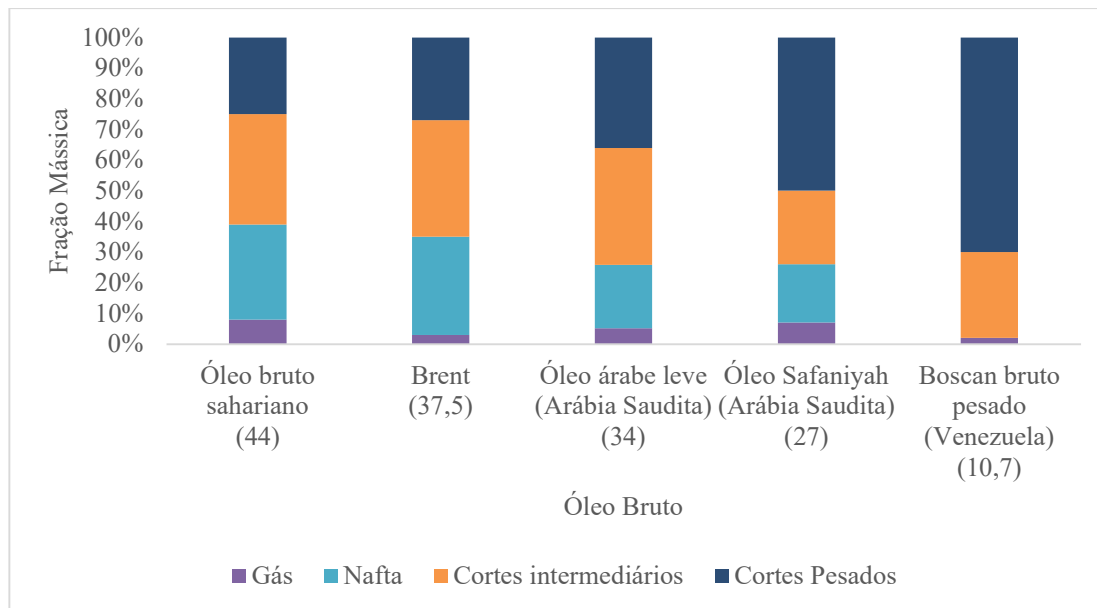
Tabela 2: Classificação Usual do Óleo Bruto em Função do °API

Fonte: ANP (adaptado), 2022

Tipo de Óleo	°API
Leve	≥ 31
Mediano	$[22,31[$
Pesado	$[10,22[$
Extra pesado	<10

Ainda em relação à densidade dos diferentes tipos de petróleo, cada produto obtido do óleo bruto é relacionado a uma fração obtida após a destilação dessa mistura complexa (TRAVERS, 2016). Assim, a densidade do óleo bruto é intrínseca à densidade das substâncias que o compõem, tanto que o rendimento de cada fração será íntimo às características desse óleo bruto, como pode ser visto no Gráfico 5, em que óleos mais densos apresentam maior presença de frações pesadas:

Gráfico 5: Distribuição de diferentes tipos de óleos brutos pelas suas frações



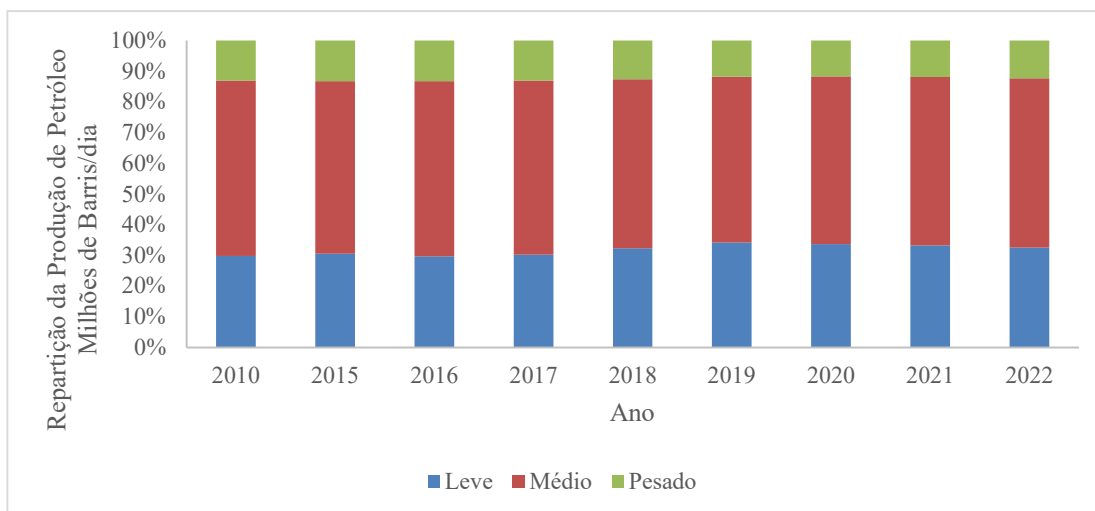
Fonte: TRAVERS (adaptado), 2016

Em relação ao nível industrial, o manuseio de óleos mais pesados se mostra um desafio tanto por conta das demandas do mercado por frações leves (TRAVERS, 2016), por conta do desenvolvimento inicial de unidades de processamento voltadas para óleos mais leves, quanto pela maior disponibilidade de óleos progressivamente mais pesados como matéria-prima (SPEIGHT, 2019).

Historicamente, o refino do petróleo tinha como objetivo a recuperação e o processamento de frações para a obtenção de querosene para iluminação pública e gasolina para fins energéticos. Com a evolução da indústria, as tecnologias evoluíram progressivamente com o objetivo de uma recuperação cada vez maior de frações leves para o uso em motores e automóveis. Nesse caso, segundo Leprince (1998), o dinamismo da indústria petroleira foi exigido para que tecnologias de reaproveitamento fossem desenvolvidas. Dessa forma, as correntes de gasóleos e resíduos de destilação acumuladas puderam ser convertidas a frações desejadas pelo mercado, uma vez que, inicialmente, frações mais pesadas não teriam aplicações tão nobres.

Ainda partindo do supracitado dinamismo exigido pelo mercado, as próprias jazidas trazem à tona esse obstáculo. Segundo o relatório anual de revisão energética mundial de 2023 fornecido pela ENI, dos 80 milhões de barris produzidos por dia em 2022, apenas 32% desse volume era constituído por óleos leves, enquanto óleos médios e pesados formavam 68% dessa distribuição, como pode ser visto no Gráfico 6.

Gráfico 6: Distribuição da produção mundial de petróleo em função do °API



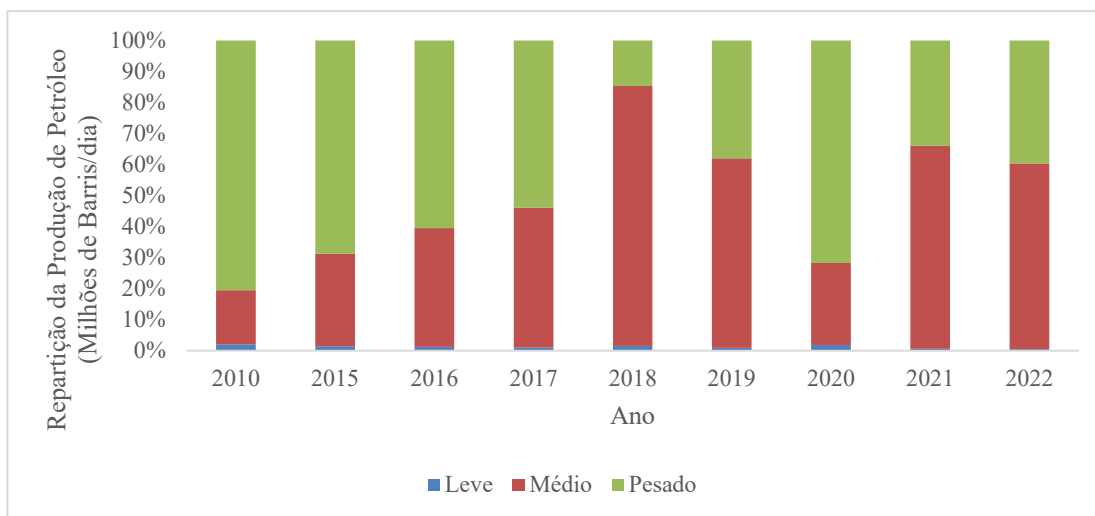
Fonte: ENI (adaptado), 2023

Em função de tal distribuição, as unidades produtoras de petróleo precisam elaborar seus projetos com base em todas as características do óleo e os possíveis entraves de se processar um óleo mais viscoso e mais impuro em suas plantas. Com a projeção de produção de óleos cada vez mais pesados, segundo o relatório da ENI (2023), soluções para se recuperar tais frações mais leves serão necessárias para diminuir a complexidade das plantas atuais.

Aliado às características do projeto, o preço do barril de petróleo obtido também se mostra flutuante em função da complexidade das plantas e da extração dos óleos da jazida. Fatores de oferta e demanda e efeitos geopolíticos também se mostram fundamentais para a construção do preço do barril de petróleo, mas tais características não serão tratadas nesse trabalho.

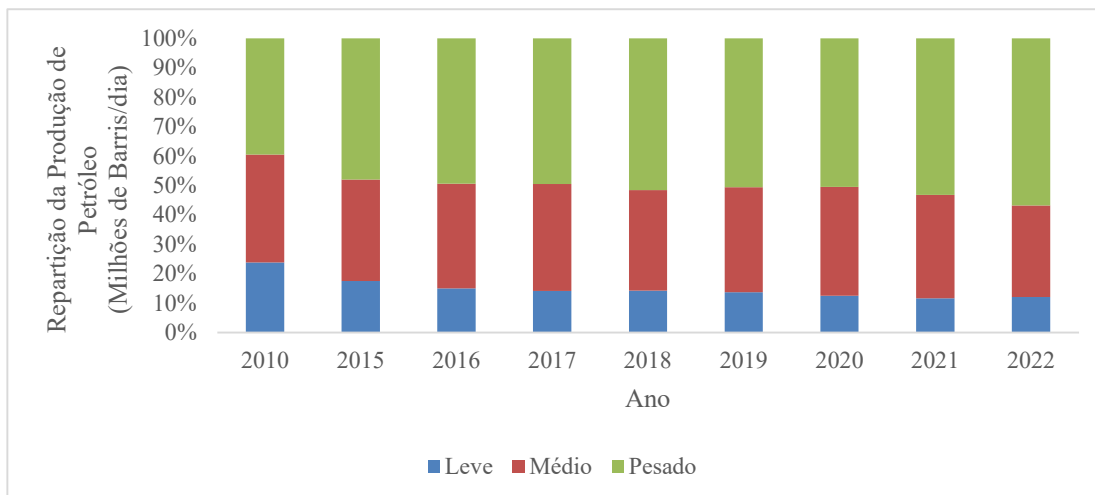
Assim, em países como Brasil e Canadá, onde há um forte suprimento de óleos pesados e areias betuminosas, estabeleceu-se o processamento desses materiais já considerando essa particularidade. Como pode ser visto nos Gráficos 7 e 8, a distribuição de óleos médios e pesados é majoritária frente a mínima produção de óleos leves.

Gráfico 7: Repartição da Produção Brasileira de Petróleo por °API



Fonte: ENI (adaptado), 2023

Gráfico 8: Repartição da Produção Canadense de Petróleo por °API



Fonte: ENI (adaptado), 2023

2.3. FCC e FCC Petroquímico

Segundo Leprince (1998), no final do século XIX e ao longo de todo o século XX, surgiu o questionamento do que poderia ser feito com as frações restantes do óleo, após a obtenção de querosene e gasolina por meio da destilação. Esse questionamento foi a base para o desenvolvimento dos processos atuais de obtenção e aproveitamento de frações pesadas, pois houve a transição das abordagens de separação das frações do óleo para o desenvolvimento de métodos de separação e rearranjo das substâncias obtidas.

Inicialmente com o emprego de técnicas de craqueamento térmico, a indústria do refino passou por uma reformulação ao se deparar com a possibilidade de usar a catálise heterogênea para o craqueamento do petróleo e a própria reforma catalítica. Ainda de acordo com Leprince (1998), com o desenvolvimento da catálise industrial, as primeiras unidades de

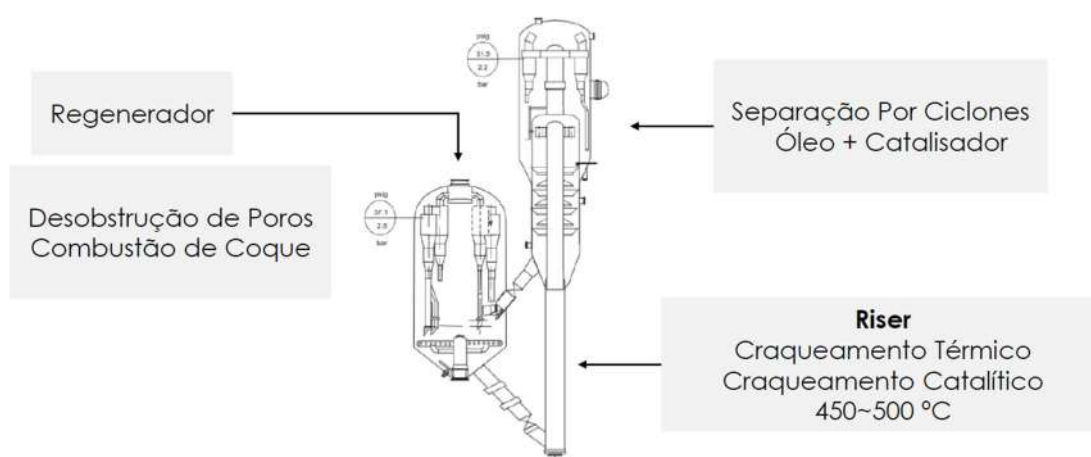
craqueamento catalítico foram inauguradas no início do século XX e a própria indústria petroquímica teve seu nascimento.

Como supracitado, as técnicas de craqueamento catalítico são baseadas na obtenção de produtos sintéticos do petróleo (SPEIGHT, 2017). Ainda de acordo com Speight (2017), durante o processo, as frações mais pesadas da destilação atmosférica e a vácuo, como gasóleos e resíduos, são submetidas a temperaturas, pressões e concentrações de catalisador que permitam a evolução das cadeias longas de hidrocarbonetos a gases, naftas e gasóleos de baixa massa molar. Um dos produtos mais almejados é a gasolina sintética, cujo nível de octanagem é superior ao da gasolina obtida naturalmente pela destilação do óleo bruto.

No contexto atual de crescimento do mercado de óleos médios e pesados, o craqueamento catalítico se encontra em destaque para o processamento e reaproveitamento desse tipo de recurso fóssil. Em particular, o FCC se tornou uma das opções de maior eficiência e uma das mais escolhidas pelos grupos de indústria de refino. (LEPRINCE, 1998).

A unidade de FCC tem como principal tecnologia o equipamento chamado *Riser*, cuja configuração típica é demonstrada na Figura 3. Segundo Leprince (1998), ele é composto por dois compartimentos principais, o reator (à direita) e o regenerador (à esquerda). O craqueamento do óleo ocorre no reator, enquanto o catalisador forma um leito fluidizado na base do *Riser* e recircula pelo equipamento para ser reativado no regenerador.

Figura 3: Corte Lateral de uma configuração típica de *Riser* e regenerador

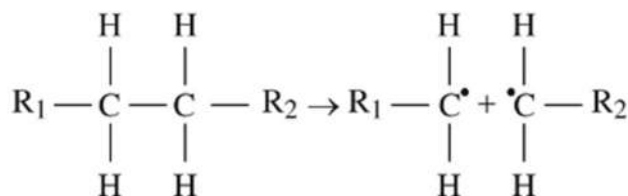


Fonte: Leprince, 1998

Na entrada deste equipamento, o óleo pré-aquecido é atomizado e entra em contato com o catalisador sólido em altas temperaturas. A partir da troca de calor, o óleo é facilmente vaporizado e consegue se difundir pelos poros do catalisador. De acordo com Sadeghbeigi (2000), esse contato do catalisador aquecido com o óleo, além de permitir a vaporização do líquido, ainda permite que o meio reacional atinja a temperatura adequada para as reações

endotérmicas de craqueamento e que reações iniciais de craqueamento térmico ocorram. Ao expor o óleo aquecido a temperaturas acima de 425 °C, quantidade suficiente de energia é fornecida às estruturas de hidrocarbonetos para que cisões homolíticas ocorram e haja a formação de radicais livres, como representado na Figura 4.

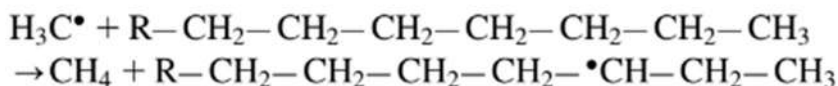
Figura 4: Formação de Radicais Livres por Craqueamento Térmico



Fonte: Sadeghbeigi, 2000

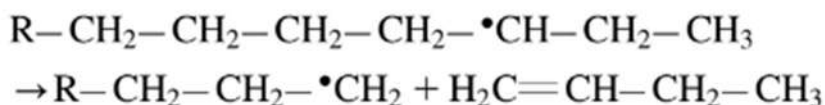
Os radicais gerados podem ser submetidos no meio reacional a cisões alfa e beta, as quais geram, respectivamente, radicais metila e olefinas. Segundo Sadeghbeigi (2000), cisões-alfa ocorrem em baixa extensão, mas permitem a obtenção de grupos metila que serão responsáveis pela extração de prótons de longas cadeias carbônicas, como pode ser visto na Figura 5. Os radicais formados por essa abstração serão responsáveis pela geração de olefinas por novas reações de cisão-beta, que são o rompimento de ligações C-C dois carbonos adjacentes ao carbono com elétron não-pareado, representadas pela Figura 6.

Figura 5: Exemplo de abstração de próton por radical metila



Fonte: Sadeghbeigi, 2000

Figura 6 Exemplo de Cisão-β



Fonte: Sadeghbeigi, 2000

O nome do equipamento ser *Riser* vem do fato de que a vaporização e expansão do petróleo gaseificado proporcionam a elevação da mistura pela canalização. Dessa forma, ao chegar ao topo do equipamento, catalisador e gás craqueado podem ser separados por ciclones para evitar processos de recraqueamento no meio reacional (SADEGHBEIGI, 2000).

Segundo Speight (2017), em função da qualidade da corrente de alimentação, o craqueamento pode gerar mais ou menos coque, um dos subprodutos que obstruem os poros do catalisador e diminuem sua atividade catalítica. O catalisador separado no topo do *Riser* é direcionado ao regenerador, onde ele é exposto a um ambiente altamente oxidativo para

permitir a combustão desse coque de petróleo e a geração de energia térmica. O catalisador, em altas temperaturas após a combustão do coque, pode ser reintroduzido ao leito fluidizado, o que permite sua reciclagem e a autonomia energética do FCC (LEPRINCE, 1998).

De acordo com Sadeghbeigi (2000), mesmo que esse subproduto seja danoso ao craqueamento catalítico, a combustão do coque depositado na superfície do catalisador fornece até 90% do calor necessário para a operação de unidades de FCC. Isso permite que a operação da unidade de FCC tenha pouca dependência de fontes externas de energia.

De uma perspectiva reacional, Leprince (1998) aborda que o craqueamento catalítico das cadeias longas de hidrocarbonetos ocorre principalmente a partir de reações heterolíticas e a formação de carbocátions. Enquanto o craqueamento térmico tem como sua base a formação de radicais livre e a sucessão de reações não seletivas até a formação de produtos de baixíssima massa molar, como metano e coque, a presença de catalisadores com sítios ácidos conduz o meio reacional a cisões mais brandas para a formação de cadeias mais longas e olefinas (SPEIGHT, 2017).

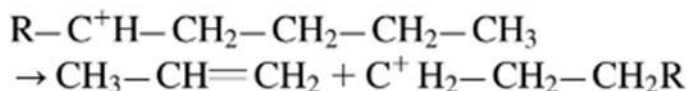
Segundo Sadeghbeigi (2000), o craqueamento catalítico pode ser categorizado entre um craqueamento primário do gásóleo e, em um segundo momento, o rearranjo das moléculas obtidas. Tal craqueamento é fruto da ação dos sítios ácidos que, segundo a teoria ácido-base de Lewis, são receptores de par de elétrons.

Com a exposição do óleo vaporizado ao catalisador, os sítios ácidos permitem principalmente que grupos H^- sejam removidos das cadeias para a formação de carbocátions. A química do FCC é baseada na estabilidade dos carbocátions e nas reações às quais eles podem ser submetidos em função das características do catalisador envolvido, como força de sítios ácidos, porosidade, superfície ativa e efeitos de poro (SPEIGHT, 2017).

De acordo com Leprince (1998), os carbocátions são majoritariamente submetidos a reações de isomerização, cisão- β , transferência de hidrogênio e condensações.

- i. Reações de isomerização consistem em rearranjos moleculares para a obtenção de carbocátions de maior estabilidade. Isto significa que, segundo Sadeghbeigi (2000), durante a formação de carbocátions pela ação dos sítios ácidos do catalisador, carbocátions de estrutura primária ou secundária tendem a se rearranjar para a formação de carbocátions terciários e hidrocarbonetos de cadeia ramificada.
- ii. Cisões- β , geralmente, produzem olefinas e novos carbocátions como produto. O mecanismo reacional envolve a ruptura de ligações C-C na posição beta ao carbono carregado positivamente, como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7: Exemplo de Cisão-Beta com a Formação de Propileno



Fonte: SADEGHBEIGI, 2000

Dessa forma, novos carbocátions com menores massas molares são progressivamente gerados até que estruturas de cadeia muito curta sejam produzidas (tais como C₂ e C₃). Segundo Leprince (1998), a produção de cadeias muito curtas não é favorecida por conta da baixa estabilidade termodinâmica de carbocátions desse tamanho (normalmente primários). Assim, essa reação tem um papel fundamental na produção de cadeias médias (C₄ e C₅) para unidades de FCC.

- iii. Reações de transferência de hidrogênio envolvem a incorporação de grupos H⁻ por cadeias insaturadas. O catalisador, nesse caso, emprega como mecanismo a transferência de grupos H⁻ entre moléculas que estejam adsorvidas em sítios ativos vizinhos (SADEGHBEIGI, 2000).
- iv. Condensações são observadas principalmente quando o craqueamento catalítico gera como produto algumas frações pesadas de compostos aromáticos, que se aglutinam para formar o coque que é observado na superfície do catalisador gasto (LEPRINCE, 1998).

De acordo com o conjunto de reações presentes em unidades de FCC, o rendimento de cada unidade depende de variáveis como a qualidade do óleo de alimentação, tipo de catalisador empregado, da configuração da unidade e da parametrização dos equipamentos.

Unidades de FCC podem gerar correntes de especificações variadas em função também dos objetivos econômicos da planta, de modo que a Tabela 3 apresenta as correntes de saída obtidas de uma planta tradicional de FCC visando a produção de cadeias no *pool* da gasolina a partir de uma corrente de gasóleo de densidade relativa igual a 0,937. O termo *pool* é utilizado para agrupar compostos que tenham propriedades semelhantes durante a sua obtenção no parque de refino.

Como apresentado na Tabela 3, o FCC tradicional obtém frações do *pool* da gasolina sintética com maior rendimento. No entanto, durante o mecanismo de catálise empregado, as reações de cisão-β também geram as olefinas C₂, C₃ e C₄ em menor proporção. Tal capacidade de produzir olefinas recebe especial atenção, já que o setor petroquímico vem criando desde os anos 2010 uma demanda crescente por etileno e propileno para a produção de polímeros como polietileno (PE) e polipropileno (PP) (KNIGHT, 2011).

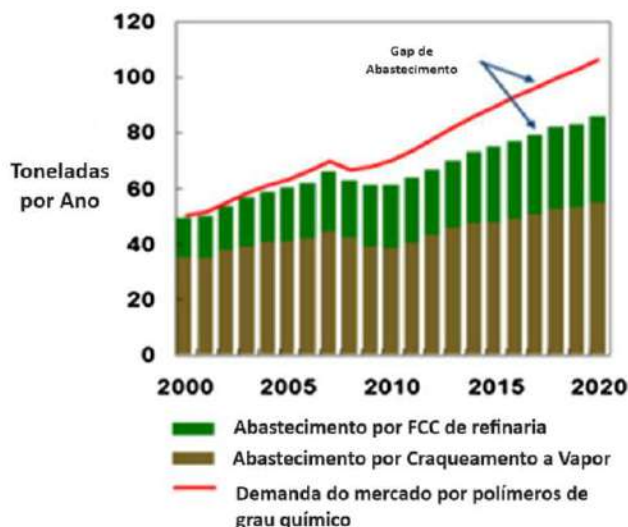
Nesse sentido, Akah (2015) afirma que o abastecimento atual de olefinas é feito por unidades de craqueamento a vapor, tendo etileno e propileno como produtos principais. No entanto, as unidades existentes de craqueamento a vapor não são suficientes e nem energeticamente viáveis para suprir o crescimento do mercado. No Gráfico 9, representa-se a discrepância entre as previsões de demanda de propileno para a produção de polímeros e a previsão de abastecimento segmentada por tecnologia na perspectiva de 2015.

Tabela 3: Exemplo de caracterização de correntes de saída de uma unidade de FCC Tradicional

Fonte: LEPRINCE (adaptado), 1998

Corrente de Saída	Fração Mássica
H ₂ S	0,80%
H ₂	0,23%
CH ₄	1,04%
Etano/Etileno	2,86%
Propano	1,30%
Propeno	3,60%
n-Butano	0,60%
i-Butano	1,20%
i-Buteno	1,70%
n-Butenos	4,00%
Gasolina Leve (C ₅ -160 °C)	32,20%
Gasolina Pesada (160—221 °C)	10,20%
<i>Light Cycle Oil</i> (221-350 °C)	18,00%
HCO + borra (350 °C+)	17,40%
Coque	4,87%

Gráfico 9: Previsões de Demanda e Abastecimento de Propileno na perspectiva de 2015



Fonte: AKAH (adaptado), 2015

A discussão proposta por Knight (2011) é baseada na possibilidade de alternar os modos de operação do FCC entre aqueles destinados à produção de combustíveis para transporte e aqueles destinados à produção de olefinas leves, o chamado FCC Petroquímico. Segundo Knight (2011), a capacidade de unidades de FCC gerarem olefinas leves provém dos parâmetros operacionais da unidade e da severidade do processo para permitir uma maior extensão do craqueamento catalítico.

Segundo Sukanuma (2020), há duas formas não excludentes de se otimizar a produção de olefinas: o aumento da severidade da operação e a modificação dos catalisadores empregados.

Ao intensificar parâmetros tais como a temperatura do meio reacional, o tempo de contato com o catalisador, a razão catalisador-óleo e até mesmo alterar as características do óleo de alimentação e a tecnologia de *Riser* usada, é possível obter maiores rendimentos para a produção de etileno e propileno. Segundo Knight (2011), essas alterações podem resultar na obtenção de correntes de saída com teor de até 20% em massa de olefinas, em detrimento da qualidade do combustível obtido.

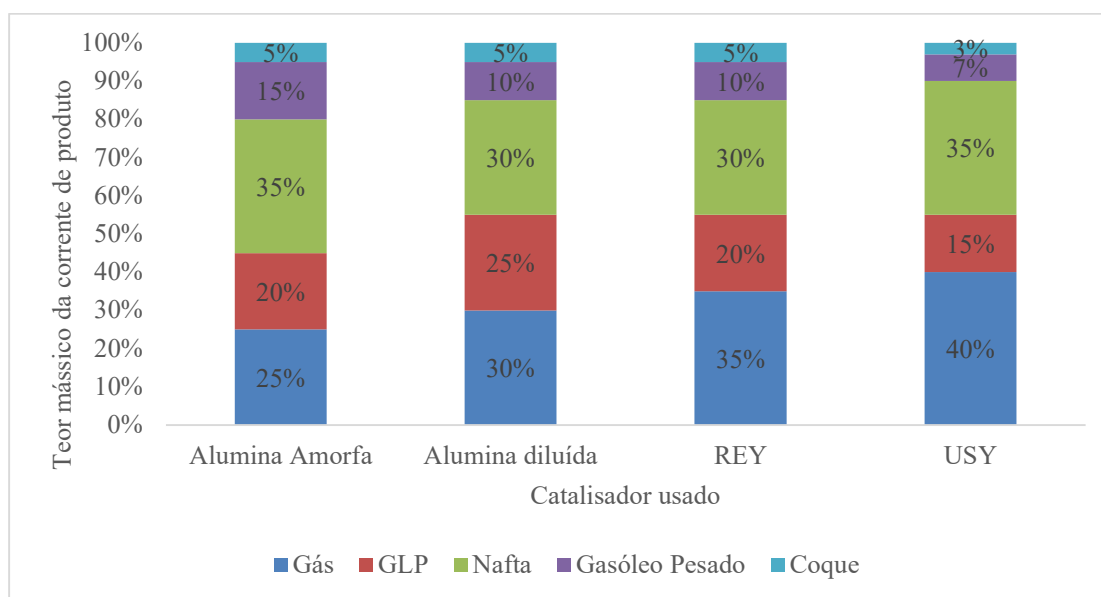
A alteração do *design* do catalisador envolve o uso de aditivos e de modificações estruturais dos sólidos utilizados. Independentemente do fim dado ao produto da indústria, Leprince (1998) afirma que o catalisador de uma unidade de FCC é geralmente uma zeólita dispersa em uma matriz de suporte, tal qual sílica ou alumina. Dessa forma, zeólitas como a zeólita Y ultra estabilizada (USY) são empregadas hoje em dia em unidades tradicionais de FCC com o objetivo de obter gasolina de alta octanagem, enquanto propileno e etileno se mantêm como subprodutos da unidade (AKAH, 2015).

De acordo com Speight (2017) e Akah (2015), o *design* de catalisadores para uma unidade de FCC deve antecipar cenários padrões e levar em conta necessidades clássicas da operação:

- i. Resistência a choques térmicos e atrito;
- ii. Elevado diâmetro de poro;
- iii. Alta atividade catalítica;
- iv. Baixa suscetibilidade a venenos como CO e outras impurezas metálicas;
- v. Baixa formação de coque de petróleo.

Como supracitado, a zeólita USY foi implementada de forma perene no mercado por conta da sua capacidade de gerar maiores correntes de gasolina em comparação com os catalisadores utilizados historicamente no início do século XX. O Gráfico 10 reflete numericamente tal constatação.

Gráfico 10: Gráfico 10: Teor mássico de correntes de saída de unidades de FCC por catalisador



Fonte: SUGANUMA (adaptado), 2020

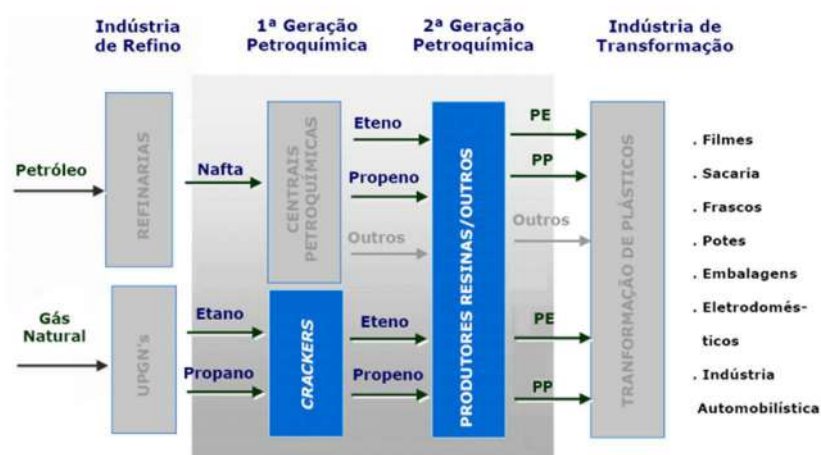
Diante das demandas do mercado de olefinas leves e até mesmo às especificações das gasolinas sintéticas, novas estruturas sólidas foram desenvolvidas para serem incorporados às matrizes catalíticas utilizadas em unidades de FCC. Dentre eles, Akah (2015) menciona que a zeólita ZSM-5 vem sendo progressivamente implementada como aditivo de novos catalisadores por permitir a obtenção de maiores concentrações de propeno. É discutido que efeitos como o tamanho das partículas de ZSM-5 e da alta razão de concentração entre silício (Si) e alumínio (Al) na superfície desse catalisador aumentam a seletividade de craqueamento para cadeias longas de hidrocarbonetos e reduzem a incidência das reações de transferência de hidrogênio.

2.4. Integração Refino-Petroquímica

Como mencionado anteriormente e discutido por Seidl (2012), a indústria de óleo e gás enfrenta, desde o início dos anos 2000, uma segmentação frente às demandas do mercado. Como os produtos do petróleo podem ser direcionados tanto para uso combustível, quanto para a cadeia petroquímica, é imperativo que o próprio parque industrial seja revisto para uma maior conexão entre fornecimento e demanda.

O encadeamento de processos entre refino e petroquímica é apresentado na Figura 8, a partir da conexão inerente desses dois setores industriais entre matérias-primas e produtos.

Figura 8: Encadeamento de Atividades de Refino e Petroquímica



Fonte: SEIDL, 2012

Como pode ser visto, a indústria de refino permite a obtenção de nafta. Ao mesmo tempo em que ela faz parte do *pool* da gasolina, ela também é a matéria-prima principal da indústria petroquímica de 1ª geração. Dependendo da perspectiva, é possível observar uma concorrência inerente entre indústria e mercado ou uma oportunidade de agregar valor ao parque industrial.

Nesse sentido, instala-se a discussão acerca da flexibilidade das tecnologias implementadas nas indústrias de forma que o mercado petroquímico seja atendido, mas não em detrimento do mercado de energia. Uma vez que “A flexibilidade da refinaria, em linhas gerais, baseia-se na mudança de severidade dos processos existentes para modificar o perfil de rendimentos obtidos ou permitir o processamento de determinada carga” (SEIDL, 2012).

A integração tem resultados diferentes em função da etapa de consolidação da unidade e das tecnologias empregadas. Isso porque plantas ainda em fase de projeto sempre terão maior área de manobra para implementar fluxos integrados e estabelecer metas tangíveis. Assim, parques com maior integração possuem capacidade para obter maiores margens de

lucro por compartilhamento de recursos e reaproveitamento de subprodutos de baixo valor agregado (MAGALHÃES, 2009).

Haja vista a possibilidade de submissão de frações pesadas ao processo de craqueamento catalítico, as unidades de FCC são uma alternativa viável para a integração da indústria do refino e da petroquímica. Assim, o desenvolvimento de processos que almejem a produção de correntes ricas em olefinas permite a integração vertical dos fluxos industriais. Tal sinergia industrial minimiza custos logísticos de armazenamento de produto/matéria-prima e possibilita uma maior reatividade frente aos ciclos de suprimento de petróleo e demanda de mercado (SEIDL, 2012).

3. Metodologia

A metodologia utilizada foi baseada na vertente de monitoramento de tecnologias apresentada por Cunha (2021), em que a pesquisa foi conduzida em 3 diferentes etapas:

- i. Etapa pré-prospectiva;
- ii. Etapa prospectiva;
- iii. Etapa pós-prospectiva.

3.1. Etapa pré-prospectiva

A proposta desta etapa foi a busca preliminar do assunto em ferramentas de pesquisa como os buscadores Google® e LinkedIn®. Com isso, conceitos e dados generalistas a respeito das tecnologias de FCC Petroquímico foram coletados antes da busca em bases de dados especializadas. O objetivo principal dessa etapa foi o desenvolvimento de conhecimentos gerais acerca do assunto. Assim, artigos de revisão e publicações em redes sociais foram utilizados para a determinação de palavras-chaves que guiaram a segunda etapa da pesquisa.

A partir da leitura inicial do *Handbook* do Craqueamento Fluido Catalítico (2012), algumas palavras-chaves iniciais foram determinadas para a pesquisa de materiais simples no buscador Google® e artigos na plataforma LinkedIn®. Dentre elas, primeiramente foram utilizadas:

- i. “*Petrochemical FCC*”;
- ii. “*Petrochemical Fluid Catalytic Cracking*”.

Com isso, artigos de revisão publicados a partir de 2017 foram utilizados para a análise do uso específico de unidades de FCC para produção de olefinas leves. O objetivo desta etapa foi identificar como tal assunto é abordado pelos meios científico e corporativo,

estabelecer uma primeira estratégia de pesquisa e obter, em um primeiro momento, quais são as empresas e grupos detentores das tecnologias mais recentes.

3.2. Etapa prospectiva

Após a leitura de artigos de revisão, a seleção de termos foi baseada na forma com que o processo foi mencionado nos artigos e nos produtos esperados após o processamento do óleo. Com o intuito de restringir o número de materiais a serem tratados, foram selecionadas as seguintes palavras-chaves a serem empregadas:

- i. FCC;
- ii. *Petrochemical*;
- iii. *Light Olefins*;
- iv. *Aromatics*;
- v. *Fluid Catalytic Cracking*.

Com as palavras-chaves determinadas na etapa anterior, foi necessário determinar a estratégia de pesquisa em bases de dados a ser implementada. Dessa forma, foram estabelecidos:

- i. Estrutura e ordenação de palavras-chaves;
- ii. Seleção de operadores booleanos;
- iii. Segmentação de áreas de conhecimento.

A pesquisa não foi conduzida usando as palavras isoladas, de modo que os operadores booleanos “AND” e “OR” foram cruciais para a delimitação do número de artigos. No campo de pesquisa avançada, o termo “FCC” foi usado como ponto de partida para as combinações desejadas. O campo de pesquisa selecionado foi a varredura direcionada à publicação completa, ou seja, título, resumo e o próprio texto do material bibliográfico. Dessa forma, quaisquer artigos e patentes que mencionassem as palavras inseridas foram apresentados como resultados.

A análise foi separada em duas fases macro: a busca orientada por artigos e a busca orientada por patentes. A procura por artigos foi realizada na plataforma *Science Direct*, enquanto a pesquisa por patentes foi realizada na plataforma *Google Patents*.

3.3. Etapa pós-prospectiva

Os artigos e patentes obtidos foram categorizados para a compilação dos dados neles contidos. Dessa forma, a análise das publicações a partir do ano de publicação, tipo de documento e o próprio aprofundamento dos assuntos abordados permitiu comparações e

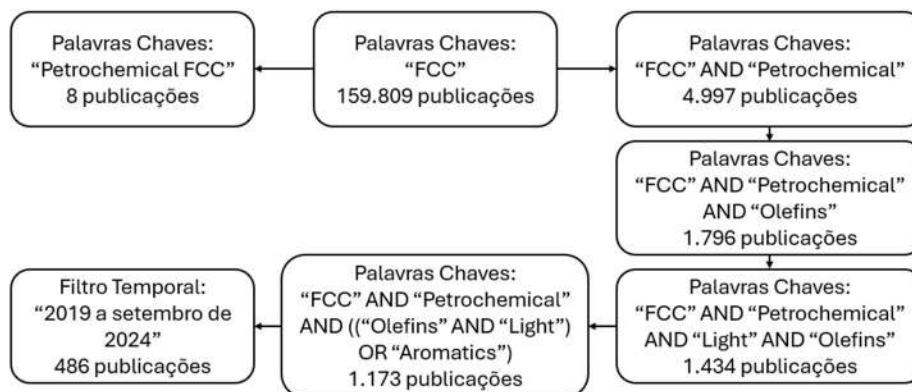
discussões em relação às tecnologias empregadas. No caso da análise de patentes, a base de dados *Google Patents* informa o nome do grupo depositante em função da razão social da empresa e, frequentemente, da língua do escritório depositante. Dessa forma, foi necessário realizar uma etapa extra de tratamento de dados para a uniformização de nomes a partir de pesquisas em buscadores como *Google*. Por exemplo, o grupo ExxonMobil foi retratado com 5 nomes e grafias diferentes, enquanto, no escopo deste trabalho, ele deveria ser agrupado apenas como uma única entidade corporativa.

Dentro do universo de documentos levantados pelas plataformas de pesquisa, foi feito um recorte temporal de 2019 a 2024 em que 437 artigos e 373 patentes foram encontradas. Desse universo, 50 artigos e 50 patentes (25 concedidas e 25 depositadas) foram selecionados para uma análise de similaridades e tendências dos assuntos abordados. O espaço amostral foi limitado por conta do número elevado de documentos recolhidos e por conta da pertinência dos materiais encontrados. Isso porque, mesmo que a estratégia de pesquisa tenha sido bem implementada, a base de dados ainda apresentava publicações que estudavam, por exemplo, a produção de olefinas a partir de técnicas de *Methanol to Olefins* (MTO). Como não foi possível remover esse tipo de ocorrência, considerou-se que tal incorrência indesejada estaria incorporada na margem de erro da própria plataforma.

Assim, a seleção dos artigos e patentes para a leitura nesta fase envolveu o critério de relevância estabelecido pelas plataformas *Science Direct* e *Google Patents*. A própria plataforma disponibiliza o resultado da pesquisa em ordem de relevância em função das palavras-chaves escolhidas e o número de vezes em que o artigo foi citado por outros pesquisadores. Além disso, apenas documentos cujos títulos mencionassem expressões estratégicas como “FCC” ou “*Catalytic Cracking*” foram selecionadas. Tal decisão foi escolhida de forma que a prospecção a nível micro não fosse comprometida com outras tecnologias.

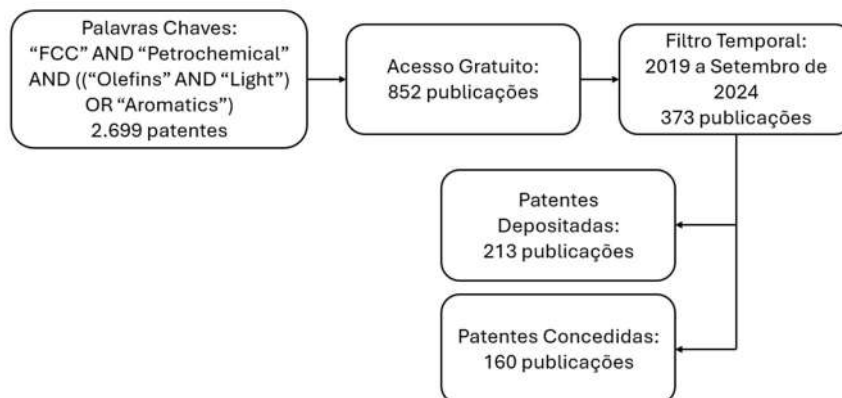
A metodologia da busca orientada por artigos pode ser resumida pela Figura 9, enquanto a metodologia de pesquisa orientada por patentes, pela Figura 10.

Figura 9: Diagrama de Blocos - Resumo da metodologia aplicada à busca orientada por artigos



Fonte: Elaboração própria

Figura 10: Diagrama de Blocos - Resumo da metodologia aplicada à busca orientada por patentes



Fonte: Elaboração própria

4. Resultados e Discussão

4.1. Busca Orientada a Artigos

4.1.1. Etapa pré-prospectiva

Como já discutido durante a revisão bibliográfica, as unidades de FCC são vistas como uma tecnologia bem estabelecida em parques de refino para a obtenção de gasolina com alta octanagem. Na publicação de Silva (2022), o FCC Petroquímico é retratado como um nome genérico para variações possíveis do *design* clássico do processo FCC. Com isso, alguns processos já estão em operação e são disponibilizados como soluções integradas no mercado de óleo e gás.

Características normais de serem modificadas ao se comparar diferentes processos de FCC Petroquímico são o tipo de matéria-prima empregada, o *design* do catalisador e parâmetros operacionais clássicos como temperatura, pressão e proporções de concentração entre óleo e catalisador. De acordo com Phung (2021), empresas como a *Kellog Brown and Root* (KBR) desenvolveram tecnologias diferentes em função do tipo de óleo usado como corrente de alimentação. Isso porque o processamento, por exemplo, de óleos parafínicos e óleos residuais possui grandes diferenças tanto em questões reacionais, quanto em questões termodinâmicas, mesmo que todas as tecnologias tenham como objetivo a síntese de propileno.

Algumas das tecnologias comercialmente disponíveis atualmente e mencionadas por Silva (2022) e Phung (2021) são descritas na Tabela 4. Cada uma delas possui especificidades inerentes à companhia responsável por seu desenvolvimento e os objetivos das empresas que as aplicam.

Tabela 4: Tecnologias de FCC desenvolvidas por diferentes companhias

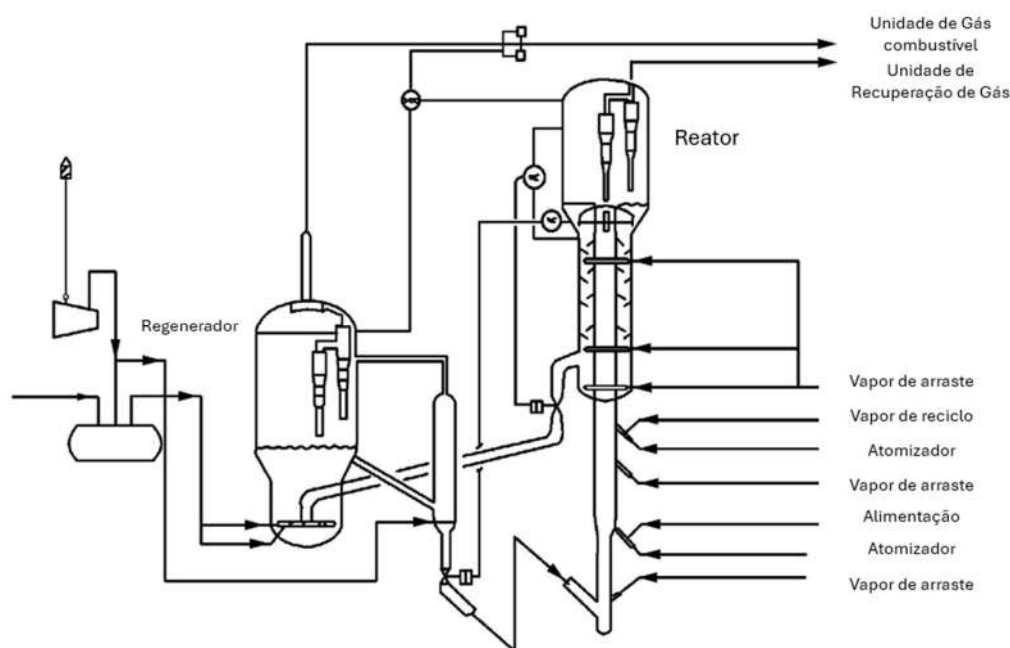
Fonte: Elaboração própria a partir de Silva (2022) e Phung (2021)

Desenvolvedor	Tecnologia
Sinopec	Deep Catalytic Cracking TM
Sinopec	Catalytic Pyrolysis Process TM
UOP LLC	PetroFCC TM
KBR	SUPERFLEX TM
Saudi Aramco	High Severity FCC TM

Deep Catalytic CrackingTM (DCC) é um processo desenvolvido pelo grupo chinês *Sinopec* baseado na configuração de uma unidade convencional de FCC, em que o tempo de

residência dos vapores de óleo são ligeiramente elevados por conta de um leito fluidizado de alta densidade no topo do *Riser*. De acordo com Hsu (2006), o alto rendimento em olefinas em unidades de DCC depende do uso de óleos pesados, preferencialmente parafínicos. É imperativo que a proporção de concentração entre catalisador e óleo na unidade seja em torno de 2 vezes maior que a proporção de unidades convencionais e que as temperaturas reacionais cheguem a 570°C (AKAH, 2015). A Figura 11 exemplifica o fluxograma de uma unidade industrial de DCC.

Figura 11: Fluxograma de uma unidade de DCC



Fonte: Sinopec (adaptado), 2021

Uma extensão do DCC, também desenvolvida pela *Sinopec*, foi o Catalytic Pyrolysis Process™ (CPP). Segundo Hsu (2006), o CPP é uma forma de aumentar a magnitude da corrente de olefinas, principalmente etileno. O processo é baseado no aumento da severidade térmica do DCC, além do desenvolvimento de catalisadores seletivos para olefinas e com maior resistência ao atrito para aumentar as taxas de craqueamentos térmico e catalítico. Mesmo que o CPP tenha sido desenvolvido para maior recuperação de etileno, Hsu (2006) descreve que existem três modos clássicos de operação, os quais possuem seus rendimentos maximizados para a produção de propileno (Modo 1), das duas olefinas leves (Modo 2) ou de etileno (Modo 3). A Tabela 5 descreve os parâmetros operacionais de cada Modo, enquanto a Tabela 6, os rendimentos mássicos de cada Modo.

Tabela 5: Parâmetros Operacionais para cada tipo de Operação sob CPP

Fonte: Hsu (adaptado), 2006

Modo Operacional	1	2	3
Vazão Mássica (t/h)	9,73	8	5,9
Temperatura reacional (°C)	576	610	640
Pressão (Mpa)	0,08	0,08	0,08
Temperatura do Regenerador (°C)	720	725	760
Proporção Catalisador/Óleo	14,5	16,9	21,1
Proporção Vapor/Óleo	0,3	0,37	0,51

Tabela 6: Rendimentos sob cada modo operacional

Fonte: Hsu (adaptado), 2006

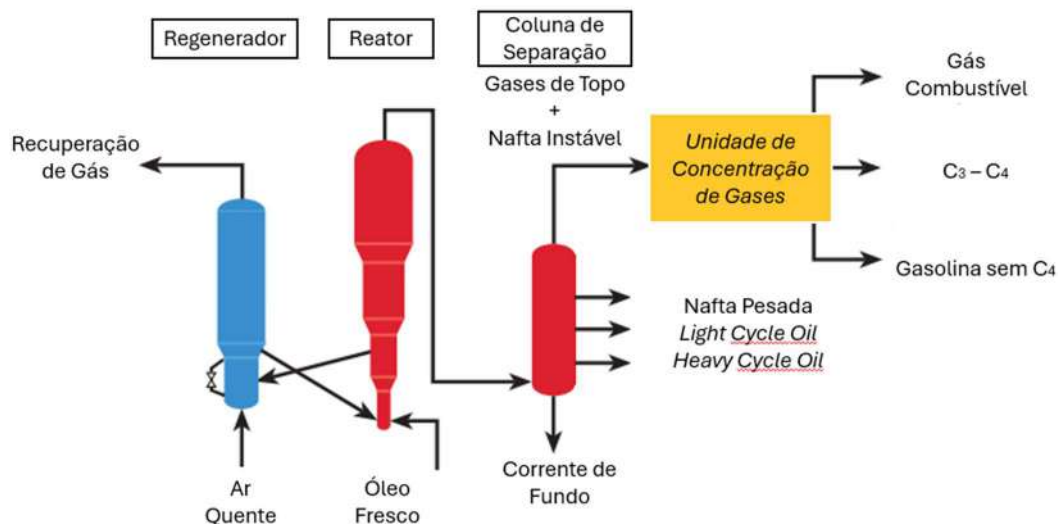
Modo Operacional	1	2	3
Rendimento Mássico (%)			
C ₂	17,34	26,29	37,13
C ₃ + C ₄	43,72	36,55	28,46
C ₅ + Naftas	17,84	17,61	14,82
Light Cycle Oil	11,75	8,98	7,93
Coque	8,41	9,67	10,66
Perdas	0,64	0,90	1,00
Rendimento de Olefinas (%)			
Etileno	9,77	13,71	20,37
Propileno	24,6	21,45	18,23
Buteno	13,19	11,34	7,52

A companhia estadunidense UOP LLC licencia o processo PetroFCCTM, o qual é otimizado para a obtenção de olefinas e aromáticos desejados pela indústria petroquímica. Segundo Hsu (2006), a tecnologia visa o processamento de óleos leves e pesados (como frações residuais) a partir do craqueamento catalítico com um sistema de catalisadores misto a temperaturas de 620 °C e pressões próximas de 172 kPa.

A configuração dos equipamentos é semelhante ao FCC convencional, como pode se ver na Figura 12, sendo que o diferencial é o uso do sistema catalítico particular ao PetroFCCTM. O sistema de catalisadores é composto por zeólitas macroporosas (como as do

tipo USY) e mesoporosas (como as ZSM-5) para permitir a transferência de massa das frações com diferentes massas molares no interior do sistema poroso.

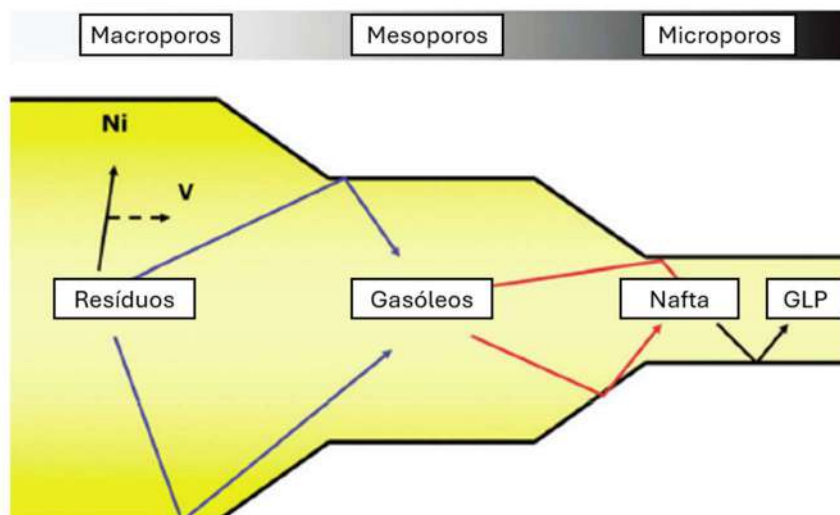
Figura 12: Fluxograma de uma unidade de PetroFCC



Fonte: Honeywell UOP (adaptado), 2016

De acordo com Akah (2015), o tamanho dos poros dos catalisadores possui um papel crítico no craqueamento dos hidrocarbonetos. Isso porque a transferência de matéria e a atividade catalítica dependem da difusibilidade dos compostos no interior do complexo poroso. Dessa forma, o craqueamento progressivo depende da existência de macro, meso e microporos, como pode ser visto na Figura 13.

Figura 13: Esquema de craqueamento em função do tamanho dos poros de um catalisador



Fonte: Akah (adaptado), 2015

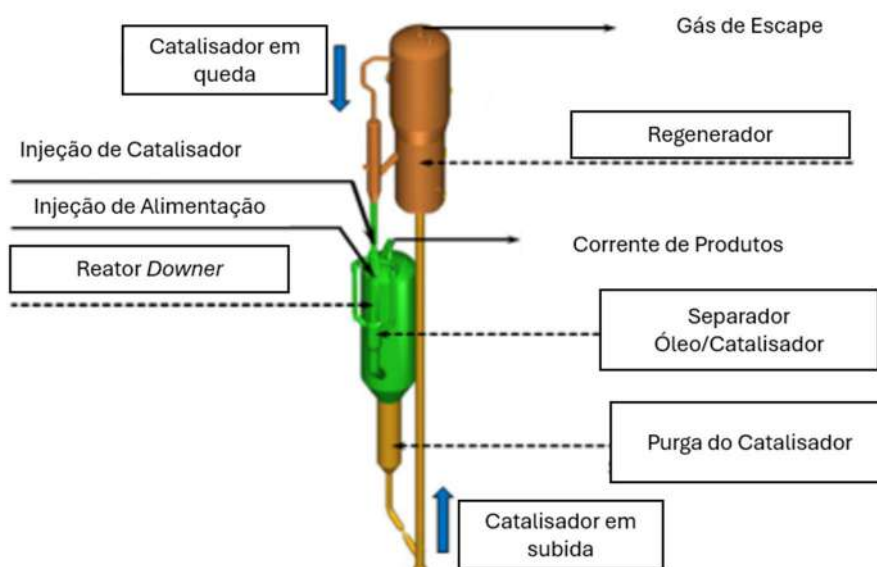
Os catalisadores utilizados no PetroFCCTM são, normalmente, zeólitas do tipo Y com poros largos e zeólitas do tipo ZSM-5 com meso e microporos (HSU, 2006). Dessa forma, a distribuição do tamanho de poros na matriz catalítica permite que o craqueamento catalítico

ocorra de forma progressiva até componentes leves como C_2 ou C_3 . Para evitar que hidrocarbonetos leves se condensem no interior dos poros da matriz catalítica e inativem as zeólitas por formação excessiva de coque, é estabelecido que o tempo de residência do óleo não seja maior que 2 segundos.

Com uma abordagem diferenciada, a estadunidense KBR licencia a tecnologia *Superflex*. O processo consiste no processamento de óleos com alta concentração de compostos olefínicos. De acordo com Farshi (2011), essa tecnologia é mais bem aplicada a correntes de saída de unidades de craqueamento a vapor e de processos Fischer Tropsch. Isso porque o processamento *Superflex* converte majoritariamente olefinas e naftas de C_4 a C_8 a etileno, propileno e gasolina com alto teor aromático por ação catalítica. Dessa forma, o principal diferencial da tecnologia é a matriz catalítica utilizada e a premissa de conversão de olefinas de maior massa molar.

Em contrapartida, a High-Severity Fluid Catalytic Cracking (HS-FCC) é uma adaptação do processo convencional de FCC que propõe uma nova configuração aos equipamentos utilizados para minimizar a obtenção de gases secos, ao mesmo tempo em que maximiza a obtenção de propileno e gasolina de alta octanagem (PARTHASARATHI, 2014). Desenvolvido pela Saudi Aramco na década de 1990, a Figura 14 traz um esquema representativo do sistema *Downer*.

Figura 14: Esquema de Downer em HS-FCC



Fonte: Parthasarathi (adaptado), 2014

A grande proposta do HS-FCC é a intensificação das condições operacionais para permitir o equilíbrio entre reações de craqueamento térmico e catalítico. Dentre os parâmetros modificados, destacam-se o aumento da temperatura reacional, a diminuição do tempo de

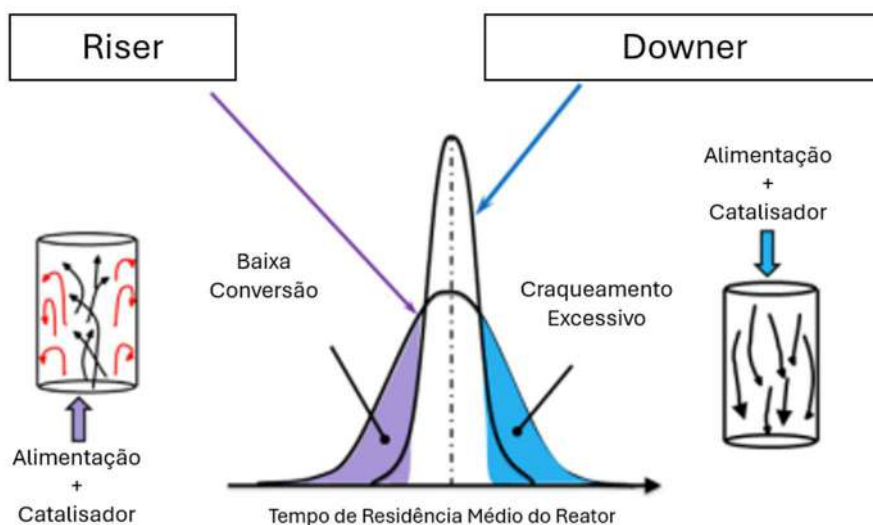
residência, o uso de reatores *Downer* em vez de *Risers* e o aumento da proporção catalisador/óleo no sistema.

A temperatura de operação do HS-FCC chega a valores próximos a 600 °C, contra uma temperatura de aproximadamente 530 °C no FCC convencional. Naturalmente, o aumento da temperatura favorece o aparecimento de reações secundárias de craqueamento térmico. Embora aumente o risco de obtenção de gases de baixa massa molar como metano e etano, o aumento da temperatura também inibe reações exotérmicas de transferência de hidrogênio, prejudiciais às olefinas. Assim, em paralelo ao aumento da temperatura reacional, a diminuição do tempo de residência dos óleos e vapores do petróleo é essencial para a inibir reações de craqueamento térmico indesejadas. Dessa forma, temperaturas elevadas e pouco tempo de contato entre óleo e catalisador permitem a obtenção de olefinas por não permitirem a progressão de reações secundárias dentro do *Downer* (FARSHI, 2011).

Nesse mesmo sentido, o uso de equipamentos do tipo *Downer* é reflexo da necessidade de diminuir o tempo de residência dos óleos no reator para a otimização do par temperatura-tempo. Isso porque, segundo Parthasarathi (2014), reatores do tipo *Riser* empregam a força de arraste da vaporização do óleo de alimentação para conduzir a mistura de gás e sólido em direção ao topo do equipamento. Por conta das forças gravitacionais, o próprio sólido pode fluir de forma contracorrente e ocasionar reações indesejadas por craqueamento excessivo e aumento na distribuição do tempo de residência (FARSHI, 2011). Em comparação, o *Downer* permite que ambos os constituintes do sistema fluam no mesmo sentido que a força gravitacional e que a distribuição de tempo de residência seja menor por não haver o risco de *backflow*, conforme mostrado na Figura 15.

Por fim, como o tempo de contato entre óleos e o catalisador é muito curto, é necessário que a concentração de catalisador no sistema reacional seja elevada o suficiente para que haja uma grande taxa de conversão da corrente de alimentação aos produtos desejados. Unidades de HS-FCC operam normalmente com proporções de catalisador/óleo de 20 a 30.

Figura 15: Distribuição do Tempo de Residência em função do tipo de equipamento



Fonte: Parthasarathi (adaptado), 2014

A Tabela 7 compara as condições de operação de uma unidade piloto de FCC adaptado para a obtenção de olefinas contra os parâmetros padrões de uma unidade piloto de HS-FCC, enquanto a Tabela 8 compara seus rendimentos mássicos. Mesmo que a unidade de FCC tenha sido configurada com parâmetros semelhantes aos da unidade de HS-FCC, o próprio uso do *Riser* impede que a divisão dos produtos seja a mesma entre os dois tipos de operação.

Tabela 7: Parâmetros Operacionais de duas plantas pilotos de FCC e HS-FCC

Fonte: Farshi (adaptado), 2011

Parâmetro Operacional	<i>Riser</i>	<i>Downer</i>
	FCC Convencional	HS-FCC
Vazão Mássica (kg/h)	0,2-0,4	0,7-1,0
Temperatura reacional (°C)	600	600
Pressão (kPa)	98	98
Proporção Catalisador/Óleo	13-40	13-30
Taxa de circulação do Cat.	13-40	13-18

Tabela 8: Parâmetros Operacionais de duas plantas pilotos de FCC e HS-FCC

Fonte: Farshi (adaptado), 2011

Rendimento Mássico (%)	<i>Riser</i> FCC Convencional	<i>Downer</i> HS-FCC
Gás Seco	5,3	4,6
Propileno	7,5	10,7
Butileno	8,8	16,1
Olefinas C ₃ -C ₄	16,3	28,7
GLP	20,7	30,9
Gasolina	43,4	45,4
Light Cycle Oil	15	9,4
Heavy Cycle Oil	14,3	6,6
Coque	2,3	3,1

4.1.2. Etapa prospectiva

Os resultados das combinações elaboradas entre “FCC” e os outros termos podem ser visualizados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados para combinações com "FCC"

Fonte: Elaboração própria a partir de *Science Direct* (2024)

Palavras-chaves	Resultados
"FCC"	159.809
"Petrochemical FCC"	8
"Petrochemical" and "FCC"	4.997
"FCC" and "Petrochemical" and "Olefins"	1.796
"FCC" and "Petrochemical" and "light" and "Olefins"	1.434
"FCC" and "Petrochemical" and ("light" and "Olefins") or "aromatics"	1.173

A pesquisa por “FCC” é abrangente demais por recuperar todos os materiais disponíveis na base do *Science Direct* que mencionem o processo. Em contrapartida, o termo “Petrochemical FCC” é tão pouco referenciado que a base de dados retornou apenas alguns capítulos de livros como resultado.

O objetivo do presente estudo é o mapeamento das tecnologias empregadas em unidades de FCC para obtenção de produtos de fim petroquímico. Nesse sentido, optou-se por seguir com o material bibliográfico apresentado pela pesquisa com “FCC” and

"Petrochemical" and ("light" and "Olefins") or "aromatics") por ser a estratégia de pesquisa com um número não tão elevado de referências, mas que poderia potencialmente cobrir uma faixa ampla de estudos já realizados do assunto em diferentes áreas do conhecimento, como engenharias, ciências dos materiais e ciências ambientais.

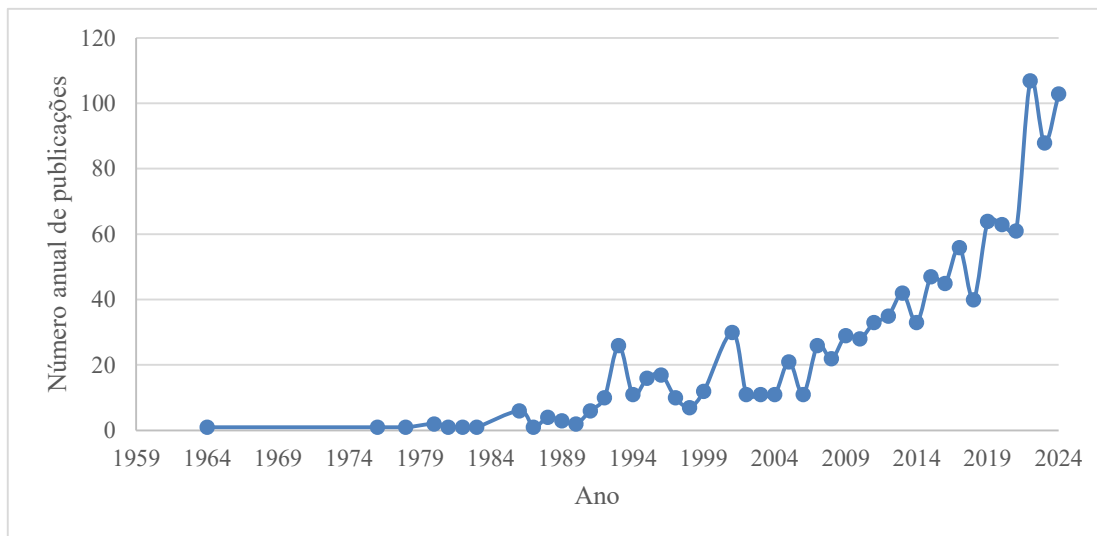
4.1.3. Etapa pós-prospectiva

4.1.3.1. Análise Temporal

Uma das análises naturais a serem feitas em um estudo prospectivo é a evolução do número de materiais gerados ao longo do tempo. Dessa forma, é possível relacionar o investimento dos centros de pesquisa em dado assunto em função de marcos temporais ou até mesmo advenços geopolíticos. No caso do mercado de óleo e gás, as tecnologias de craqueamento possuem um papel fundamental na indústria de energia, transporte e petroquímica. Logo, é natural que o desenvolvimento de novas tecnologias siga as mesmas tendências de competitividade do mercado. No Gráfico 11, observa-se o número de artigos publicados por ano desde a década de 1960 até setembro de 2024.

Conforme pontuado por Akah (2015), o primeiro uso de zeólitas ZSM-5 para a produção de olefinas via FCC ocorreu em 1990, sendo o processo Indmax® desenvolvido apenas em 1995. O catalisador ZSM-5 é utilizado até hoje como o principal aditivo de sistemas catalíticos de FCC com fins petroquímicos. Artigos publicados até o início da década de 1990 focavam seus estudos no desenvolvimento e na modelagem das aplicações de zeólitas em sistemas de craqueamento catalítico. Era visto, outrora, o uso de zeólitas como uma oportunidade para o reaproveitamento de frações pesadas ou residuais do petróleo exclusivamente para a obtenção de nafta sintética de alta octanagem e baixo teor de olefinas (STOUT, 1964).

Gráfico 11: Evolução temporal da pesquisa - artigos publicados anualmente

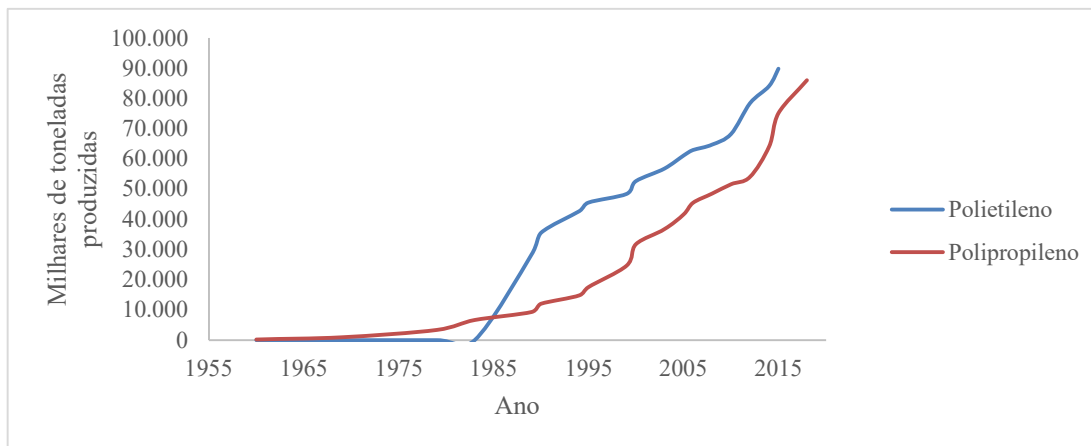


Fonte: Elaboração própria a partir de *Science Direct* (2024)

Ao longo da década de 1990, os estudos eram majoritariamente voltados à otimização do uso de ZSM-5 e USY em unidades de FCC para a obtenção de combustíveis. De acordo com Gholami (2021), as primeiras unidades de FCC com fim petroquímico datam dessa época. Com isso, houve a implementação de unidades CPP e DCC, desenvolvidas pela Sinopec, na China, Tailândia e na Arábia Saudita a partir de 1994.

Percebe-se graficamente que o número de publicações anuais teve um aumento progressivo a partir do início dos anos 2000. Os artigos de maior relevância apresentados pela plataforma *Science Direct* apontam tanto a flexibilidade do processo de FCC para a produção de substâncias de interesse petroquímico (GILBERT, 2007), quanto o desenvolvimento das primeiras unidades HS-FCC (AITANI, 2000). Um dos motivos plausíveis é a alta demanda por plásticos no mercado, principalmente poliolefinas como PE e PP para o setor de embalagens. De acordo com AIMa'adeed (2016), a própria produção dessas poliolefinas teve um aumento significativo entre os anos 1990 e 2000, sendo o retrato da presença desses polímeros no mercado. O Gráfico 12 representa a evolução da produção anual de PP e PE no mundo.

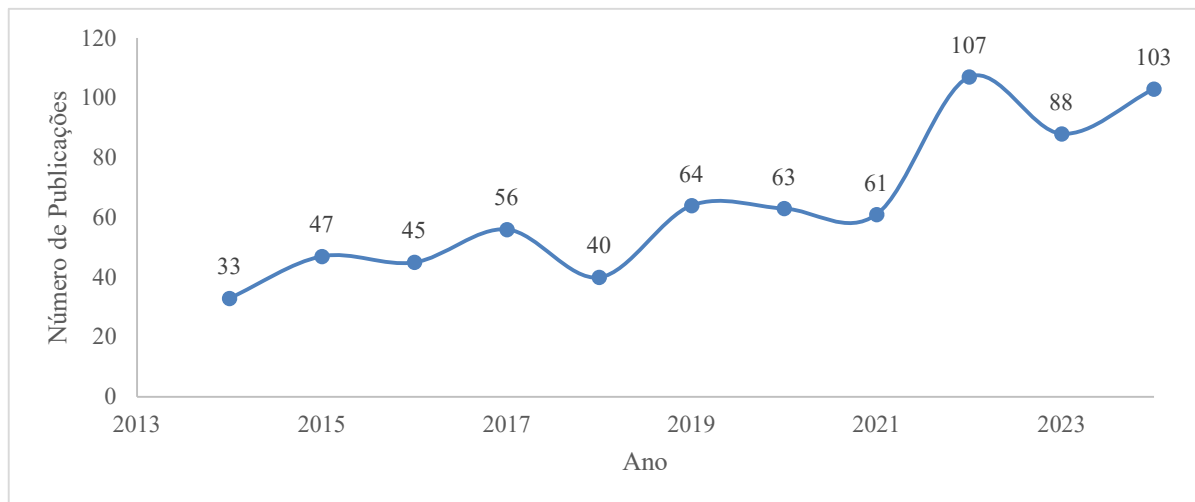
Gráfico 12: Evolução temporal da produção de PE e PP ao longo dos anos



Fonte: AIMa'adeed (adaptado), 2016

Ao restringir o intervalo temporal para os últimos 10 anos, isto é, de 2014 a 2024, percebe-se que o volume de publicações anuais se tornou consistente. A partir do Gráfico 13, observa-se que o recorte de 2019 a 2024 (486 publicações) apresenta mais que o dobro do número de publicações que o recorte de 2014 a 2018 (221 publicações). Com base nos artigos apresentados na plataforma *Science Direct* como publicações mais relevantes e nos estudos de caso levantados por Allen (2022), publicada pela *joint venture* ART® (união dos grupos Grace e Chevron), tal foco é fruto da questão ambiental e da crise climática. Como o FCC é uma tecnologia flexível de craqueamento catalítico, alguns artigos avaliaram novos métodos para o coprocessamento de resíduos industriais, urbanos ou agrários com frações pesadas do petróleo. Por exemplo, Knaus (2022) constrói a ideia de uma “refinaria de rejeitos” a partir do processamento de resíduos plásticos municipais em uma planta piloto para a obtenção de combustíveis e insumos petroquímicos. Informações mais detalhadas podem ser encontradas na seção 4.1.3.3.

Gráfico 13: Recorte do número de publicações coletadas entre 2014 e 2024

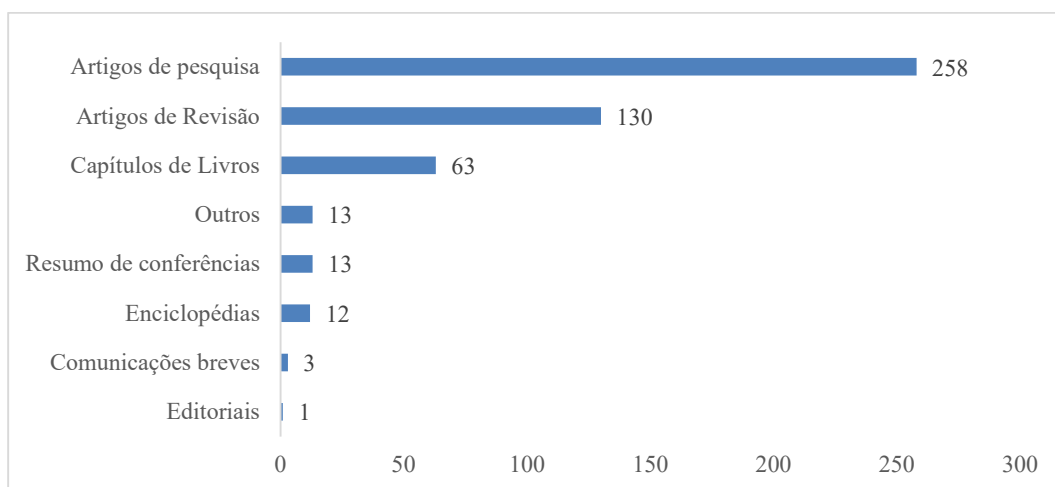


Fonte: Elaboração própria a partir de *Science Direct* (2024)

4.1.3.2. Tipos de publicações

Quanto ao tipo de artigos publicados no intervalo entre 2019 e 2024, a maior parte dos autores se voltou para a divulgação de artigos de pesquisa e artigos de revisão, como pode ser visto no Gráfico 14. De acordo com a plataforma *Science Direct*, os artigos de pesquisa mais relevantes foram publicados entre 2023 e 2024 por instituições de pesquisa asiáticas (China, Índia e Arábia Saudita). Tais publicações focaram majoritariamente no desenvolvimento/otimização de catalisadores para o craqueamento catalítico de óleos pesados e no desenvolvimento de novas metodologias para o “esverdeamento” do processo de FCC. Os artigos de revisão mais relevantes levantam as mesmas questões, além de abordar mais especificamente questões como a integração entre as indústrias de refino e petroquímica.

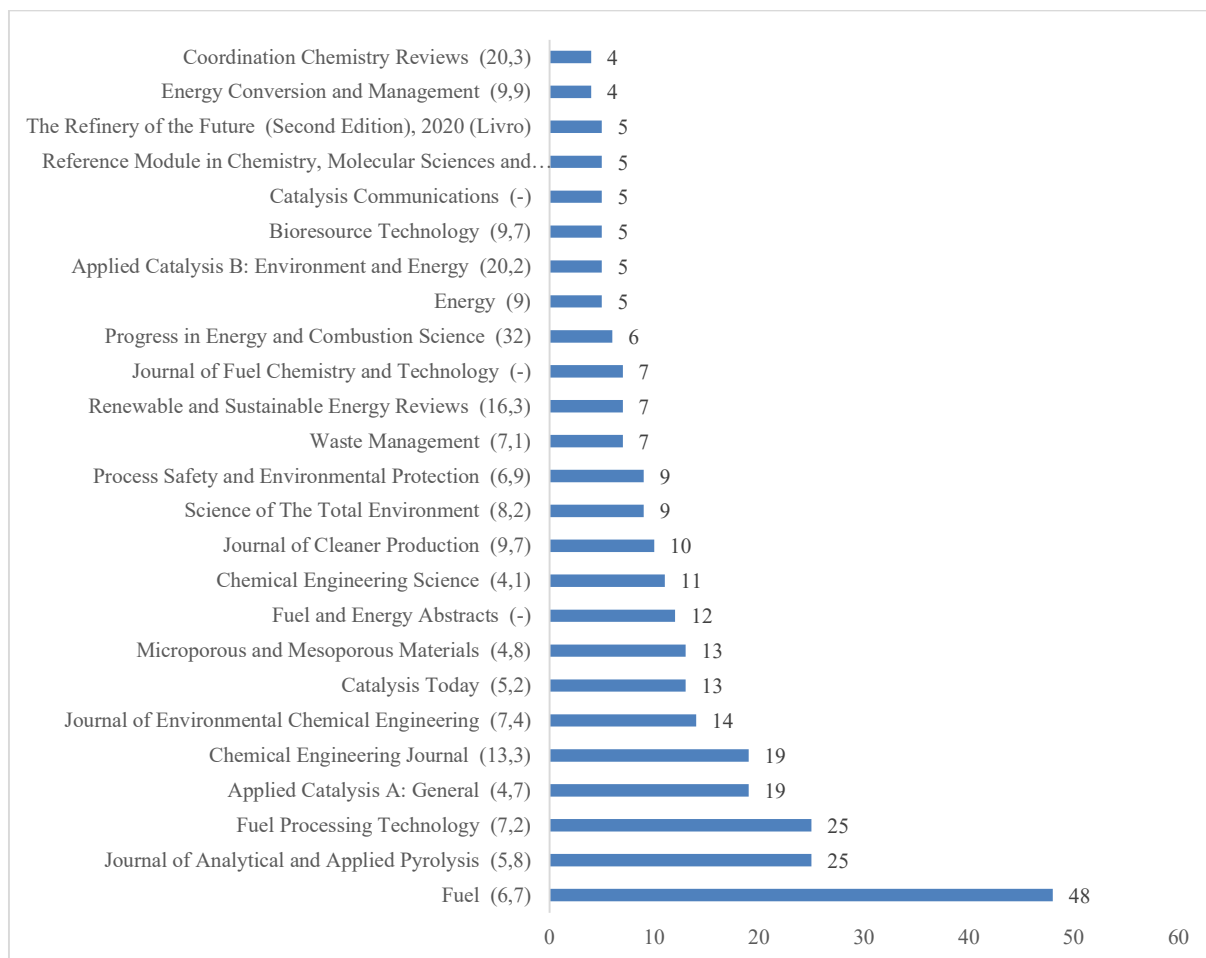
Gráfico 14: Tipos de veículos de publicações entre 2019 e 2024



Fonte: Elaboração própria a partir de *Science Direct* (2024)

Ainda considerando a variedade de tipos de publicações realizadas, os periódicos com o maior número de publicações nesses últimos 5 anos foram levantados pela segmentação da pesquisa da própria plataforma do *Science Direct*. Das 486 publicações mencionadas de 2019 até 2024, 25 revistas e livros acumularam 59% de toda a literatura publicada até então. Dentre elas, a revista *Fuel* se destaca com 36 artigos de pesquisa e 12 artigos de revisão. O Gráfico 15 retrata o número de publicações por títulos.

Gráfico 15: Revistas/periódicos em que os artigos foram publicados entre 2019 e 2024



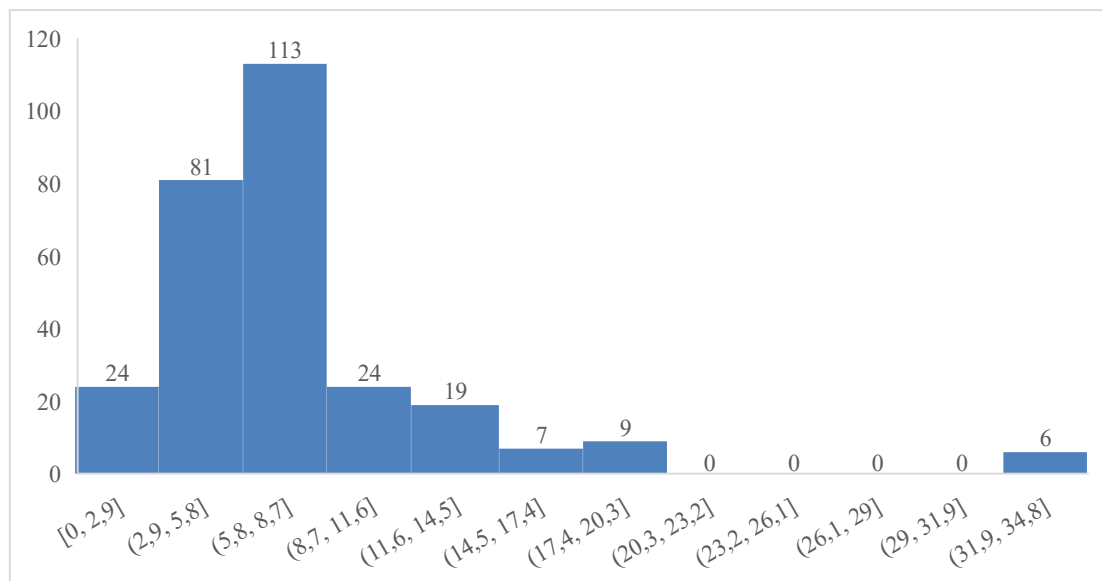
Fonte: Elaboração própria a partir de *Science Direct* (2024)

Como o número de revistas é relativamente elevado, optou-se por analisar o fator de impacto (IF) de cada uma delas. O fator de impacto de uma revista é uma métrica que levanta o número médio de citações por artigo que uma revista teve ao longo dos dois últimos anos. Dessa forma, é possível estabelecer a relevância de cada um dos artigos em função da notoriedade que as revistas possuem.

Dentre os periódicos mencionados, apenas a revista *Progress in Energy and Combustion Science*, com IF de 32 pontos, faz parte das 50 revistas com maior fator de impacto segundo o ranking estabelecido pela Clarivate Analytics e disponibilizado na página

web do *Observatory of International Research*. Dessa forma, mesmo que os artigos encontrados tenham relevância na área e possuam abordagens interessantes para o desenvolvimento das tecnologias de FCC, segundo o Gráfico 16, apenas 6 encontram-se em jornais de alta relevância científica. Os 6 artigos de revisão publicados nessa revista abordam a pertinência da reciclabilidade de poliolefinas (DAI, 2022) e polímeros em geral (ABBAS-ABADI, 2023) através de craqueamento catalítico.

Gráfico 16: Distribuição do número de artigos pelo fator de impacto das revistas em que foram publicadas



Fonte: Elaboração própria a partir de *Science Direct* (2024)

4.1.3.3. Assuntos Abordados

Após a seleção, o assunto de cada artigo foi definido em função de uma leitura rápida tanto de seu título, quanto de seu resumo. As 4 categorias nas quais eles foram classificados foram:

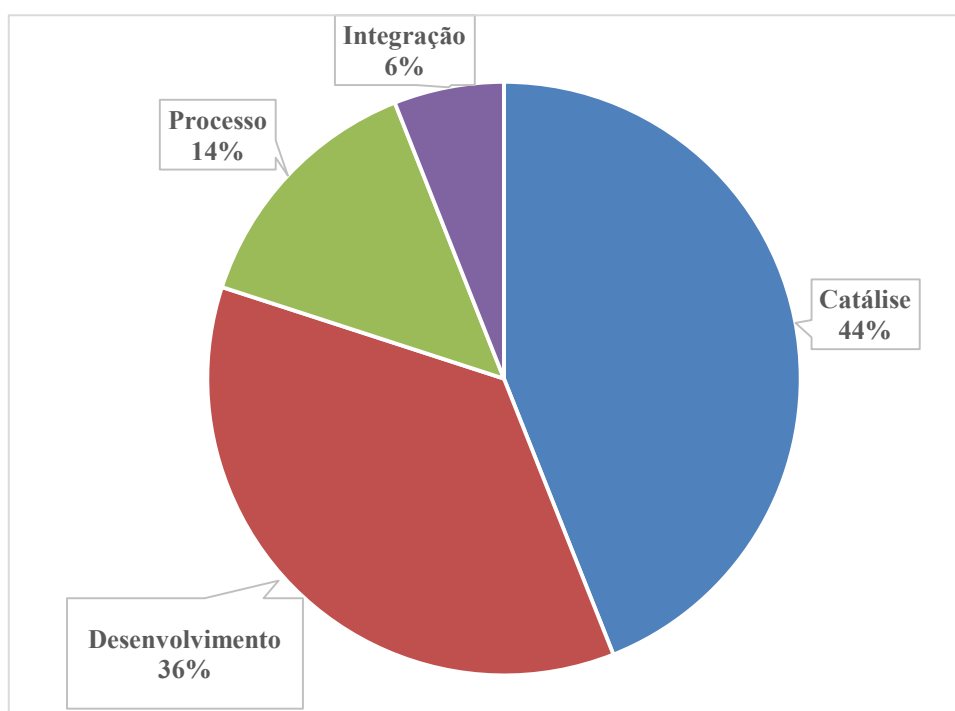
- i. Catálise;
- ii. Desenvolvimento;
- iii. Processo;
- iv. Integração.

Essa categorização levou em conta o tipo de conteúdo gerado pelas instituições de pesquisa nos últimos anos. Os artigos pertencentes à categoria de Catálise se basearam tanto no desenvolvimento experimental de novos catalisadores, quanto na comparação do uso de catalisadores existentes e na modelagem computacional de catalisadores para aplicação em craqueamento catalítico. A categoria de Desenvolvimento engloba artigos que estabeleceram novas metodologias para consumo de materiais não-convencionais, como biomateriais e poliolefinas, ou novos tipos de óleos, tal como óleo de xisto e areias betuminosas. A categoria

de Processo, por sua vez, compila processos já existentes ou traz simulações para modelagem e otimização do processo de FCC. A categoria de Integração é resumida em artigos que se propuseram a descrever a pertinência da integração entre refino e petroquímica tanto para fins econômicos, quanto pela questão ambiental de total aproveitamento dos recursos fósseis.

O Gráfico 17 retrata a divisão dos artigos entre as diferentes categorias. Percebe-se que a Catálise é o assunto atualmente mais em voga, logo depois do desenvolvimento de novos processos e a caracterização das metodologias atuais. A categoria de Integração é a que possui menos artigos com sua classificação. Um motivo possível para isso seria o escopo dos artigos, uma vez que, usando as palavras-chaves selecionadas, a plataforma *Science Direct* não apresentou estudos econômicos e/ou industriais como resultados relevantes.

Gráfico 17: Assuntos abordados pelos artigos selecionados



Fonte: Elaboração própria a partir de *Science Direct* (2024)

Ainda em relação aos assuntos abordados, o desenvolvimento de novos catalisadores e novas metodologias se mostrou como um tema muito presente e crítico para a manutenção das tecnologias de FCC. De acordo com Allen (2022), por serem altamente flexíveis, as unidades de refino e processamento que empregam o craqueamento catalítico conseguem se modernizar facilmente. Desse fato, mesmo que o processamento via FCC exista há mais de 80 anos, esse processo é capaz de responder a desafios mercadológicos e ambientais.

- Catálise

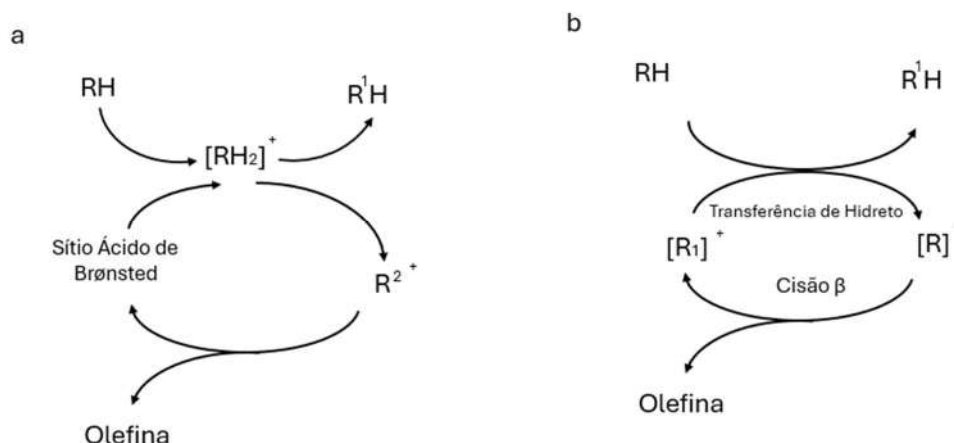
Como previamente mencionado, artigos pertencentes à classe de Catálise abordaram principalmente o desenvolvimento de novos sistemas de catalisadores e os efeitos de seus

componentes. A modificação dos catalisadores empregados em FCC permite a obtenção de maiores frações de propeno em função tanto da própria atividade catalítica, quanto das propriedades físicas do conglomerado catalítico. Segundo Akah (2015), os materiais aglutinantes e a própria matriz catalítica influenciam propriedades de transferência de massa, calor e resistência a atrito ou contaminantes das partículas catalíticas.

De acordo com Gholami (2021), catalisadores a base de alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) enriquecidos com metavanadato de potássio (KVO_3) foram os primeiros sistemas estudados para a produção de olefinas leves a partir do craqueamento catalítico de nafta, como substituição ao craqueamento a vapor. O uso de zeólitas para produção de olefinas e aromáticos começou a ser estudado apenas em 1979. Uma vez que Akah (2015) aponta que o sistema catalítico é composto pelas partículas ativas (zeólita) dispersas em uma matriz como alumina ou sílica, Gholami (2021) ratifica que o desenvolvimento das partículas ativas, como zeólitas USY e ZSM-5, deve estar atrelado ao estudo da matriz. Gholami (2023) afirma que o uso de ZSM-5 como constituinte do catalisador deve ser limitado a apenas 10% da massa do catalisador, isso porque concentrações maiores da zeólita não aumentam a produção de propeno além de 9% da corrente mássica final.

De um ponto de vista reacional, Sha (2023) sugere que os mecanismos de catálise baseados em zeólitas ZSM-5 são baseados tanto em reações monomoleculares, quanto bimoleculares, mas que a formação de olefinas leves é favorecida pelo mecanismo monomolecular. A Figura 16 representa graficamente ambos os mecanismos. De forma resumida, o mecanismo monomolecular (Figura 16a) envolve a doação de prótons a partir de sítios ácidos de Brønsted para parafinas que estejam adsorvidas na superfície da zeólita. Com a formação de íon carbônio pentavalente, ligações C-C e C-H se rompem para formar alcanos de cadeia mais curta e um carbocátion. A formação da olefina seria dada pela abstração de prótons entre o carbocátion e o sítio ácido de Brønsted na superfície da zeólita.

Figura 16: Mecanismo de catálise sobre zeólitas ZSM-5



Fonte: Sha (adaptado), 2023

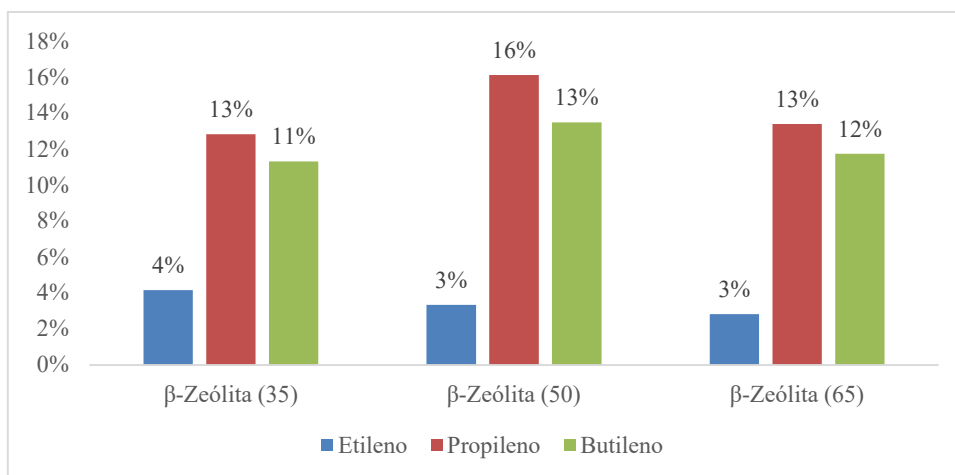
O mecanismo bimolecular (Figura 16b) não favorece a formação de olefinas leves por conta da formação de carbocátions de pequena cadeia linear. Ainda segundo Sha (2023), os carbocátions são formados por meio de transferência de hidreto na superfície da zeólita com carbocátions ramificados e são submetidos a cisões β para a geração de olefinas como produto. Como a formação de carbocátions primários é altamente desfavorecida por fatores termodinâmicos, produtos como etileno, propileno e gases leves não são comumente gerados.

Nessa perspectiva, Zhao (2024) aponta que um dos fatores que favorecem o mecanismo bimolecular de catálise e diminuem a formação de olefinas é a alta concentração de sítios ácidos de Brønsted na superfície das partículas de ZSM-5. Mesmo que a estrutura dos sítios ácidos tenha um papel crucial para o mecanismo via carbônio pentavelente, a alta concentração de sítios ácidos poderia favorecer mecanismos de transferência de hidreto por conta de proximidade física. Segundo Gholami (2021), a acidez do catalisador é diretamente relacionada à relação de concentração entre Si e alumínio Al na rede cristalina da partícula. Experimentalmente, constatou-se que catalisadores com menores relações de Si/Al apresentavam maior taxa de transferência de hidreto e, por conseguinte, maior concentração de sítios ácidos de Brønsted em sua superfície. No entanto, essa lógica não se aplica a todas as zeólitas destinadas a FCC.

Além da própria zeólita ZSM-5 comumente empregada, outros sólidos já foram e são empregados na pesquisa para aumentar a seletividade do craqueamento catalítico para etileno e propileno. Alhassan (2024) propôs que o uso de β -zeólitas (BEA) em unidades de FCC é um caminho possível para o craqueamento catalítico seletivo a propileno a partir da variação de Si/Al na rede cristalina, da temperatura reacional e da manipulação da superfície da zeólita. Nesse caso, o estudo das BEA foi conduzido em três razões Si/Al diferentes (35, 50 e 65) para

a verificação da conversão de óleo árabe leve a etileno, propileno e buteno. O Gráfico 18 traz os resultados obtidos e mostra como a acidez do catalisador não é o fator decisivo para a maior obtenção de olefinas. Isso porque a BEA 50, com acidez intermediária, obteve a maior conversão de óleo bruto a propileno.

Gráfico 18: Rendimento do craqueamento por β -zeólitas



Fonte: Alhassan (adaptado), 2024

- Desenvolvimento

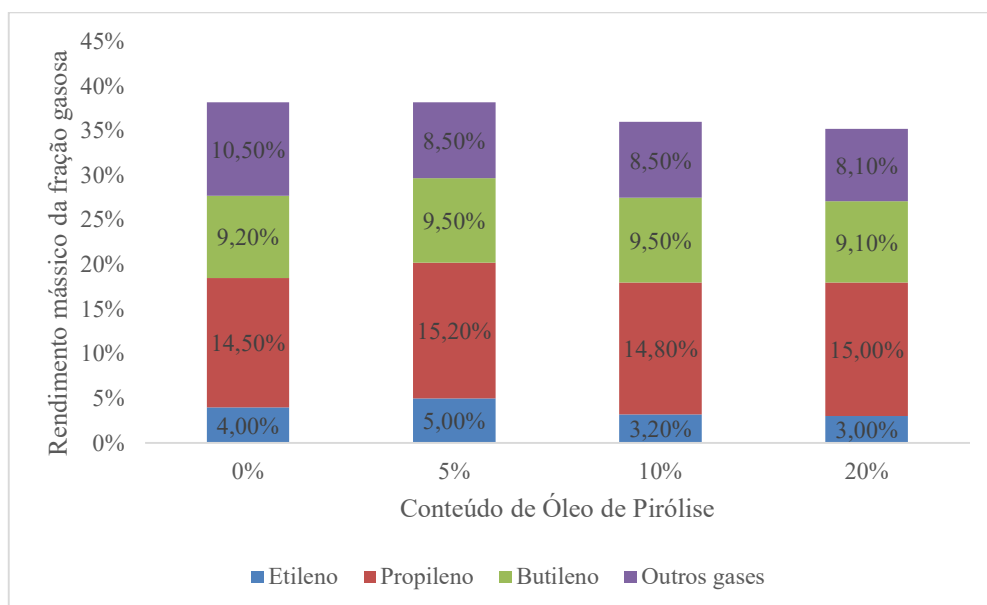
O destaque a artigos de desenvolvimento envolve a pesquisa de novos métodos de craqueamento catalítico de materiais não convencionais, como rejeitos de biomassa e rejeitos plásticos. Knaus (2022) comenta que o uso de infraestruturas já existentes e se aproveitar da versatilidade de tecnologias já implementadas é uma alavanca para aumentar a sustentabilidade da indústria de óleo e gás. Nesse sentido, unidades de FCC podem ser submetidas a modificações estruturais para incorporar novas correntes de alimentação. Ao estabelecer que por volta de 92% da indústria de refino dos Estados Unidos é capaz de incorporar correntes de óleo de pirólise obtido a partir de biomassa na alimentação de suas plantas sem que haja grandes variações da corrente de saída, Kakku (2024) vai ao encontro do que foi dito por Knaus (2022) e constata o conceito apresentado por Allen (2022) sobre a flexibilidade das unidades de FCC.

Segundo Kakku (2024), uma das maiores dificuldades encontradas para a institucionalização de novos processos 100% baseados na alimentação de óleos oriundos de biomassa é a baixa relação H/C presente nesses materiais. No caso de óleos obtidos a partir da liquefação de biomassa, a presença de cadeias de lignina e de longas cadeias de hidrocarbonetos promove facilmente a formação de coque na superfície do catalisador e sua inativação por entupimento dos poros. Em contrapartida, o coprocessamento de materiais não convencionais e frações de petróleo (como gasóleos de vácuo) se apresenta como uma opção

viável para o uso de resíduos em unidades de FCC por haver reações de transferência de hidrogênio entre os dois fluidos. Assim, a relação H/C do fluido usado na alimentação aumenta e há redução da possibilidade de formação de coque e outros derivados, como o *char*.

Em seu estudo experimental, Knaus (2022) comprova a possibilidade de se administrar óleo de pirólise, obtido a partir da pirólise de resíduo plástico municipal, em conjunto com óleo de canola a uma unidade piloto de FCC. O Gráfico 19 apresenta os rendimentos obtidos para cada mistura estudada, sendo possível observar que as quatro correntes de alimentação obtiveram por volta de 30% de rendimento mássico em olefinas. Assim, resíduos urbanos e industriais podem ser administrados por coprocessamento em unidades de FCC para a obtenção de produtos mais valorizados, como olefinas.

Gráfico 19: Rendimento do craqueamento catalítico de óleos coprocessados



Fonte: Knaus (adaptado), 2022

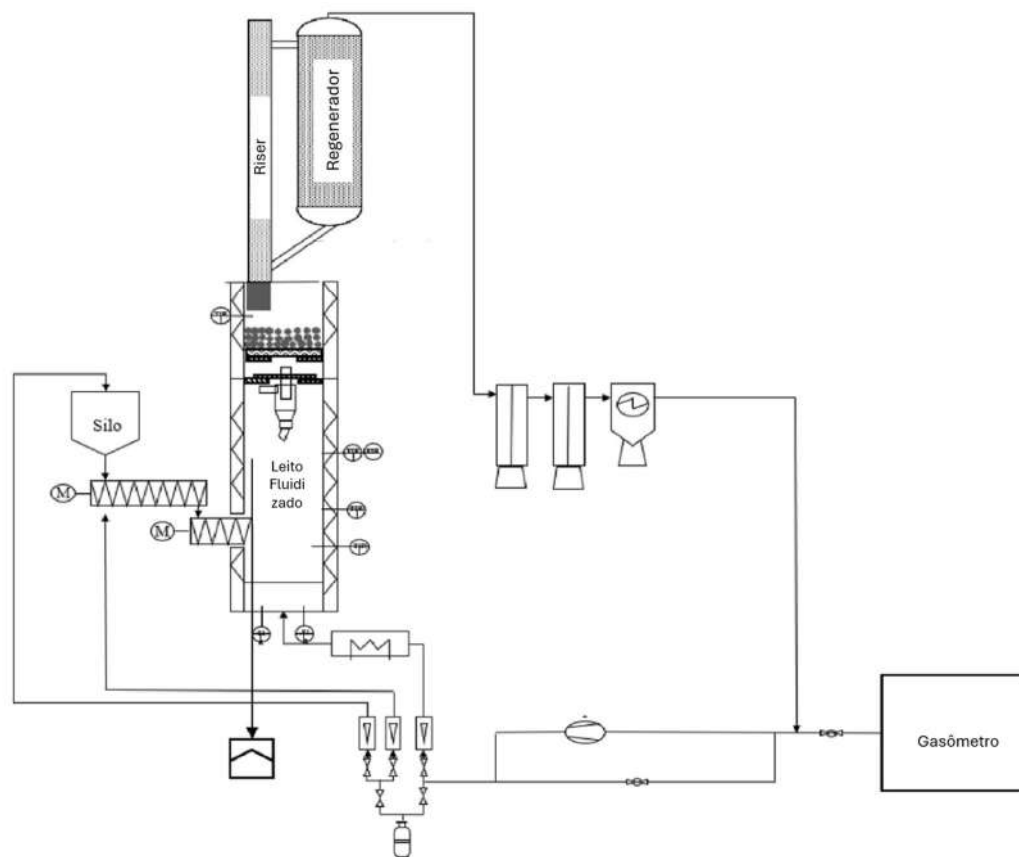
Ainda na vertente de sustentabilidade mencionada por Knaus (2022), a reciclagem química de poliolefinas é um processo estudado a partir de técnicas de pirólise mediadas por sistemas térmicos e catalíticos, de acordo com Abbas-Abadi (2023). Classificados como rejeitos plásticos, os volumes de produção de poliolefinas como PE e PP cresce anualmente. Mesmo que iniciativas de reciclagem mecânica e reuso de plásticos sejam incentivadas, a qualidade de polímeros reciclados decai naturalmente por conta da exposição a luz, calor e agentes químicos ou biológicos. A oportunidade no craqueamento de poliolefinas é dada pela possibilidade de recuperação dos monômeros formadores das cadeias poliméricas (etileno e propileno). Em contrapartida, o processamento de poliolefinas em unidades de FCC normalmente resulta na desativação rápida dos catalisadores, uma vez que os materiais

desgastados possuem contaminantes capazes de envenenar o sistema catalítico empregado, como cadeias com heteroátomos de nitrogênio, enxofre ou halogênios.

39% dos artigos classificados como artigos de desenvolvimento abordaram o processamento de resíduos plásticos. Dentre eles, Kim (2024) propôs a pirólise térmica de poliolefinas em um reator de leito fluidizado acoplado a uma unidade de FCC para a recuperação de monômeros. O objetivo do acoplamento das duas unidades é o incremento de qualidade em relação aos processos atuais de craqueamento a vapor de óleos de pirólise. A pirólise das poliolefinas resulta na obtenção de óleo de pirólise e gases com alta massa molar que podem ser cataliticamente craqueados a unidades menores no *Riser* acoplado à saída do reator de leito fluidizado. A Figura 17 representa a unidade industrial desenvolvida.

O uso de técnicas de pirólise térmica sobre a corrente de resíduo plástico é otimizado pelo uso de reatores de leito fluidizado a 550°C com baixo tempo de residência (2,2 s) por permitir a transferência de calor de forma facilitada e gerar óleos de pirólise com alto conteúdo de olefinas de cadeia longa. De acordo com Kim (2024), o processamento prévio desse resíduo plástico permite que a unidade de FCC consiga obter uma corrente de produtos com maior proporção de olefinas. Além disso, o processamento imediato de poliolefinas em unidades de FCC não permite a obtenção de seus monômeros por questões do mecanismo catalítico. Segundo Marçano (2024), o craqueamento catalítico de PP, a partir de zeólitas USY usadas, gera majoritariamente parafinas e aromáticos quando em altas pressões de gás nitrogênio (N₂) por causa de reações de transferência de hidrogênio facilitadas entre o PP e os poros do catalisador.

Figura 17: Representação gráfica da unidade industrial constituída por um leito fluidizado e uma unidade de FCC



Fonte: Kim (adaptado), 2024

- Processos e Integração

A discussão acerca dos artigos classificados como “processo” ou “integração” foi refletida na seção de revisão bibliográfica. Dessa forma, pontuou-se como redundante aqui discutir a análise dos artigos que remontaram a 20% da literatura selecionada.

4.2. Busca orientada a Patentes

4.2.1. Etapa prospectiva

A lógica aplicada à busca orientada a artigos foi replicada na plataforma gratuita *Google Patents®*, de forma que as palavras-chaves previamente selecionadas fossem novamente utilizadas. A busca por *"FCC" AND "Petrochemical" AND ("light" AND "Olefins") OR "aromatics"* retornou um total de 2.699 resultados, sendo 852 patentes de acesso livre pela plataforma e 373 pertencentes ao recorte temporal de 2019 a setembro de 2024. Das patentes disponíveis, observou-se em uma leitura rápida que algumas poucas

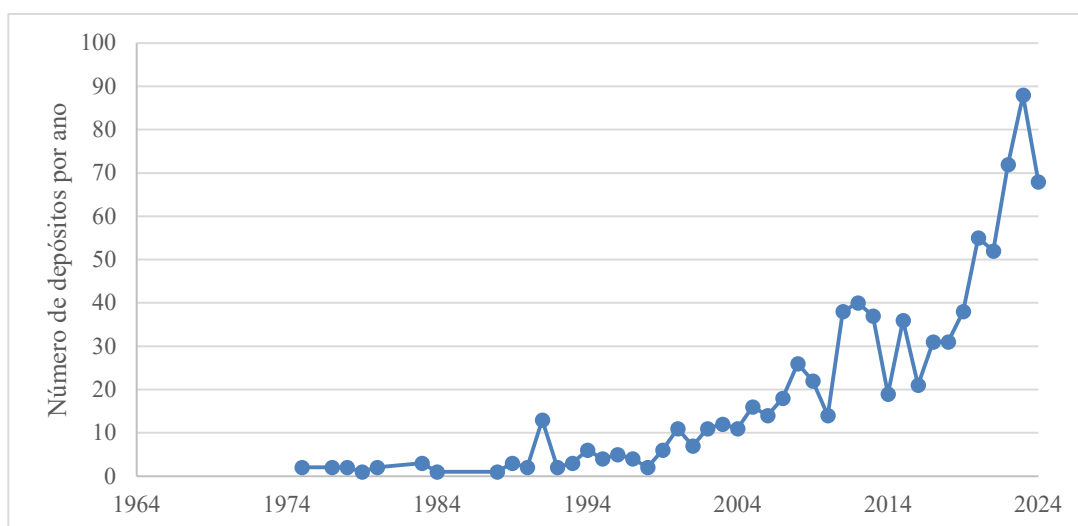
invenções eram baseadas no uso de produtos de unidades clássicas de FCC como matéria-prima para novos processos. Como o número de materiais com conteúdo tangente ao tema foi reduzido, estabeleceu-se que não seria possível removê-los por limitações da ferramenta de pesquisa e eles seriam incorporados à margem de erro do método.

4.2.2. Etapa pós-prospectiva

4.2.2.1. Análise Temporal

A partir do Gráfico 20, é possível observar a evolução do número de patentes depositadas ao longo dos anos até setembro de 2024. Os primeiros materiais a serem confeccionados na década de 1970 tinham como objetivo a melhoria da qualidade da nafta obtida no processo de FCC. As invenções englobavam novos usos de catalisadores para a conversão de subprodutos do craqueamento em hidrocarbonetos que poderiam elevar a octanagem da gasolina.

Gráfico 20: Número de patentes depositadas por ano desde 1974



Fonte: Elaboração própria a partir de *Google Patents*, 2024

Observando a tendência da curva, o número de depósitos de patentes anuais segue o mesmo comportamento que o número de publicações anuais de artigos, discutido na seção 4.1. Dessa forma, concluiu-se que a indústria e centros de pesquisa tiveram o mesmo estímulo ao desenvolvimento de novas tecnologias em função do dinamismo do mercado de óleo e gás e, mais recentemente, da urgência das questões ambientais.

4.2.2.2. Principais Escritórios e Regiões Depositantes

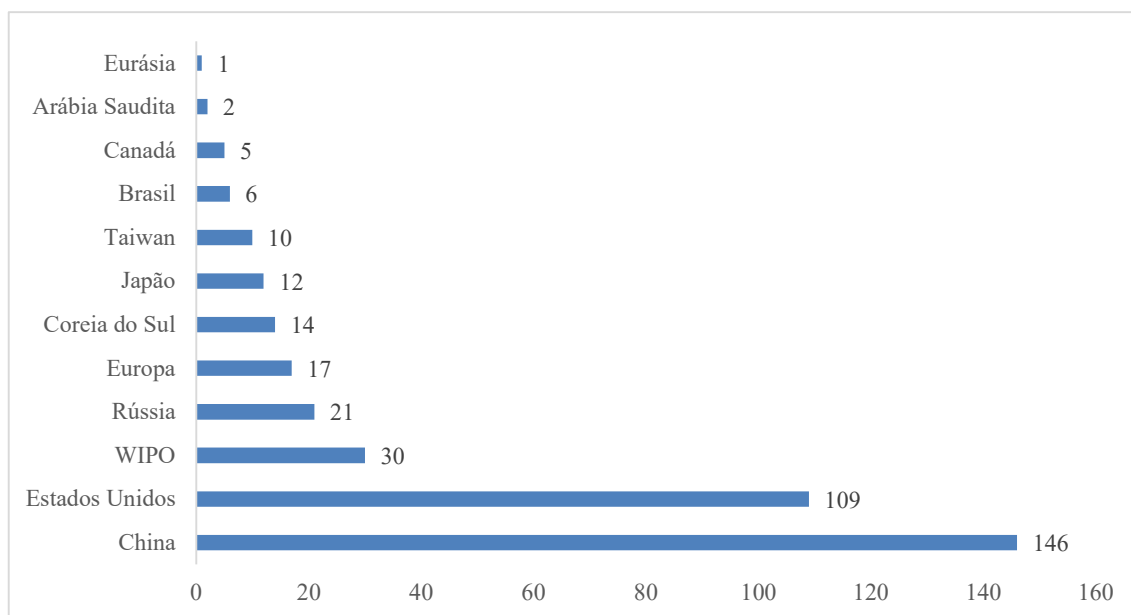
A compreensão geográfica dos escritórios de patentes responsáveis pelos pedidos de deposição permite uma melhor compreensão da questão geopolítica do desenvolvimento de tecnologias e da propriedade intelectual. De acordo com o Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) (2015), o depósito do pedido de patente em um país garante a proteção da

invenção apenas no país depositante. Dessa forma, o depósito em países terceiros ocorre em função da necessidade de proteção à propriedade intelectual em zonas cujo mercado esteja em pleno desenvolvimento e com alta competitividade.

Para fins de análise e simplificação, patentes depositadas pela Organização Mundial da Propriedade Intelectual (WIPO) foram classificadas geograficamente como patentes “WIPO” e patentes depositadas em países europeus foram englobados na categoria “Europa”. Isso porque a Europa possui um escritório regional de depósito de patentes (Escritório de Patentes Europeu), mas desenvolvedores podem realizar depósitos a partir de escritórios nacionais.

O Gráfico 21 apresenta os países com o maior número de patentes depositadas desde 2019, totalizando um recorte de 373 patentes depositadas. Observa-se que China e Estados Unidos possuem, no total, 255 patentes depositadas, o que representa 68% do total de patentes depositadas mundialmente. No entanto, segundo WIPO (2022), os escritórios da China e dos Estados Unidos são os escritórios com o maior número de depósitos de patente mundiais. Logo, uma análise com base apenas no território de depósito não seria justa.

Gráfico 21: Número de patentes depositadas em cada país desde 2019

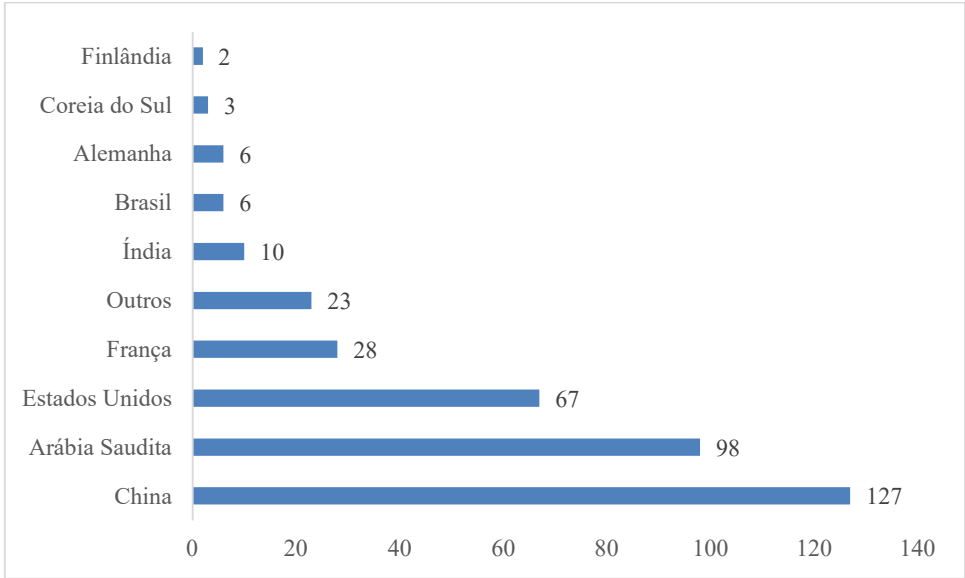


Fonte: Elaboração própria a partir de *Google Patents*, 2024

O Gráfico 22 traz a relação dos países de origem dos grupos depositantes nesse mesmo intervalo temporal. Percebe-se que China e Arábia Saudita são os dois países depositantes com o maior número de pedidos de patentes desenvolvidos. Parte disso se dá pela relevância das suas companhias e instituições de pesquisa, tais como a *Sinopec* (China) e *Saudi Arabian Oil Company* (Arábia Saudita). Mesmo sendo o membro líder da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), os depósitos da Arábia Saudita não figuram no Gráfico 22. Isso porque ela realizou seus depósitos majoritariamente nos escritórios dos Estados Unidos.

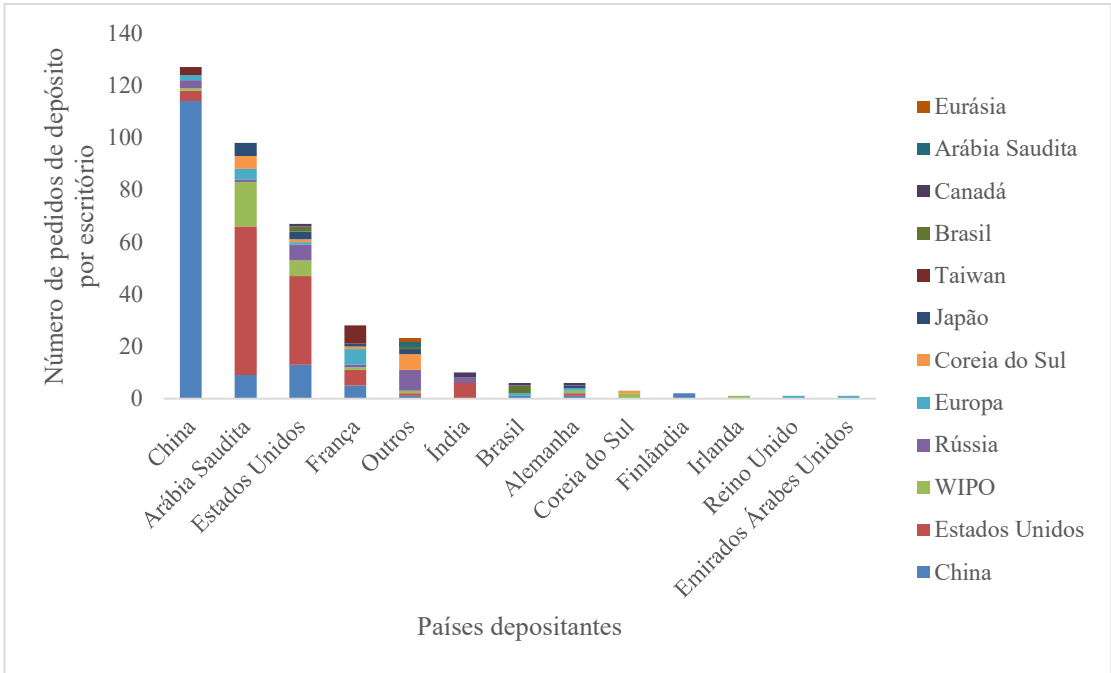
O Gráfico 23 traz o volume de pedidos de depósito por país desde 2019 em função dos escritórios responsáveis por esse depósito.

Gráfico 22: Número de depósitos de patentes solicitadas por cada país desde 2019



Fonte: Elaboração própria a partir de *Google Patents*, 2024

Gráfico 23: Distribuição dos pedidos de depósitos de patentes em função dos escritórios responsáveis



Fonte: Elaboração própria a partir de *Google Patents*, 2024

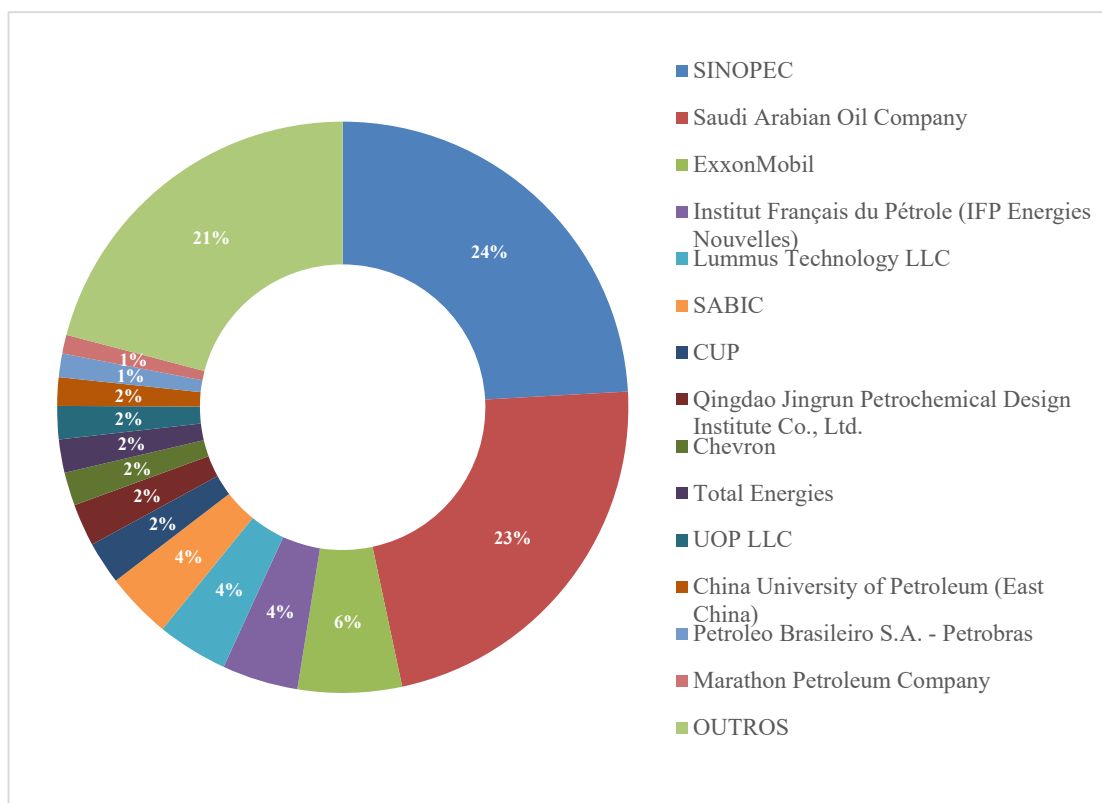
60% dos pedidos de patentes que foram levantados pela busca estão concentrados em países como China e Arábia Saudita. A nível geográfico, é possível relacionar interesses geopolíticos desses dois países em relação à indústria petroquímica e os maiores *players* do mercado mundial. A nível de receita, Saudi Aramco e Sinopec são as companhias de óleo e gás com a maior receita a nível mundial, contando, respectivamente, com 493 e 470 bilhões

de dólares para a receita de 2023 (ARANCA, 2024). Ao levar em consideração fatores como a transição energética da maior parte dos países, o volume de mercado da Arábia Saudita e o crescimento recente da indústria petroquímica chinesa, a evolução das tecnologias de FCC se relaciona com a evolução do mercado.

De acordo com Calabrese (2024), o caso da China é estreitamente relacionado com a interdependência de setores de energia e automobilismo do mercado doméstico. Assim, o desenvolvimento de novas tecnologias é necessário para suprir as necessidades nacionais e diminuir a dependência de fornecedores externos. Ainda segundo Calabrese (2024), a economia saudita é baseada principalmente na indústria de óleo e gás. Além disso, devido à transição para o “esverdeamento” da matriz energética mundial, a indústria saudita vem realizando investimentos pautados na transição da indústria de refino para o desenvolvimento de parques de petroquímicos para fornecimento de polímeros.

O Gráfico 24 aponta os 15 maiores grupos responsáveis pelo depósito de patentes no recorte temporal de 2019 a setembro 2024.

Gráfico 24: 15 maiores grupos depositantes de patentes de 2019 a 2024



Fonte: Elaboração própria a partir de *Google Patents*, 2024

O grupo chinês *Sinopec* se apresenta como a empresa com o maior número de depósitos, com 90 pedidos de patente no período analisado e 39 patentes concedidas. O grupo SINOPEC é uma corporação estatal chinesa especializada em processamento de óleo e no

fornecimento mundial de petroquímicos em larga escala (SINOPEC, 2024). As 39 patentes concedidas focam no *design* de novas configurações de *Riser*, novos tipos reatores em unidades de craqueamento catalítico e no desenvolvimento de novos catalisadores seletivos para a produção de propileno e aromáticos.

A *Saudi Arabian Oil Company*, também conhecida por *Saudi Aramco*, conta com 84 patentes publicadas e 40 concedidas. Este grupo é a companhia petrolífera nacional da Arábia Saudita e atua no refino de óleo e no fornecimento mundial de petroquímicos (ARAMCO, 2024). As tecnologias propostas pela empresa, em sua maioria, discutem novos *designs* para *Risers* e formas de integração com outras unidades do parque de refino para a obtenção de correntes de olefinas através de óleos pesados. A maior parte das patentes menciona o HS-FCC como unidade principal das invenções e o uso de unidades de hidrotratamento para intermediar o craqueamento catalítico.

4.2.2.3. Assuntos Abordados

No espaço amostral de 373 patentes, 160 foram concedidas entre 2019 e setembro de 2024 e 213 ainda não foram concedidas. Após a seleção, o assunto de cada patente foi definido em função de uma leitura rápida tanto de seu título, quanto de seu resumo e suas reivindicações. As 4 categorias nas quais eles foram classificados foram:

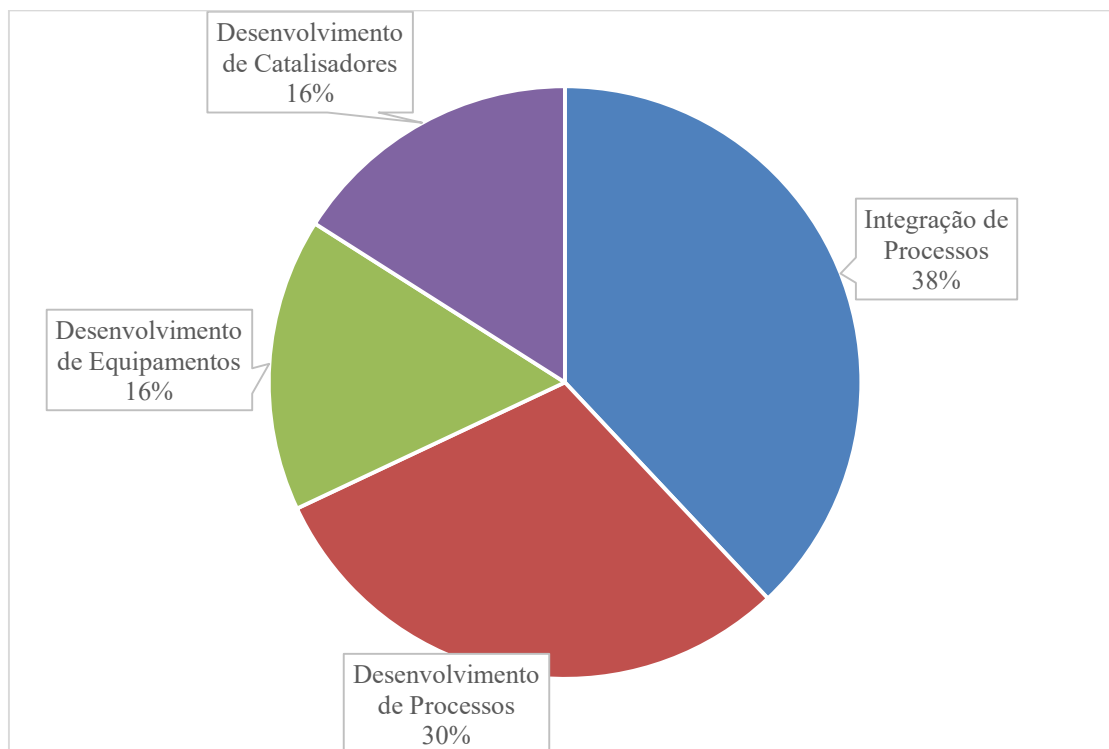
- i. Integração de Processos;
- ii. Descrição de Processos;
- iii. Desenvolvimento de Equipamentos;
- iv. Desenvolvimento de Catalisadores.

Tal categorização levou em conta o tipo de tecnologia desenvolvido pelas instituições de pesquisa nos últimos anos. As patentes classificadas como “Integração de Processos” se basearam na implementação de diferentes unidades de processamento em um mesmo parque de refino para otimizar a obtenção das frações desejadas. A categoria de “Descrição de Processos” engloba patentes que estabeleceram novas metodologias para consumo de materiais não-convencionais, como biomateriais e poliolefinas, ou novos parâmetros operacionais para a otimização do processamento de óleos. A categoria de “Desenvolvimento de Equipamentos”, por sua vez, compila novas configurações para equipamentos atuais em unidades de FCC ou a implementação de invenções novos aparelhos. A categoria de “Desenvolvimento de Catalisadores” é resumida em patentes que se propuseram a descrever a composição, estrutura e os métodos de preparo industriais de novos catalisadores.

O Gráfico 25 apresenta a divisão das patentes entre as diferentes categorias. Percebe-se que, diferente da análise de artigos, a Integração de processos é o assunto atualmente mais

abordado, logo depois do Desenvolvimento de Processos e Desenvolvimento de Equipamentos. O desenvolvimento de catalisadores é o tema menos abordado pelas empresas e instituições de pesquisa, contando apenas com 16% das patentes analisadas. Uma vez que o desenvolvimento de catalisadores é uma atividade muito específica, é compreensível que empresas invistam seus recursos para atividades de otimização (integração de processos) e de novas abordagens de processamento.

Gráfico 25: Assuntos abordados pelas patentes selecionadas



Fonte: Elaboração própria a partir de *Google Patents* (2024)

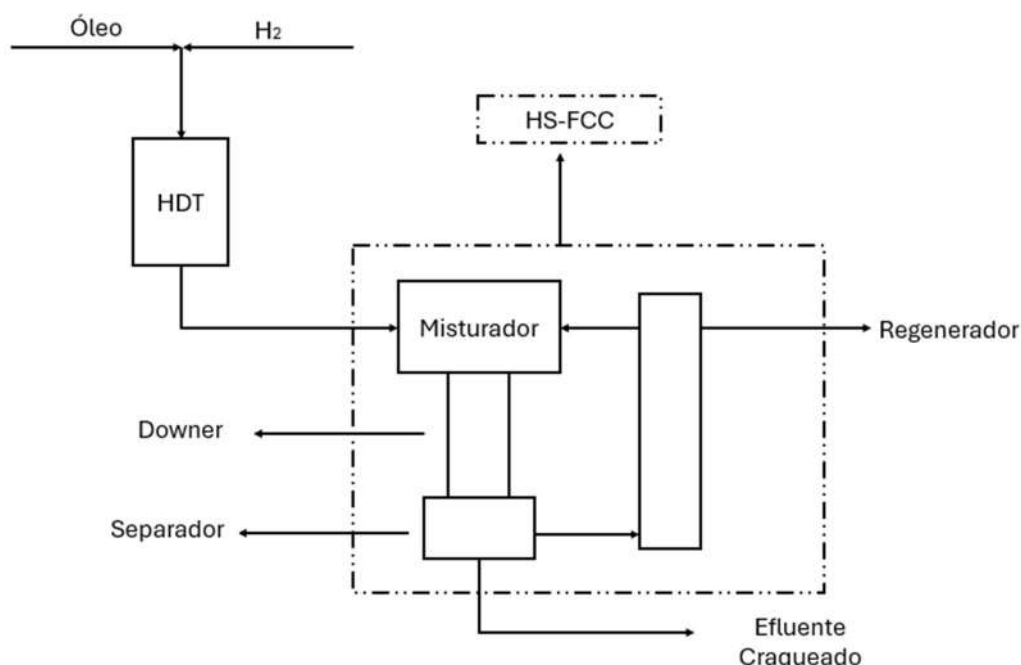
As patentes analisadas exploraram diferentes configurações de integração do parque de refino para a produção de olefinas e aromáticos. Além da implementação do FCC convencional associado a outras tecnologias, vale mencionar que o HS-FCC e o uso de *Downers* foram abordados em diferentes patentes para a otimização de correntes de olefinas. Em um contexto mais generalista, as patentes aplicaram de forma massiva as tecnologias de hidrotratamento (HDT) como etapa inicial do processamento de frações pesadas. A Figura 18 mostra um fluxograma simplificado de uma das patentes publicadas pela Saudi Aramco.

O HDT é uma forma de processamento do petróleo que tem por objetivo, principalmente, a remoção de contaminantes a base de enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais pesados através do contato do óleo com H_2 a pressões elevadas (Alves, 2014). Segundo Al-Herz (2020), o uso de catalisadores de hidrodemetalização, hidrodessulfurização e hidrodearomatização no processo de HDT promove a eliminação de compostos que diminuem

a qualidade do petróleo e o craqueamento de frações aromáticas do petróleo a compostos naftênicos e parafínicos. Dessa forma, como naftênicos e parafinas são compostos de craqueamento catalítico mais fácil do que aromáticos, o processo de FCC consegue atingir maiores rendimentos.

O HDT proposto por Al-Herz (2020) emprega um reator de leito empacotado com três camadas de catalisadores diferentes, em que óleo pesado percola a uma temperatura entre 300 e 450°C e atmosfera de H_2 de 30 a 200 bar. Como o objetivo dessa unidade é a remoção de contaminantes e o craqueamento inicial de compostos aromáticos, pode-se considerar o HDT como uma etapa de tratamento do óleo para a obtenção de um efluente intermediário.

Figura 18: Configuração industrial constituída por uma unidade de HDT em leito empacotado e uma unidade de HS-FCC



Fonte: Al-Herz (adaptado), 2020

A unidade de HS-FCC incluída na saída do HDT recebe, então, o óleo hidrotratado para que ele seja submetido a condições severas de craqueamento catalítico. Segundo Al-Herz (2020), o uso da tecnologia aqui descrita em óleo de °API variando entre 25 e 50 pode resultar na obtenção de efluentes com até 42% de olefinas leves (etileno, propileno e butenos).

De maneira análoga, o hidrocessamento do óleo não necessariamente precisa ser a etapa inicial. De acordo com Koseoglu (2021), correntes contendo frações pesadas podem ser submetidas ao FCC convencional para a obtenção de uma gama diversificada de produtos, tais como olefinas, naftas, óleos do *pool* da gasolina e óleos do *pool* do diesel, que serão hidrotratados. A separação dos constituintes da corrente de saída e a implementação de novas unidades subsequentes de processamento por FCC convencional e/ou craqueamento a vapor

instauram um complexo petroquímico no parque de refino para a obtenção em específico de olefinas e aromáticos.

Com a mesma perspectiva que o desenvolvimento de processos para artigos, as patentes analisadas propuseram intervenções ao processamento via FCC comumente empregado através de novas correntes de alimentação ou a implementação subsequente de equipamentos já existentes. Dentre as patentes analisadas, novas matérias-primas como óleo de pirólise de rejeito plástico (Narayanaswami, 2019) e glicerina (Liu, 2023) foram propostas.

Além de novas matérias-primas, o sequenciamento de reatores foi proposto como inovação para o processamento de óleo. De acordo com Qing (2021), o sequenciamento de um *Riser* operando em FCC convencional com um *Downer* empregado em DCC permite o processamento imediato de óleos pesados sem o intermédio da separação de frações pesadas por qualquer tipo de destilação. A Tabela 10 apresenta o rendimento mássico obtido através do processamento de óleos com alto conteúdo de naftênicos e parafinas.

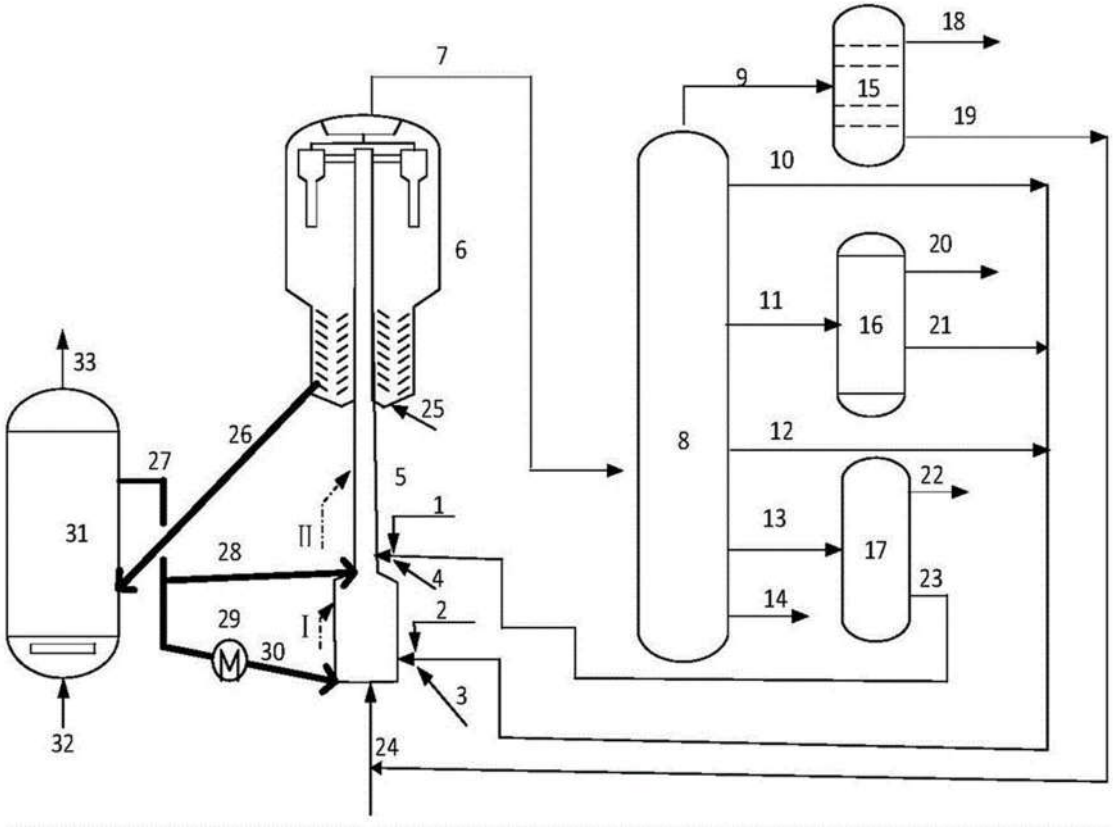
Tabela 10: Parâmetros operacionais do acoplamento Riser-Downer

Fonte: Qing (adaptado), 2021

Parâmetros	
Temperatura (°C)	520
Catalisador/Óleo	12
Tempo de contato (s)	2
Distribuição do Produto, w%	
Eteno (etileno)	2
Propeno (propileno)	12
Buteno	6
Aromáticos Totais	30
Rendimento Total de Produtos Químicos	50

Por fim, o desenvolvimento de novos equipamentos envolve a adaptação dos aparatos utilizados atualmente. As patentes elaboradas pela *Saudi Aramco* e *Sinopec* mencionam a construção de *Risers* e *Downers* com regiões diferenciadas de alimentação, conforme pode ser visto na Figura 19, retirada da patente desenvolvida pela chinesa *Sinopec*. A descrição dos equipamentos e das correntes é feita nas Tabelas 11 e 12.

Figura 19: Representação de *Riser* com região de entrada de frações leves (corrente 2) e frações pesadas (corrente 1)



Fonte: Jinlian, 2024

Tabela 11: Nome dos equipamentos presentes no sistema Dual Riser desenvolvido pela Sinopec
Fonte: Jinlian (adaptado), 2024

Número do Aparelho	Nome do Equipamento
3	Atomizador
4	Atomizador
5	Riser
6	Ciclones
8	Torre retificadora
15	Separador de gases
16	Extrator - Extração Aromática
17	Extrator - Extração Aromática
29	Resfriador de catalisador
31	Regenerador

Tabela 12: Descrição das correntes presentes no sistema Dual Riser desenvolvido pela Siopec
 Fonte: Jinlian (adaptado), 2024

Número da Corrente	Componente
1	Alimentação - Fração Pesada
2	Alimentação - Fração Leve
7	Mistura de Gasóleos
9	Gás craqueado
10	Nafta leve
11	Fração aromática leve
12	<i>Light Cycle Oil</i>
13	Fração aromática pesada
14	Borra
18	Olefinas Leves
19	Parafinas C1-C4
20	Aromáticos Leves
21	Rafinado de aromáticos leves
22	Aromáticos pesados
23	Rafinado de aromáticos pesados
24	Gás de suspensão
25	Vapor de extração
26	Catalisador usado
27	Catalisador regenerado
28	Catalisador regenerado
30	Catalisador regenerado
32	Gás de regeneração
33	Gás de Combustão

4.2.2.4. Cenário Nacional de Patentes

No cenário nacional, o Gráfico 22 apresenta que 6 patentes foram depositadas pelo INPI, das quais 2 foram depositadas pela Petrobras, 1 pela UFRJ e 3 por grupos privados. Dentre as 6 patentes depositadas, 2 foram concedidas até o momento. As patentes encontradas abordam temas como o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos para melhorar o rendimento de olefinas leves, sistemas para coprocessamento de óleos com resíduos de

biomassa e geração de gasolina a partir de olefinas vindas do processo de FCC. Lau (2019) descreve o uso de aditivos ao pacote catalítico feitos a partir de BEA como uma opção de incrementar o limite de rendimento imposto pelo uso de ZSM-5 ao FCC. A intervenção de BEA no sistema catalítico permite o craqueamento inicial das frações pesadas do petróleo a gasóleos intermediários. BEA possuem macroporos que permitem a obtenção de frações intermediárias, as quais podem ser mais facilmente craqueadas nos mesoporos da ZSM-5.

É importante mencionar que os trabalhos depositados junto ao INPI não apresentaram abordagens inovadoras em relação aos desenvolvimentos já apresentadas nas seções 4.1.3.3 e 4.2.2.3.

5. Considerações Finais

Ao levar em conta as mudanças de comportamento do mercado de óleo e gás e o dinamismo do cenário econômico atual, o presente estudo mapeou os avanços marcados nos últimos 6 anos em relação ao craqueamento catalítico do petróleo. Utilizando as bases de dados *Science Direct* e *Google Patents*, foi realizado um mapeamento tecnológico acerca das inovações de 2019 a setembro de 2024.

A etapa pré-prospectiva do presente trabalho permitiu melhor compreensão das tecnologias comercialmente implementadas e as principais diferenças entre o craqueamento catalítico fluido voltado para a produção de combustíveis e o craqueamento voltado para o mercado petroquímico. Foi possível identificar os principais *players* no mercado atual e compreender como a indústria se refere às tecnologias de FCC petroquímico.

As buscas nas bases mostraram recente investimento em pesquisa e no desenvolvimento de tecnologias para otimização do processo de obtenção de olefinas e aromáticos. Ao mesmo tempo em que a pesquisa acadêmica se debruçou no desenvolvimento de catalisadores, a indústria aprimorou seu parque industrial a partir da integração de unidades industriais e no desenvolvimento de métodos para processamento de novas alimentações.

A nível geográfico, conclui-se que China e Arábia Saudita são os países que detêm o maior número de inovações tecnológicas, mesmo que as patentes não tenham sido depositadas exclusivamente nos dois países. O Brasil não depositou um número elevado de patentes no período estudado, mas os assuntos abordados alinharam-se com o foco das pesquisas acadêmicas pelo desenvolvimento de catalisadores.

Para futuros projetos, o estudo das linhas de pesquisa nacional e a pesquisa complementar de formas de produção de compostos aromáticos para a indústria petroquímica seriam interessantes. A partir de tendências de “esverdeamento” da economia global e de crescente demanda de insumos para a indústria petroquímica, seria interessante aprofundar o caso brasileiro e estudar quais são as linhas de pesquisa tecnológica abordadas nacionalmente. Ao considerar o cenário agrário do Brasil, o desenvolvimento e a implementação de tecnologias que utilizassem rejeitos agropecuários como matéria-prima para a indústria petroquímica, como foi sugerido na seção 4.1.3.3 em relação a rejeitos urbanos, é uma oportunidade. Finalmente, o presente trabalho focou principalmente no desenvolvimento tecnológico para a produção de olefinas leves. De forma complementar, uma abordagem voltada para aromáticos e a comparativos entre os processos de FCC petroquímico e os processos atuais de reforma catalítica seria enriquecedor.

6. Referências Bibliográficas

1. AITANI, A. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. **Catalysis Today**, v. 60, n. 1-2, p. 111–117, 10 jul. 2000.
2. AKAH, Aaron, e MUSAED Al-Ghrami. “Maximizing Propylene Production via FCC Technology”. *Applied Petrochemical Research*, vol. 5, no 4, dezembro de 2015, p. 377–92. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1007/s13203-015-0104-3>.
3. AL - HERZ, M. A.; AL - GHAMI, M. S. **METHODS INCLUDING DIRECT HYDROPROCESSING AND HIGH - SEVERITY FLUIDIZED CATALYTIC CRACKING FOR PROCESSING CRUDE OIL**. (Saudi Arabian Oil Company, Dhahran (SA) , Ed.), 13 ago. 2020.
4. ALHASSAN, A. M. et al. Insights into Si/Al ratios for enhanced performance of β -zeolites in thermocatalytic cracking of crude oil to light olefins. **Journal of the Energy Institute**, v. 117, p. 101792–101792, 15 ago. 2024.
5. ALLEN, M. et al. **Catalagram** (N. Ergonul, Ed.). Estados Unidos da América, Columbia: Grace, 2022. Acesso em: 11 out. 2024.
6. ALVES, V. M. C. et al. SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO CATALÍTICO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO EM LEITO FIXO. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2014,. **Anais eletrônicos...** Campinas, Galoá, 2014. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2014/papers/simulacao-do-processo-de-hidrotratamento-catalitico-de-fracoes-de-petroleo-em-le?lang=pt-br>>. Acesso em: 02 Nov. 2024
7. ANP. **Resolução 874 2022 da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis BR**. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-874-2022>>. Acesso em: 9 nov. 2024.
8. ARAMCO. **About Us**. Disponível em: <<https://www.aramco.com/en/about-us>>.
9. ARANCA. Top 100 Oil & Gas Companies. Disponível em: <<https://www.aranca.com/revenue-benchmarks/top-100-oil-&-gas-companies.php>>. Acesso em: 26 out. 2024.
10. BOSONI, Toril (ed.). **Oil Market Report**. Paris: Iea, 2023. Disponível em: https://iea.blob.core.windows.net/assets/b36b96c7-eb7c-41d1-b213-e86fa42ae10d/-14NOV2023_OilMarketReport.pdf. Acesso em: 07 abr. 2024.

11. **BRASIL.** *Patente de invenção PII005473-1 B1: Aditivo para catalisadores de processo de craqueamento catalítico fluido.* Depositada em 22 dez. 2010, concedida em 08 jan. 2019. Titular: Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/BRPI1005473B1/en>.
12. CALABRESE, D. J. **China and the Gulf Arab States: Petrochemicals Partners.** Disponível em: <https://modern diplomacy.eu/2024/07/01/china-and-the-gulf-arab-states-petrochemicals-partners/>. Acesso em: 26 out. 2024.
13. CUNHA, Gilberto José da. A prospecção tecnológica a partir de bases de dados de patentes. *Revista Panorâmica*, São Paulo, v. 34, p. 302–313, set./dez. 2021. Disponível em: <https://www.revistapanoramica.com.br/>. Acesso em: 06 jun. 2024
14. DAI, L. et al. Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 93, p. 101021, nov. 2022.
15. DCC (Deep Catalytic Cracking) Technology | 石科院. Disponível em: http://ripp.sinopec.com/ripp/en/Technologies/technologies/PetroleumRefiningTechnologies/20210426/news_20210426_327847928095.shtml.
16. Defining Heavy Oil. <https://www.slb.com/resource-library/oilfield-review/defining-series/defining-heavy-oil>. Acessado 13 de fevereiro de 2024.
17. DESCALZI, Claudio (Itália). **World Energy Review**. 22. ed. Roma: Eni Spa, 2023. Disponível em: https://www.eni.com/content/dam/enicom/documents/eng/media/WER_2023.pdf. Acesso em: 07 abr. 2024.
18. FARSHI, A. et al. FCC Process Role in Propylene Demands. **Petroleum Science and Technology**, v. 29, n. 9, p. 875–885, 15 mar. 2011.
19. GHOLAMI, Z. et al. A Review on Production of Light Olefins via Fluid Catalytic Cracking. **Energies**, v. 14, n. 4, p. 1089, 19 fev. 2021.
20. GILBERT, W. R.; BAPTISTA, C. A.; PINHO, A. R. Chapter 3 Exploring FCC flexibility to produce mid-distillates and petrochemicals. **Studies in surface science and catalysis**, p. 31–39, 1 jan. 2007.
21. GILLES KIMMERLIN. *Gaz naturel. Techniques de l'Ingénieur*, 10 jul. 2010.
22. HSU, C. S.; ROBINSON, P. R. **Practical Advances in Petroleum Processing**. [s.l.] Springer Nature, 2006.
23. IEA. “World Energy Balances - Data Product”. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/world-energy-balances>. Acessado 13 de fevereiro de 2024.
24. INPI. **Proteger patente no exterior**. Disponível em: <https://www.gov.br/inpi/pt-br/servicos/patentes/Como-proteger-patente-no-exterior>.

25. J. Knight, R. Mehlberg, Maximize propylene from your FCC unit, Hydrocarbon process., 2011,
26. JAFARINEJAD, Shahryar. “Introduction to the Petroleum Industry”. Petroleum Waste Treatment and Pollution Control, Elsevier, 2017, p. 1–17. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809243-9.00001-8>.
27. JINLIAN, Tang. **Method for producing low-carbon olefin and aromatic hydrocarbon**. Titular: Sinopec. CN113462429B. Depósito: 30 mar. 2020. Concessão: 24 mar. 2023. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/CN113462429B/en>.
28. **Journal rankings across all scientific disciplines | OOIR**. Disponível em: <<https://oair.org/journals.php?metric=jif>>.
29. KARASU, Aliye. La Pétrochimie, premier facteur de la croissance de la demande de pétrole. **Techniques de l'Ingénieur**, 2018. Disponível em: < <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/la-petrochimie-premier-facteur-de-la-croissance-de-la-demande-de-petrole-59663/>>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2024
30. KIM, J.-K. et al. Direct production of olefins from waste plastic using a pyrolysis and fluid catalytic cracking integrated process: Part 1. study on the production and analysis of waxy oil obtained using a new type of a fluidized bed reactor. **Energy**, v. 306, p. 132420, out. 2024.
31. KNAUS, F. et al. Municipal plastic waste recycling in fluid catalytic cracking units: Production of petrochemicals and fuel in an fluid catalytic cracking pilot plant from biogenic and recycled feedstocks. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 182, p. 109204–109204, 1 dez. 2022.
32. KOSEOGLU, O. R. **PROCESSES AND SYSTEMS FOR PETROCHEMICAL PRODUCTION INTEGRATING FLUID CATALYTIC CRACKING AND DEEP HYDROGENATION OF FLUID CATALYTIC CRACKING REACTION PRODUCTS** . (SAUDI ARABIAN OIL COMPANY, Ed.), 12 out. 2021.
33. LEPRINCE, Pierre. **Petroleum Refining: Vol. 3 Conversion Processes**. Paris: Editions Technip, 1998.
34. LIU, Tengfei. **Catalytic cracking of glyceride oils with deactivated phosphorus-containing ZSM-5 light olefins additives**. Depositante: Chevron USA Inc. US11680210B2. Depósito: 4 nov. 2021. Concessão: 20 jun. 2023. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US11680210B2/en>.

35. MAGALHÃES, Marcus Vinicius de Oliveira. Integrating refining to petrochemical. In: ALVES, Rita Maria de Brito; NASCIMENTO, Claudio Augusto Oller do; BISCAIA JR., Evaristo Chalbaud (Ed.). *10th International Symposium on Process Systems Engineering – PSE2009*. Amsterdam: Elsevier, 2009. p. 107–112. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1570-7946\(09\)70238-X](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(09)70238-X). Acesso em: 12 fev. 2024.
36. MARÇANO, G. B. et al. PP Upcycling Employing FCC Spent Catalyst: The Role of Contaminants, Atmosphere and Pressure. **Catalysis Today**, v. 442, p. 114950–114950, 21 jul. 2024.
37. MARIAM AL-ALI ALMA'ADEED; IGOR KRUPA. **Polyolefin Compounds and Materials Fundamentals and Industrial Applications**. [s.l.] Cham Springer International Publishing, 2016.
38. MATAR, Sami, e LEWIS Frederic Hatch. **Chemistry of petrochemical processes**. 2nd ed, Gulf Professional Pub, 2001.
39. MEHRDAD SEIFALI ABBAS-ABADI et al. Challenges and opportunities of light olefin production via thermal and catalytic pyrolysis of end-of-life polyolefins: Towards full recyclability. v. 96, p. 101046–101046, 1 maio 2023.
40. NARAYANASWAMI, Ravichander; KRISHNA KUMAR, Ramamurthy; SRINIVASAN, P.S. Método para a produção de olefinas e compostos aromáticos a partir de matérias-primas de hidrocarbonetos utilizando um sistema de reciclagem de produtos. Patente JP 6562840 B2, 21 ago. 2019.
41. PARTHASARATHI, R. S.; ALABDULJABBAR, S. S. HS-FCC High-severity fluidized catalytic cracking: a newcomer to the FCC family. **Applied Petrochemical Research**, v. 4, n. 4, p. 441–444, 17 set. 2014.
42. PHUNG, Thanh Khoa et al. (Bio)Propylene production processes: a critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, 105673, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105673>. Acesso em: 04 mar. 2024.
43. QING, Wu. **Method for directly preparing low-carbon olefin and aromatic hydrocarbon from raw oil**. Titular: China National Offshore Oil Corp CNOOC. CN114410345B. Depósito: 26 dez. 2021. Concessão: 9 mai. 2023. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US11680210B2/en>.
44. REZA SADEGHBEIGI. **Fluid Catalytic Cracking Handbook**. [s.l.] Elsevier, 2000.
45. SEIDL, Peter Rudolf, et al., organizadores. *Integração refino-petroquímica: tendência e impactos*. Publ!t Soluções Editoriais, 2012.

46. SHA, Y. et al. Tailoring ZSM-5 zeolite through metal incorporation: Toward enhanced light olefins production via catalytic cracking: A minireview. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 126, p. 36–49, out. 2023.
47. SILVA, Marcio Wagner da. **Petrochemical FCC – An Attractive Way to Improve Refining Margins**. Brasil, 8 mar. 2022. Linkedin: Dr. Marcio Wagner da Silva, MBA. Disponível em: <https://www.linkedin.com/pulse/petrochemical-fcc-attractive-way-improve-refining-da-silva-mba/>. Acesso em: 17 jan. 2024.
48. SINOPEC. **About Sinopec Group**. Disponível em: <http://www.sinopecgroup.com/group/en/gywm/about.shtml>.
49. SPEIGHT, James G. “Industrial Organic Chemistry”. *Environmental Organic Chemistry for Engineers*, Elsevier, 2017, p. 87–151. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804492-6.00003-4>.
50. SPEIGHT, James G. “Sources of Hydrocarbons”. *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, Elsevier, 2020, p. 45–93. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809923-0.00002-3>.
51. STOUT, S. A.; DOUGLAS, G. S.; UHLER, A. D. Automotive Gasoline. **Environmental Forensics**, p. 465–531, 1964.
52. Suganuma, Satoshi, e Naonobu Katada. “Innovation of Catalytic Technology for Upgrading of Crude Oil in Petroleum Refinery”. *Fuel Processing Technology*, vol. 208, novembro de 2020, p. 106518. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106518>.
53. TRAVERS, Christine, e Eric Tocqué. **Pétrole**. Ressources énergétiques et stockage, janeiro de 2016. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.51257/a-v2-be8520>.
54. U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (Eua) (ed.). **Oil and petroleum products explained: where our oil comes from**. 2023. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/oil-and-petroleum-products/where-our-oil-comes-from.php>. Acesso em: 07 abr. 2024.
55. **UOP Fluid Catalytic Cracking (FCC) and Related Processes**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://uop.honeywell.com/content/dam/uop/en-us/documents/industry-solutions/refining/vacuum-gas-oil-conversion/honeywell-uop-fcc-related-processes-datasheet.pdf>.
56. WIPO. **Interactive Charts: IP Facts and Figures**. Disponível em: <https://www.wipo.int/en/ipfactsandfigures/patents>.

57. ZHAO, Q. et al. Acid strength controlled reaction pathways of propylene conversion under olefin cracking conditions over ZSM-5. **Fuel**, v. 371, p. 132077–132077, 7 jun. 2024.