



FONTES DE MATÉRIAS-PRIMAS E TECNOLOGIAS DE FRAÇÕES PESADAS PARA PETROQUÍMICOS

Fabrícia S. Moreira¹, Peter R. Seidl², Maria José O. C. Guimarães³

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

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

Resumo

Com o crescimento da economia nacional e mundial tem havido um aumento considerável na demanda por poliolefinas, exigindo assim uma elevação na produção de petroquímicos básicos, principalmente eteno e propeno. Diante da qualidade da maior parte do petróleo nacional, pesado e pobre em derivados leves surge a necessidade de investimentos em processos de conversão de frações pesadas a fim de se maximizar a produção dessas olefinas. O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um processo de conversão de frações pesadas amplamente utilizado na Petrobras, além de ser o provedor preferencial de gasolina, é também uma fonte importante de hidrocarbonetos leves, tais como gás liquefeito de petróleo (GLP) e olefinas de alto valor agregado. Neste trabalho, uma prospecção da demanda de olefinas leves, eteno e propeno, mostra a necessidade de investimentos em processos alternativos para produção dessas matérias-primas petroquímicas, incentivando assim o estudo de alternativas ao processo de FCC convencional que permitam a maximização da produção dessas olefinas. No presente trabalho serão apresentadas as principais fontes de matérias-primas petroquímicas, as tecnologias do processo de FCC convencional, no que diz respeito às condições operacionais utilizadas e às suas potencialidades para o aumento de oferta de olefinas leves. Será apresentada também a rota catalítica utilizada nas unidades de FCC industriais destinadas à produção de olefinas leves, a partir da utilização de um aditivo à base de zeólita ZSM-5.

Abstract

Economic growth at the national and international level has led to a considerable increase in the demand for polyolefins, requiring an increase in the production of basic petrochemicals, particularly of ethylene and propylene. In view of the quality of a large fraction of the petroleum produced in the country, heavy and poor in light fractions, there is a need to invest in conversion processes for heavy fractions in order to maximize the production of these olefins. The catalytic cracking process using a fluidized bed (FCC) is a conversion process for heavy fractions that is widely used by Petrobras. Besides a preferential route to gasoline, it is also an important source of light hydrocarbons, such as liquid petroleum gas (LPG) and olefins of high added value. In the present work, an estimate of the demand for light olefins, ethylene and propylene, reveals the necessity of investments in alternatives for the production of these petrochemical raw materials, serving as an incentive for the study of alternatives to the conventional FCC process that allow the maximization of the production of these olefins. In this work the principal sources of petrochemical raw materials and of technologies for the conventional FCC process with respect to the operational conditions that are employed and the potential for an increase in the generation of light olefins will be presented. The catalytic route that is used in industrial FCC units for the production of light olefins in the presence of additives based on ZSM-5 zeolites will also be presented.

1. Introdução

¹ Engenheiro Químico - UFRJ

² Ph.D., Químico - UFRJ

³ D.Sc., Químico - UFRJ

Com o crescimento da economia nacional e mundial tem havido um aumento considerável na demanda por poliolefinas, exigindo assim uma elevação na produção de petroquímicos básicos, principalmente eteno e propeno, a ponto de aumentar consideravelmente as perspectivas de investimentos tanto nas centrais petroquímicas quanto nas tecnologias e processos utilizados pelas refinarias a fim de se maximizar a produção dessas olefinas.

A demanda por produtos petroquímicos apresenta forte correlação com o crescimento ou estagnação da economia, representado usualmente pelo PIB. Dessa forma, as projeções de demanda de produtos petroquímicos são, em grande parte, realizadas tendo por base a expectativa de crescimento do PIB local. A Figura 1 mostra a projeção de demanda das principais resinas termoplásticas e intermediários petroquímicos.

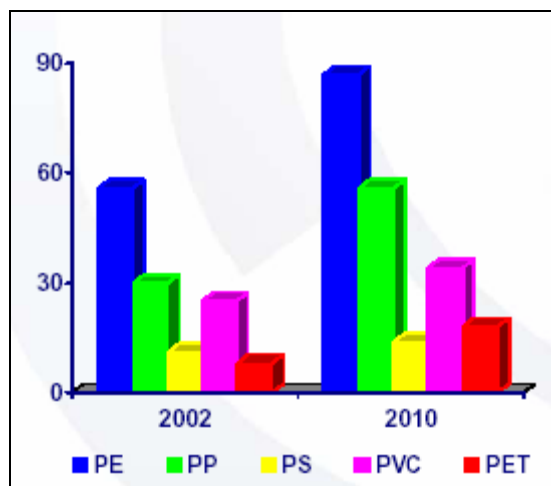


Figura 1. Projeção da Demanda Mundial de Termoplásticos (milhões t/a).

2. Balanço de Oferta e Demanda

O mercado de propeno é comandado pela forte demanda por polipropileno. Como maior parque petroquímico da América Latina, o mercado brasileiro prevê o crescimento da demanda de propeno a uma taxa de aproximadamente 6,3 % a.a considerando um cenário otimista do crescimento do PIB, e de 4,6% para um cenário conservador, conforme apresentado na Figura 2. Grande parte do propeno produzido tanto nas centrais petroquímicas como nas refinarias é destinada a produção de polipropileno.

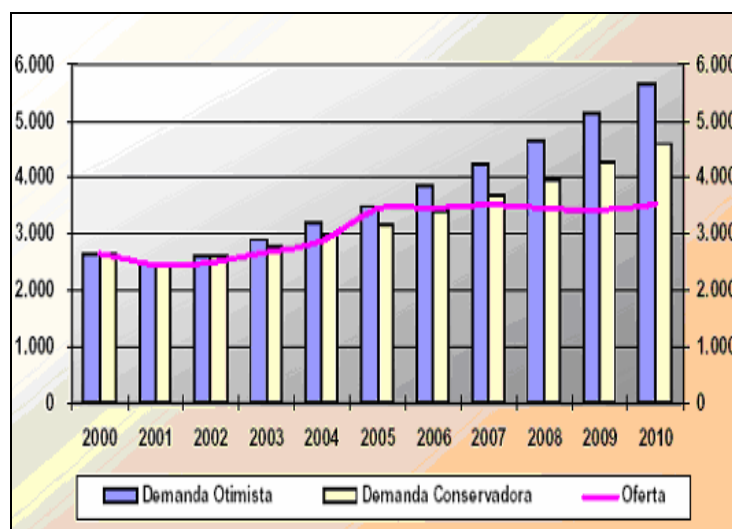


Figura 2. Demanda e oferta de eteno no período de 2000-2010 (ABIQUIM, 2003).

O eteno é o principal insumo para os polietilenos e outros produtos de segunda geração como as resinas plásticas. Considerando que a demanda de eteno cresça a uma taxa de aproximadamente 10,2 % a.a para um cenário otimista de crescimento do PIB, e de 7,4% para um cenário conservador, uma projeção da demanda e oferta desta olefina pode ser realizada, conforme mostra o Gráfico 3. No entanto, essa produção precisa ser maximizada para atender o crescente consumo.

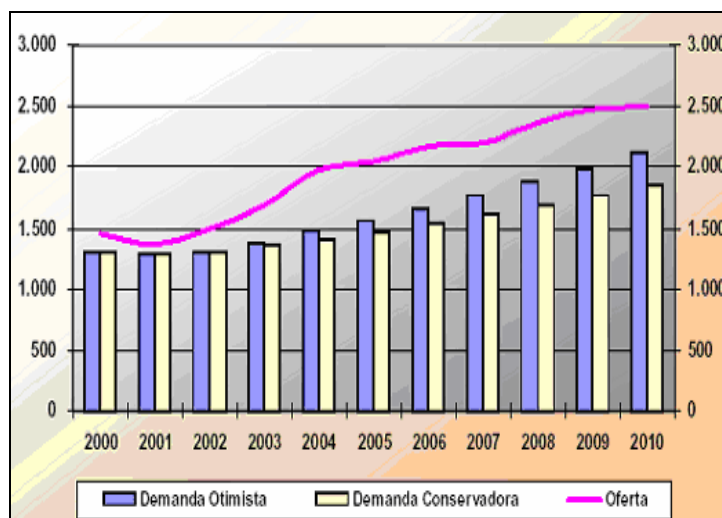


Figura 3. Demanda e oferta de propeno no período de 2000-2010 (ABIQUIM, 2003).

As projeções mostram que, para atender a demanda de eteno ao longo da década, até 2010, haverá necessidade da instalação de novas unidades produtivas ou aumento da produção das unidades já existentes. A Figura 4 mostra o incremento na capacidade mundial de eteno, propeno e benzeno em relação ao ano de 2000.

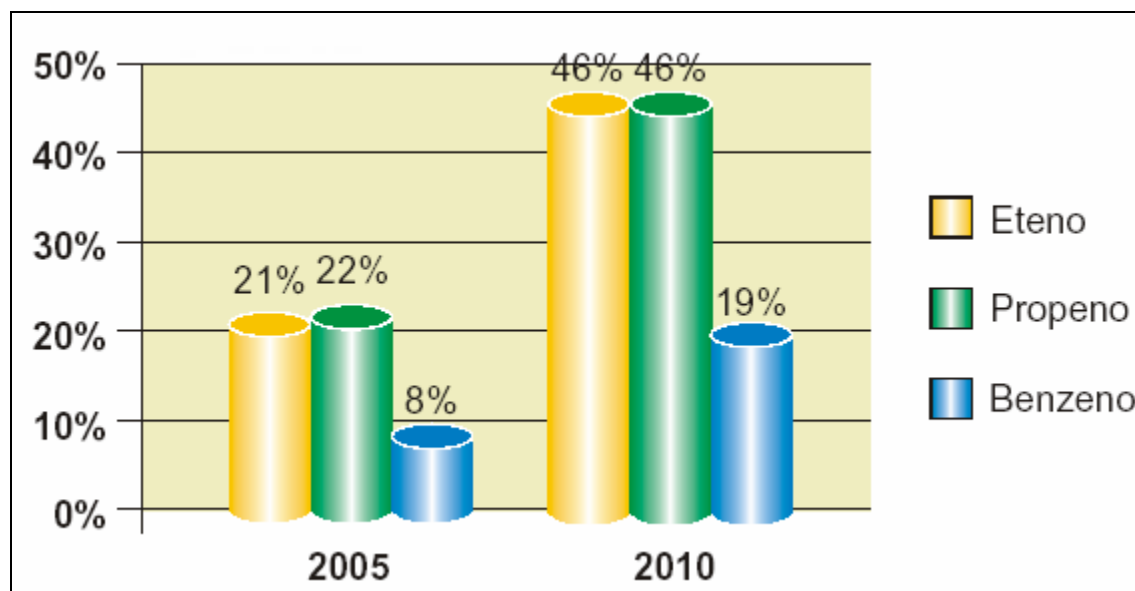


Figura 4. Incremento na capacidade mundial de eteno, propeno e benzeno em relação ao ano de 2000.

3. Disponibilidade de Matérias-Primas

Olefinas leves, tais como propeno e eteno, utilizadas para produzir uma ampla gama de produtos, entre eles o polietileno e o polipropileno, são tradicionalmente produzidas no país através do processo de pirólise ou *steam cracker* em centrais petroquímicas, tais como a Braskem, PQU, Copesul, que utilizam nafta petroquímica como matéria-prima principal. Para 2010, a tendência para a produção de petroquímicos básicos ainda será baseada em nafta, mas com um

aumento significativo no consumo de matérias primas alternativas, como etano e gasóleos, conforme Figura 5. Uma rota alternativa para produção de olefinas leves baseia-se na utilização do gás de refinaria oriundo do processo de craqueamento catalítico da unidade FCC.

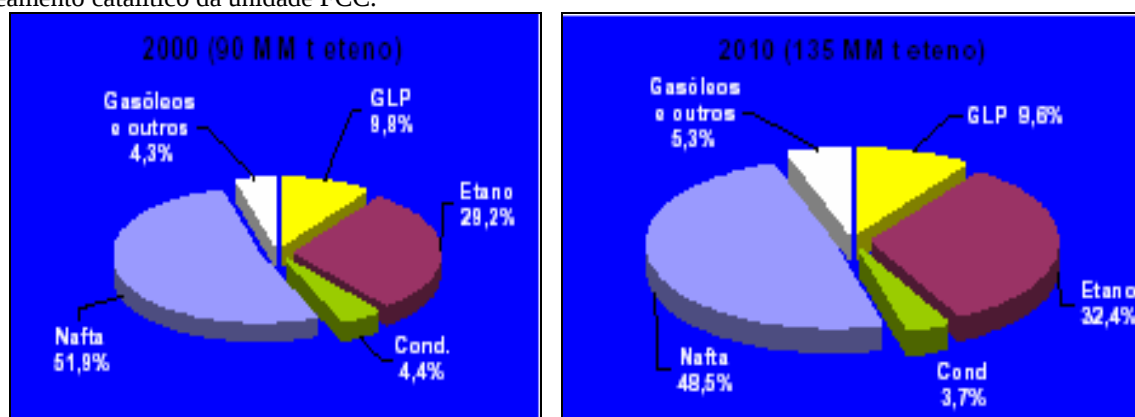


Figura 5. Consumo de matéria-prima para o setor petroquímico em 2000 e para 2010.

A nafta petroquímica, fração leve do petróleo obtida em Refinarias, tem uma produção correspondente em média a 5% da produção total de derivados e, na cadeia energética, concorre diretamente com a produção de gasolina. O consumo atual de nafta no Brasil é hoje da ordem de 10 milhões t/a, sendo cerca de 7 milhões t/a fornecidas pela Petrobras e 3 milhões t/a supridas por importações feitas diretamente pelas centrais, com um significativo gasto de divisas, da ordem de US\$ 1 bilhão/ano. Devido à limitações técnicas causadas pela natureza do óleo brasileiro, pesado e pobre em derivados leves, há uma redução na oferta dessa matéria-prima, criando assim um obstáculo para a expansão da indústria petroquímica no Brasil. A Figura 6 mostra o consumo de nafta petroquímica em m³.

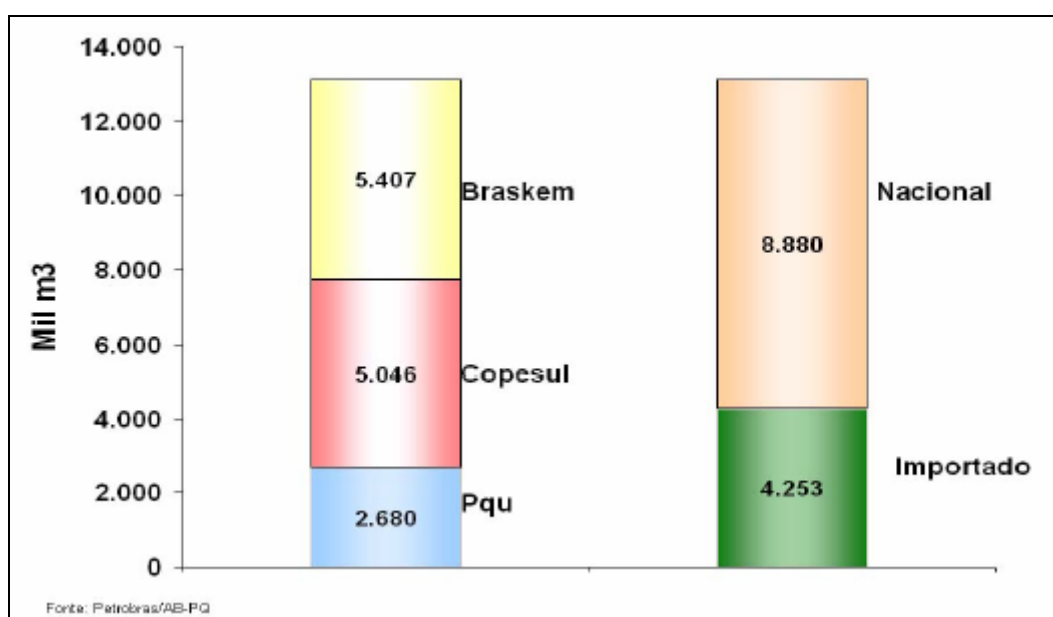


Figura 6. Consumo de nafta em m³ por origem e central petroquímica.

4. Novos Projetos

A expansão do parque de refino nacional esbarra na qualidade do óleo brasileiro, muito pesado e pobre em derivados leves, gerando assim uma certa deficiência em derivados de maior valor agregado. Diante deste cenário, novos projetos estão sendo concebidos com matérias-primas alternativas à nafta. A Rio Polímeros e o projeto de um Pólo Gás-químico na fronteira com a Bolívia, utilizam correntes C2 e C3 do gás natural. A expansão da PQU prevê o fornecimento de gases de refinaria e os projetos de expansão de polipropileno, utilizam propeno de refinaria como

matéria-prima. Essas soluções são, entretanto, limitadas pela quantidade disponível das matérias-primas e pela pequena diversidade dos produtos que podem ser produzidos (Gomes, Dvorsak e Heil, 2005).

Tendo em vista o atendimento do crescente mercado, a Petrobras, através do CENPES tem buscado constantemente alternativas tecnológicas que permitam produzir petroquímicos básicos a partir do petróleo nacional. Inovações no processo de craqueamento catalítico, particularmente nos sistemas de catalisadores, estão transformando as unidades convencionais de FCC, em importante instrumento na produção de olefinas leves.

5. FCC Petroquímico

Os processos de FCC Petroquímico, nas diferentes versões disponibilizadas pelos licenciadores, nada mais são que sucedâneos do processo convencional de FCC, porém com temperatura de reação e circulação de catalisador muito mais altas. Este par de valores, que configura uma severidade elevada, leva ao craqueamento das frações pesadas e médias, produzindo compostos leves da faixa do GLP e/ou do gás combustível, o que, associado ao uso de baixa pressão e de catalisadores adequados, maximizam o rendimento das olefinas leves (Pinho, 2005).

5.1 Condições Operacionais

As unidades convencionais de FCC operam com temperaturas de reação entre 490 e 550°C, conforme Figura 7. O aumento da temperatura no *riser* leva a um aumento significativo no rendimento de coque, de gás combustível, GLP, e principalmente, gasolina. Já as condições operacionais do FCC Petroquímico são muito mais severas que as de um FCC convencional, variando de 570-640°C conforme o produto desejado (eteno ou propeno). A partir de 550°C, aumenta-se a produção de GLP devido ao craqueamento da gasolina formada. Em aproximadamente 600°C, inicia-se o craqueamento do GLP formado e com isso, o aumento exponencial da produção de eteno. Portanto, a maximização de propeno exige temperaturas de reação entre 560 e 590°C, enquanto a maximização de eteno exige temperaturas de reação ainda mais elevadas, acima de 600°C.

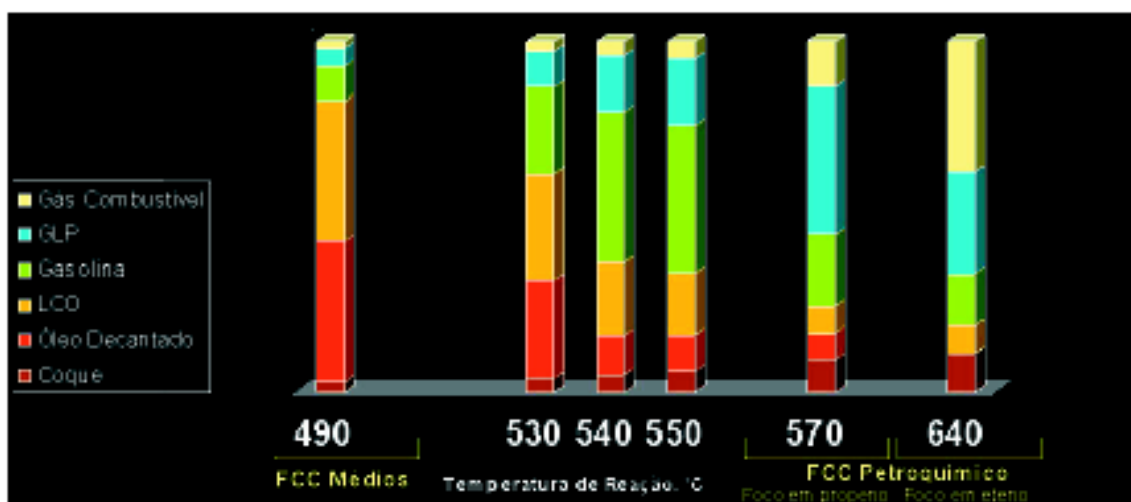


Figura 7. Influência das condições operacionais sobre o perfil de rendimentos de um FCC (Pinho, 2005).

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

A alta demanda térmica do *riser*, a alta endotermia das reações neste tipo de operação e o baixo delta coque das cargas normalmente requeridas no caso do FCC Petroquímico podem levar a um equilíbrio térmico em que torna-se necessário adicionar calor à unidade. Ainda assim, a relação catalisador/óleo será sempre muito elevada, na faixa de 15 a 30, e o rendimento de coque pode atingir valores acima de 10% peso, equiparáveis aos de um RFCC (unidade de resíduo), conforme Tabela 1.

Tabela 1. Perfil de Rendimentos Típico do FCC Petroquímico.

Tipo de FCC	Temperatura de Reação (°C)	Catalisador/Óleo (p/p)	Conversão % peso	Eteno % peso	Propeno % peso	Coque % peso
Convencional	520-550	6-8	81	0,8	5	4
Petroquímico Propeno	560-580	8-15	88	6	21	6
Petroquímico Eteno	600-660	20-30	92	20	18	11

5.2 Sistema Catalítico

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

Como vantagem adicional, o acréscimo de eteno não é acompanhado pelo aumento de produtos indesejáveis na faixa do gás combustível, tais como metano, etano e hidrogênio. Na verdade, a produção destes compostos diminui. A Figura 8 mostra os efeitos do aumento do conteúdo de ZSM-5 no inventário de catalisador no craqueamento de nafta craqueada em *riser* piloto a 620°C.

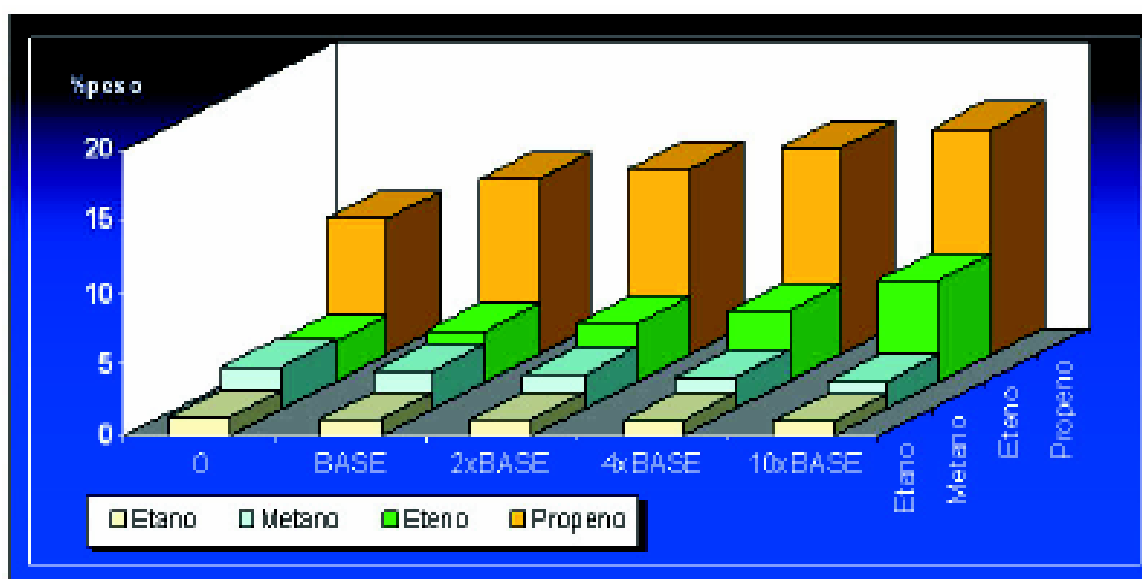


Figura 8. Influência do teor de cristal de ZSM-5 sobre o perfil de rendimentos (Pinho, 2005).

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

6. Considerações Finais

Diante da atual situação do refino no Brasil, observa-se que a expansão do parque de refino nacional esbarra na qualidade do óleo brasileiro, pesado e pobre em derivados leves, gerando assim uma certa deficiência em derivados de maior valor agregado. Para tentar contornar a situação e atender o crescente mercado nacional, o país recorre às importações de alguns desses derivados, dentre eles a nafta petroquímica.

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

Por ser um processo de alta rentabilidade econômica, uma vez que utiliza como carga um produto de baixo valor comercial, principalmente gasóleos e resíduos de vácuo, gerando produtos muito mais valorizados, o craqueamento catalítico é hoje um dos principais processos de refinação no país. A versatilidade das unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) permite que se possa operá-las de diferentes maneiras, de modo que, mediante um tipo de catalisador adequado e alguns ajustes nas condições operacionais, seja possível maximizar a produção de gasolina, de diesel ou olefinas leves.

A pressão do mercado petroquímico justifica as inovações propostas ao FCC convencional para o aumento da produção de olefinas leves. Uma das principais diferenças entre um FCC Petroquímico e um FCC convencional está no aumento da severidade reacional, tanto pelo aumento da relação catalisador óleo, quanto pelo aumento da temperatura de reação, que permite aumentar a geração de olefinas leves para valores extremamente elevados. Adicionalmente, o FCC Petroquímico utiliza sistemas catalíticos especiais, com ZSM-5 ou algum membro da família pentasil, que é um tipo de zeólita com menor tamanho de poro que a zeólita “USY”, utilizada no catalisador de FCC convencional. A tecnologia de preparo de aditivos à base de zeólita ZSM-5 tem evoluído rapidamente, graças a um esforço conjunto da Petrobras/CENPES e Akzo Nobel. Com isso o custo foi reduzido a menos da metade o que permitiu uma expansão da sua utilização em um maior número de unidades de FCC na Petrobras.

Atualmente o grande desafio da Petrobras é adequar os FCCs nacionais para maximizar petroquímicos, processando cargas mais pesadas, sobretudo o petróleo Marlim, oriundo da Bacia de Campos. O objetivo do CENPES é realizar estudos, oferecendo o sistema catalítico e processo de FCC mais adequado para o petróleo nacional.

7. Agradecimentos

À Agência Nacional de Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro.

8. Referências

- ABIQUM, Associação Brasileira da Indústria Química;.Demanda de Matérias-primas Petroquímicas e provável origem até 2010; 2003.
- PINHO, A. R. e Ramos, J. G. F.; Avanços do FCC Petroquímico. *6º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico*, 2005.
- GOMES, G., DVORSAK, P. e HEIL, T.; Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectivas. *Petro & Química*, n. 279, p. 60-66, 2005.