



IBP1206_06 DESAFIOS PARA A IMPLANTAÇÃO DE UMA REFINARIA PETROQUÍMICA NO BRASIL

Patrícia C. dos Santos¹, Peter R. Seidl², Suzana Borschiver³

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

A demanda global por insumos petroquímicos, principalmente pelas olefinas leves (eteno e propeno), superou as rotas convencionais de suprimento (“*Steam Cracker*”). Assim, várias empresas de engenharia na área de petróleo optaram por direcionar esforços no sentido de aumentar a produção de olefinas leves. A refinaria, originalmente idealizada para a produção de combustíveis, tornou-se uma alternativa para a produção de insumos petroquímicos, permitindo a concepção de refinarias petroquímicas, que englobam a 1ª geração da cadeia produtiva petroquímica e que podem ou não estar integradas a um complexo de 2ª e 3ª gerações. Este trabalho estuda os esquemas de refino mais adequados à integração refino-petroquímica, dadas as características do petróleo brasileiro e as principais tecnologias utilizadas para a promoção desta integração. No Brasil, as características do óleo (Marlin – 19,2°API) atuam como um desafio à concepção de uma refinaria petroquímica. Assim, processos de conversão profunda (hidrocrackeamento de resíduos e gasóleos, coqueamento retardado, FCC de resíduos) e de tratamento (hidrotratamento) também devem ser priorizados no esquema de refino, a fim de prover carga suficiente para o craqueamento. Portanto, a integração refino-petroquímica tem forte base lógica, porém demanda avanços tecnológicos que maximizem as frações leves a partir de óleos pesados como o Marlin.

Abstract

Global demand for petrochemical feedstocks, mainly light olefins (ethylene and propylene) has surpassed traditional supply routes (“*Steam Cracker*”). So, many engineering companies in petroleum industry directed efforts to increase their production. Thus, a refinery (originally projected for the production of fuels) has become an alternative to the production of petrochemical feedstocks, making the conception of petrochemical refineries that join first generation of petrochemical productive chain possible. These refineries may be or not integrated to a petrochemical complex of second and third generation. This work aims to study refining schemes more suitable to the refining-petrochemistry integration appropriate for Brazilian crude oil characteristics and available technologies for promoting this integration. An example of full integration of refinery with petrochemical complex is located on Jamnagar (India) and its capacity is 150,000bpd of medium quality. In Brazil, the abundant source of crude oil (Marlin – 19,2° API) presents a challenge for planning a petrochemical refinery. Processes of deep conversion (hydrocracking of residues and gasoils, delayed coking, residue FCC) and upgrading (hydrotreating) are also necessary for providing enough feedstock for cracking. Thus refining-petrochemistry integration has logical basis but demands technological advances that maximize residue upgrading for the production of light olefins, mainly from heavy crude oils.

1. O Cenário Petroquímico Atual

Dentro da indústria química nacional, o setor petroquímico representa um importante papel, sendo responsável pela produção de intermediários para todos os outros setores. Apesar desta importância estratégica, o segmento petroquímico é um dos que mais contribui para o *déficit* comercial da indústria química nacional.

¹ Graduanda de Engenharia Química – Escola de Química - UFRJ

² PHD, Químico Industrial – Escola de Química – UFRJ – Pesquisador Visitante

³ DSC, Engenheira Química – Escola de Química – UFRJ – Professora Adjunta

Gomes *et al* (2005) apontam que a competitividade da indústria petroquímica, sobretudo das empresas de primeira geração, é fortemente dependente da disponibilidade de matérias-primas. É justamente nesse ponto que entra a relevância da Petrobras no setor, já que é a única fornecedora de matéria-prima nacional. Equacionar a questão da matéria-prima é fundamental para viabilizar as expansões de capacidade, fundamentais para a manutenção da competitividade da indústria e para atender ao crescimento da demanda interna, evitando uma ampliação do déficit da balança comercial. Outros fatores de competitividade da indústria petroquímica são a escala de produção, o acesso à novas tecnologias, a facilidade de acesso ao mercado consumidor e o custo de capital.

Atualmente, no Brasil, principais matérias-primas deste setor são a nafta, o gás natural e os gases residuais de refinarias. Entretanto, as duas últimas fontes têm limitada quantidade disponível, não tendo participação expressiva na produção nacional de petroquímicos básicos. Assim, a nafta constitui a matéria-prima mais relevante do setor.

O fornecimento de nafta pela Petrobras mostra-se insuficiente, sendo que cerca de 30% do consumo dos três pólos petroquímicos nacionais baseados em nafta (São Paulo, Camaçari e Triunfo) é de origem importada. Este fato torna-se preocupante para a economia brasileira especialmente se contextualizado no cenário mundial, que prevê uma dificuldade de fornecimento de nafta, devido tanto à deterioração da qualidade dos óleos processados quanto ao crescimento da demanda por petroquímicos básicos a nível internacional, como mostram Houdeck *et al*, 2001; Len e Pavone, 2004; Marcilly, 2003; Plotkin, 2005 e Szklo *et al*, 2006, dentre outros. Além disso, Gomes *et al* (2005) explicitam que, ainda que haja uma redução no preço do petróleo no futuro, prevê-se a manutenção dos preços da nafta num patamar mais alto, em consequência de um crescimento do preço relativo da nafta em relação ao preço do petróleo. Entre 2002 e 2004, o preço da nafta partiu de cerca de US\$ 200/ton para mais de US\$ 400/ton, representando um crescimento de mais de 100%. Para julho do ano de 2006, espera-se que o preço da nafta vendida pela Petrobras no mercado interno alcance cerca de US\$ 620/ton, acumulando uma alta de 30,5% desde o início do ano, segundo Vieira (2006).

Diversos estudos (ABIQUIM, 2003; Gomes *et al*, 2005) indicam que a projeção da demanda pelas principais resinas termoplásticas superará a capacidade de produção atual em 2013, sendo que algumas resinas apresentarão *déficit* antes mesmo desta data. Assim, apenas o aumento da utilização da capacidade instalada não será suficiente para suprir o mercado interno.

Dentro deste cenário, a implantação de uma refinaria petroquímica apresenta-se como uma ótima alternativa de abastecimento, pois reduz a importação de matéria-prima petroquímica e permite um melhor aproveitamento do óleo nacional, que, devido às suas características de processamento, é vendido com deságio no mercado internacional.

2. A Refinaria Petroquímica Brasileira

A refinaria petroquímica, também chamada de unidade petroquímica integrada (UPI) ou unidade petroquímica básica (UPB), é voltada para a produção de insumos petroquímicos e derivados à base de óleos pesados, oriundos da Bacia de Campos. A unidade, orçada em aproximadamente US\$ 3,5 bilhões e que irá se constituir na central de um novo pólo petroquímico na região Sudeste (Itaboraí, Rio de Janeiro), será construída em parceria com o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e o grupo privado Ultra. Como indica Faccioli (2006), a partir de uma carga de 150 mil barris por dia (bpd), o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj) deverá produzir, anualmente, cerca de 1,3 milhão de toneladas de eteno, 900 mil toneladas de propeno, 360 mil toneladas de benzeno e 700 mil toneladas de paraxileno, além de derivados de petróleo, principalmente coque. A UPB será a base para o desenvolvimento de um parque industrial, reunindo uma central de utilidades e empresas de produção de produtos de segunda geração como polietileno, estireno, polipropileno, paraxilenos e etilenoglicol. No total, serão oito plantas industriais distintas além da refinaria, e investimentos adicionais de US\$ 3 bilhões a US\$ 3,5 bilhões no *downstream*.

Os complexos petroquímicos convencionais recebem a matéria-prima, nafta, produzida em refinarias por dutos ou por outros modais de transporte. Faccioli (2006) mostra que este projeto inova ao juntar, na mesma área industrial, a refinaria, a central petroquímica e as fábricas de segunda geração, além da possibilidade de instalação, em áreas vizinhas, de empresas de terceira geração. Desta maneira, são obtidos diversos benefícios, tais como:

- Economia de escala;
- Otimização de processos e melhor aproveitamento de utilidades, como correntes de vapor, energia, fluido refrigerante e outras;
- Produção de derivados de maior valor agregado;
- Aumento da segurança energética do país, por manter o nível de dependência internacional de diesel abaixo dos 20%, como avaliado por Tavares (2005);
- Menores custos de transporte e de armazenamento;
- Melhora na eficiência do processo de refino como um todo.

Dentre as tecnologias de processamento usadas, a unidade de craqueamento catalítico fluido (do inglês, FCC) tem importante papel de integração nesta unidade. O FCC, desenvolvido originalmente para a produção de gasolina de

alta octanagem, sofreu desenvolvimentos que permitiram a maximização da conversão em olefinas leves (principalmente eteno e propeno). Assim, este FCC petroquímico consegue converter gasóleo diretamente em olefinas leves, englobando as etapas de produção e posterior craqueamento da nafta. Entretanto, neste tipo de FCC, ainda há produção de nafta (em menor escala que em um FCC convencional), o que significa que a refinaria petroquímica necessitará também de uma unidade de craqueamento a vapor. Além disso, este processo possui elevada flexibilidade operacional, que possibilita ao refinador direcionar o perfil de produção de acordo com as exigências do mercado, respeitando algumas restrições. Logicamente que, como em qualquer outra refinaria, processos de separação, conversão, tratamento e auxiliares também serão necessários.

As características da carga a ser processada e o perfil de produção desejado exercem papel primordial na escolha dos processos de refino. No caso da refinaria petroquímica, o perfil de derivados que se pretende obter já está definido. Portanto, resta analisar a carga que, devido às características do petróleo nacional típico (Marlin), será responsável pela maior parte dos desafios da implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil.

3. Principais Desafios Apontados

Os principais desafios apontados neste estudo são fruto tanto da baixa qualidade da carga processada quanto da inexistência de processos de refino adequados ao óleo nacional. Estes dois fatores fazem com que a Petrobras e outras empresas de tecnologia na área de petróleo direcionem esforços para a desobstrução deste gargalo tecnológico, que impede um pleno aproveitamento do petróleo nacional.

3.1. Características do Óleo Nacional

A carga da refinaria será constituída de crus provenientes da região da Bacia de Campos, cujo óleo típico é o Marlin. Este óleo apresenta um baixo grau API, em função do qual pode ser classificado como pesado. Esta característica faz com que este tipo seja de processamento mais difícil e produza menos derivados nobres que um petróleo dito “convencional”, como o Árabe Leve. A grande quantidade de asfaltenos e poliaromáticos também é uma dificuldade a ser vencida, pois existe a tendência de formação de agregados e precipitados durante o refino, que podem causar entupimentos de tubulações e envenenamento de catalisadores.

O alto teor de componentes nitrogenados do Marlin interfere nos processos de conversão, pois o nitrogênio atua como um veneno temporário para o catalisador do FCC. Além disso, estes compostos, por oxidação, podem dar coloração indesejável aos derivados de petróleo. O índice de acidez naftênica, cuja evolução ao longo do tempo sugere ainda um aumento, significa que a refinaria petroquímica deve adaptar-se metalurgicamente para este fato, pois óleos com esta característica são extremamente corrosivos. A presença de metais contaminantes, como o níquel e o vanádio, também deve ser levada em consideração, pois estes compostos diminuem a atividade dos catalisadores.

Tavares (2005) cita que outro problema referente ao processamento do óleo pesado nacional deve-se ao fato de que os petróleos pesados e ultrapesados, ao serem extraídos, vêm com muita água. Isto causa problemas à área de exploração e produção (E&P), pois as plataformas precisam dispor de equipamentos de separação água/óleo muito maiores, o tempo de tratamento aumenta e há necessidade de uso de produtos químicos específicos, encarecendo o projeto. A autora aponta que uma solução que está sendo analisada é a possibilidade da construção de uma grande planta de separação água/óleo em terra, à beira-mar, que receberia os petróleos já semitratados das plataformas, concluindo o processo de retirada de água, para posterior envio do óleo bruto às refinarias. A água então, depois de tratada, seria descartada no mar, via emissário submarino. A vantagem desta solução para o refino está no fato de que o óleo bruto chegaria às unidades de processamento dentro dos limites especificados para a presença de água e sal. Ela mostra também que existe, paralelamente, o desenvolvimento de processos biotecnológicos alternativos aos tratamentos físico-químicos, que podem resultar também a redução de unidades operacionais para o tratamento do óleo.

3.2. Tecnologias de Refino Disponíveis

As tecnologias de refino disponíveis não se mostram totalmente adequadas ao processamento de cru nacional, pois, devido às características já citadas do petróleo nacional típico, são necessárias condições especiais de processamento. Atualmente, a oferta de óleos não-convencionais no mundo é crescente e verificam-se esforços no sentido de mudar este cenário tecnológico, porém, as maiores inovações ocorridas são incrementais, fruto de segundas modificações nos processos.

Em relação aos processos de separação, como a destilação a vácuo, notam-se um melhor entendimento das causas do coqueamento e aperfeiçoamentos nos modelos baseados nas propriedades intrínsecas dos óleos, que permitiram um aumento no ponto de corte do gasóleo de vácuo de 525°C para 590°C ou mais. Este melhoramento permite um significativo aumento de carga para o hidrocraqueamento e/ou o FCC às custas da redução de óleo combustível, como mostram Phillips e Liu (2003).

Já os processos de conversão sofreram maiores mudanças, objetivando principalmente a maior conversão de resíduos pesados (processos chamados de “fundo de barril”) e a maximização de derivados nobres (através de processos

catalíticos). Os processos de fundo de barril promovem uma conversão profunda da carga processada, possibilitando a obtenção de frações intermediárias e derivados de maior valor a partir de cargas de baixo valor comercial. Exemplos destes processos são o coqueamento retardado e o hidrocraqueamento catalítico (do inglês, HCC), que estão previstos na refinaria petroquímica do Rio de Janeiro. O coqueamento retardado, entretanto, produz destilados geralmente mais ricos em contaminantes que as frações equivalentes produzidas em outras unidades da refinaria. Abadie (2003) alega, por exemplo, que as frações de combustíveis obtidas a partir deste processo deverão ser previamente tratadas antes de se misturar ao *pool* de combustíveis. Portanto, apesar de esta tecnologia ser relativamente madura, ainda existe espaço para o desenvolvimento tecnológico, principalmente no que diz respeito ao melhor entendimento e controle dos parâmetros que afetam a formação e qualidade do coque produzido neste processo. O HCC, ao conjugar altas temperaturas e pressões na presença de catalisador e grandes volumes de hidrogênio, é capaz de processar uma grande variedade de cargas, com boa flexibilidade no perfil de produção. Abadie (2003) relata que, em função das severas condições de operação, são obtidos derivados de baixíssimo teor de impurezas, o que constitui uma vantagem deste processo. Entretanto, este processo possui alto custo operacional, devido à severidade de operação e o alto consumo de hidrogênio. Uma outra característica dos processos apontados é o alto custo de investimento quando comparado à unidades de conversão tradicionais.

A maximização de derivados nobres, como as olefinas leves, está centrada principalmente nas variações do FCC. O direcionamento tecnológico para este processo ocorreu em virtude do aumento da demanda por eteno e propeno (principalmente este), pois o processo tradicional de obtenção destas olefinas (craqueamento a vapor ou *Steam Cracker*, em inglês) baseia-se na nafta, cujo suprimento não é capaz de atender à crescente demanda. Além disso, várias referências (Marcilly, 2003; Len e Pavone, 2004) mostram que a taxa de crescimento mundial da demanda de propeno ultrapassou a de eteno, embora o consumo de eteno ainda seja o maior dentre as olefinas leves. Ocorre que, no craqueamento a vapor, o propeno sempre foi considerado como um subproduto da produção de eteno, sendo a produção de propeno por este método limitada e incapaz de sustentar esta nova demanda. Além disso, a nível mundial, as regulamentações governamentais em relação à qualidade dos derivados e as considerações sobre a dependência de combustíveis fósseis, fizeram com que os refinadores enxergassem uma oportunidade de negócios nos produtos petroquímicos derivados do FCC. Afinal, estes produtos têm um valor agregado muito maior que os combustíveis.

Assim, existe atualmente a disponibilidade de diversos processos de FCC petroquímico, que serão brevemente descritos a seguir. O *Deep Catalytic Cracking* (DCC) foi desenvolvido pelo *Research Institute of Petroleum Processing* (RIPP) e pela *Sinopec International*, ambos localizados na China. Chapin e Letzsch (1996) indicam que a *Stone & Webster* é a licenciadora exclusiva desta tecnologia fora da China. Os autores relatam que este processo pode ser operado em dois modos: Maximização de Propeno (Tipo I) ou Maximização de Iso-Olefinas (Tipo II). O Tipo I usa tanto o *riser* quanto o reator em condições severas, enquanto o Tipo II usa apenas o craqueamento no *riser*, como uma moderna unidade de FCC em condições mais brandas. Os produtos do DCC são olefinas leves, gasolina de alta octanagem, óleo leve de reciclo, *dry gas* e coque. Letzsch (1999) orienta que as cargas da unidade de DCC são tipicamente gasóleos de vácuo, mas misturas de nafta, destilados e óleos residuais também podem ser processados. Entretanto, as matérias-primas preferidas são cargas parafínicas pesadas, isto é, gasóleos de vácuo e resíduos atmosféricos. Rendimentos de até 20% (wt) em propeno podem ser atingidos com o uso de gasóleos de vácuo parafínicos. Para a maximização de olefinas, o DCC utiliza catalisadores com alto teor de ZSM5 e elevadas taxas de catalisador/óleo. Pinho e Ramos (2005) afirmam que existem sete unidades de DCC em operação, sendo seis delas na China e uma na Tailândia.

O *Catalytic Pyrolysis Process* (CPP) é um processo catalítico também desenvolvido pelo RIPP e pela Sinopec, que opera em temperatura mais elevada e com mais vapor do que seu antecessor, o DCC, conforme explica Chapin *et al* (2005). Ainda assim, essas condições são significativamente menos severas que aquelas no craqueamento a vapor. A *Stone & Webster* também é a licenciadora exclusiva desta tecnologia fora da China. Segundo os autores, o catalisador utilizado no CPP é a chave para o sucesso do processo. O catalisador consegue promover tanto mecanismos de reação com radicais livres quanto com íons carbênios. Também possui o gradiente de distribuição de tamanhos de poro necessário para assegurar o craqueamento necessário das olefinas de cinco a doze carbonos na faixa da gasolina, que leva à produção de olefinas leves. O catalisador possui um maior número de sítios ácidos de Lewis/Bronsted que um catalisador de FCC convencional, o que aumenta o rendimento de eteno. Devido às condições de operação, o catalisador possui propriedades de estabilidade térmica e resistência à erosão acentuadas. O CPP pode ser operado em três modos. O Modo de Operação de Máximo Propeno (CPP-1) atua com a menor severidade e a menor necessidade de vapor. O Modo de Máximo de Eteno (CPP-3) opera nas condições mais severas, com temperaturas de reação tão altas quanto 650°C e a maior quantidade de diluição com vapor (50%). O Modo Intermediário de Operação (CPP-2) opera entre as condições limites já expostas. O processo alega, em sua descrição, que opera com gasóleo de vácuo e cargas mais pesadas. O CPP é capaz de converter gasóleos pesados (temperatura média de ebulição de 427°C, densidade de 0,8821 ton/m³ e teor de enxofre de 0,11%(wt)) em 21%(wt) de eteno e 18%(wt) de propeno. Segundo Moreira (2006), já existe uma unidade de CPP em operação comercial na refinaria de Daqing, na China.

O PetroFCC é um processo de FCC petroquímico oferecido pela UOP. O processo incorpora a tecnologia proprietária RxCat, que permite o reciclo de catalisador gasto para a base do *riser*, como explicam Houdek *et al* (2001)

e Lesemann *et al* (2005). Nesta tecnologia, o catalisador gasto é misturado, em uma câmara de mistura denominada MxR, com o catalisador regenerado, aumentando o número de sítios ativos do catalisador disponível no *riser*. Então, esta mistura de catalisador gasto e regenerado segue um fluxo ascendente no *riser*, possibilitando altas razões catalisador/óleo que levam à uma elevada conversão e a um bom rendimento em propeno. De acordo com a UOP, a seção de conversão do processo usa uma zona de alta conversão e curto tempo de contato que opera a elevadas temperaturas de reator. O catalisador usado, cujo fornecedor é a Grace Davison, possui alto teor de uma zeólita característica. A partir de um gasóleo de vácuo típico, o PetroFCC é capaz de fornecer até 22%(wt) de propeno. Entretanto, Moreira (2006) indica que esta tecnologia ainda não é adequada para cargas pesadas, pois não é capaz de lidar com teores muito altos de coque no catalisador gasto, o que é um ponto crítico para a Petrobras devido à qualidade das cargas brasileiras, especialmente oriundas da Bacia de Campos. Uma primeira unidade de PetroFCC encontra-se em fase de projeto na Ásia, segundo Lesemann *et al* (2005).

O processo Superflex, originalmente desenvolvido pela *Arco Chemical Technology Inc.* e atualmente licenciado pela *Kellog Brown and Root (KBR)*, também busca aumentar o rendimento em eteno e propeno a partir de modificações no processo de FCC convencional, como é possível inferir através dos trabalhos de Len e Pavone (2004), e, Lesemann *et al* (2005). Este processo consegue produzir propeno e eteno numa razão de dois para um (em peso). A produção destas olefinas ainda é aumentada a partir do reciclo de compostos que não reagiram, o que possibilita que uma carga típica de FCC, composta por nafta leve, seja convertida em até 30%(wt) de propeno e 15%(wt) de eteno. O Superflex pode processar hidrocarbonetos na faixa de quatro a oito carbonos. A gasolina obtida através deste processo é rica em componentes BTX (que podem ser recuperados), o que torna o Superflex uma interessante opção para a produção de aromáticos. O processo usa a tecnologia de catalisador SF-100, especialmente desenvolvida pela Grace Davison. Esta tecnologia é baseada numa combinação da zeólita ZSM5 com alta estabilidade com uma tecnologia de matriz especial. Espera-se que a primeira unidade comercial do Superflex entre em operação este ano, na refinaria de Sasol Secunda (África do Sul).

O processo de FCC de alta severidade (HSFCC) propõe o aumento tanto da temperatura quanto da adição de ZSM5 para a promoção de um maior rendimento em olefinas leves, às custas de uma correspondente perda em gasolina, como apontado por Aitani *et al* (2000) e Redhwi *et al* (2005). Entretanto, a adição de ZSM5 mostra-se mais eficiente que a elevação da temperatura, pois não promove o aumento da produção de *dry gas* e coque. A temperatura de reação varia entre 550°C e 650°C. Este processo é fruto de uma parceria entre o *Center for Refining and Petrochemicals - The Research Institute - King Fahd University of Petroleum and Minerals* (localizado na Arábia Saudita) e o *Petroleum Energy Center* (localizado no Japão). O processo usa um reator de fluxo descendente (*downer*), que permite uma distribuição mais homogênea do tempo de residência da carga, facultando a maximização de gasolina e olefinas leves. O curto tempo de contato alcançado pela configuração *downer* favorece a minimização do craqueamento térmico, que concorre com as reações catalíticas. Reações sucessivas indesejáveis como as reações de transferência de hidrogênio, que consomem olefinas, também são suprimidas. Para obter este curto tempo de residência, o catalisador e os produtos têm que ser imediatamente separados após a saída do reator, o que fez com que fosse desenvolvido um separador aprimorado, eficiente e capaz de inibir reações indesejáveis e a formação de coque. Para compensar a queda de conversão devido ao curto tempo de contato, usa-se alta razão catalisador/óleo. Isto ressalta a contribuição do craqueamento catalítico frente ao térmico e ajuda a manter o balanço térmico. As cargas para este processo podem ser gasóleo de vácuo hidrotratado ou não, assim como resíduo hidrotratado de destilação. Dependendo das condições operacionais e da carga, é possível a conversão em propeno até 20%(wt), com uma conversão total de mais de 39%(wt) em olefinas leves. Ainda não existem unidades comerciais deste processo, mas os testes experimentais com plantas de 0,1bpd e 30bpd foram bastante positivos.

O Centro de Pesquisas (CENPES) da Petrobras também desenvolveu tecnologias na área de FCC petroquímico, contando com dois processos: *Duplo Riser* e *Downflow*. Pinho e Ramos (2005) informam que a Petrobras opera duas unidades com *Duplo Riser* Externo em condições similares às empregadas em um FCC Petroquímico com foco em maximização de propeno. São as unidades de FCC da Refinaria Presidente Bernardes-RPBC (desde 1992) e da Refinaria de Paulínea-REPLAN (desde 1995). Um dos *risers* destas unidades é projetado especificamente para o craqueamento de nafta. O conversor utilizado neste processo é do tipo *side-by-side*, em combustão total, de parede fria, permitindo o uso de aço carbono, com mínimo uso de internos e cujas características lhe conferem excelente estabilidade, comprovada em unidades comerciais. Entre as tecnologias que equipam o conversor, é possível destacar o sistema de separação rápida e os atomizadores de carga de alta eficiência, ambos patenteados pela Petrobras e de ampla utilização em suas unidades. Neste processo, as olefinas na faixa de destilação da gasolina são craqueadas através de catalisadores com aditivos à base de zeólitas ZSM5, fornecidos pela Fábrica Carioca de Catalisadores, da qual a Petrobras é sócia. Já o processo *Downflow*, que faz com que a carga e o catalisador (aditivado com ZSM5) percorram um fluxo descendente no reator, pretende alcançar os mesmos benefícios discutidos no caso do HSFCC. Moreira (2006) relata que a antiga unidade de FCC da Refinaria Landulpho Alves-RLAM deverá ser modificada para a operação em *downflow*, que já está com o projeto de engenharia básica concluído. Há indicações na mídia que prevêem que a tecnologia de FCC petroquímico a ser usada no Comperj será a do *Duplo Riser*.

Dentre as tecnologias de FCC petroquímico apontadas, é possível assinalar diversas características comuns, como o uso de aditivos ZSM5 e o aumento da temperatura do reator. É de se esperar, portanto, que estes processos também tenham limitações parecidas, derivadas principalmente da qualidade da carga a ser processada. Como explicitado por Pinho e Ramos (2005), as olefinas leves são compostos relativamente ricos em hidrogênio, tornando-se necessário o emprego de cargas também ricas em hidrogênio para atingir os altíssimos níveis de rendimento de eteno e propeno compatíveis com os de um FCC Petroquímico. Desta forma, a seleção da carga apropriada torna-se fundamental, sendo necessária a utilização de correntes ricas em hidrogênio e/ou cargas parafínicas. No entanto, a maioria dos crus produzidos no Brasil possui características naftênico-aromáticas, com menor conteúdo de hidrogênio, inadequadas para uso em um FCC Petroquímico. Desta forma, a Petrobras iniciou estudos para avaliar outras alternativas, incluindo a utilização de cargas oriundas da destilação, tais como nafta, diesel, QAV, ou correntes hidrotratadas. Outro ponto a ser levantado é a questão da pureza das olefinas obtidas, pois estas podem conter contaminantes indesejáveis nos processos petroquímicos, havendo a necessidade de uma etapa prévia de purificação.

Em relação aos processos de tratamento, nota-se uma maior disseminação dos processos de hidrotratamento, devido ao aumento da oferta de óleos não-convencionais no mercado, que possuem um teor mais elevado de impurezas. Esta etapa também tem importante papel para o cumprimento de regulações ambientais de derivados e de especificações de carga para os processos catalíticos. No projeto da refinaria petroquímica do Rio de Janeiro está previsto o hidrotratamento da nafta e de médios (oriundos do coqueamento retardado e da destilação). Por tratar cataliticamente as frações com hidrogênio, este processo também contribui para a demanda de hidrogênio na refinaria, elevando os custos operacionais.

3.3. Exemplos de Complexos Petroquímicos Integrados no Mundo

O agrupamento da cadeia petroquímica num mesmo lugar segue a lógica da competitividade, buscando sinergias entre os parceiros comerciais. Entretanto, ainda são poucos os complexos petroquímicos totalmente integrados como o Comperj. Atualmente, há mais dois empreendimentos deste tipo no mundo: um já em funcionamento na Índia e outro em etapa de planejamento na Arábia Saudita.

O complexo indiano, como mostra Maitra *et al* (2000), localiza-se em Jamnagar (no estado indiano de Gujarat) e tem capacidade de 540.000 bpd de crus de qualidade média. A planta objetiva a maximização de para-xileno, enquanto otimiza a produção de polipropileno. Além disso, há a produção de combustíveis de padrão global. Para alcançar tais objetivos, a refinaria conta com processos como hidrotratamento, coqueamento retardado e FCC Petroquímico. O projeto tentou aproveitar ao máximo as economias de escala assim como a otimização dos processos e do uso de utilidades como energia, hidrogênio e água (principalmente). Para alcançar esta capacidade de processamento tão elevada, muitas unidades são as maiores do mundo atualmente, como o FCC (130.000bpd) e o coqueamento retardado (122.000bpd). A capacidade de produção de polipropileno, por exemplo, é de 600.000 toneladas por ano. Um projeto desta magnitude e complexidade envolveu muito esforço conjunto dos engenheiros da UOP, Bechtel e Reliance.

O complexo árabe será fruto de uma *joint-venture* entre a Saudi Aramco e a Sumitomo Chemical Company Ltd, envolvendo um investimento de cerca de US\$ 8,5 bilhões na localidade de Rabigh. O projeto aumentará a capacidade de uma refinaria já existente (com capacidade de 400.000bpd), com a inserção de unidades secundárias de refino. A capacidade de produção será de 1,3 milhão de toneladas de eteno por ano e 900 mil toneladas de propeno por ano, o que enquadrará este complexo como um dos maiores do mundo.

4. Conclusão

A integração completa das operações petroquímicas e de refinaria fornece a oportunidade de maximizar a produção de derivados de maior valor agregado na mais competitiva estrutura de custos, devido às oportunidades de otimização baseadas no suprimento de matérias-primas, na utilização de correntes residuais e em custos variáveis, tais como os de combustíveis, vapor e balanços energéticos. O Comperj ainda possui outros aspectos estratégicos, como a melhoria do saldo da balança comercial brasileira de derivados de petróleo (devido ao uso de petróleo nacional) e o fortalecimento da competitividade do *downstream* nacional.

Entretanto, a execução de um projeto deste porte não é tarefa fácil. Os principais desafios levantados para a implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil originam-se da falta de adequação das tecnologias de refino disponíveis às características do petróleo nacional típico (Marlin). Neste sentido, identificou-se que os principais gargalos tecnológicos residem nos processos de conversão. Assim, torna-se necessário desenvolver ainda mais as tecnologias que permitem a maximização de derivados nobres a partir de cargas pesadas, como nos processos de craqueamento catalítico e térmico.

O FCC petroquímico, proveniente de modificações no processo de um FCC convencional, pode ser considerado o “coração” da refinaria petroquímica, por promover a produção direta de olefinas leves. Diversas empresas de petróleo detêm tecnologia nesta área, inclusive a Petrobras. Entretanto, os processos existentes enfrentam limitações,

referentes à qualidade da carga a ser processada e ao perfil de produção passível de ser obtido, que fomentam a pesquisa nesta área.

Portanto, a integração refino-petroquímica tem forte base lógica, porém demanda avanços tecnológicos que maximizem a conversão de resíduos, principalmente aqueles provenientes de óleos pesados como o Marlin.

5. Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

6. Referências

- AITANI, A.; YOSHIKAWA, T.; INO, T. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. *Catalysis Today*, v. 60, p. 111–117, 2000. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>, acessado em março, 2005.
- ABIQUIM Demanda de matérias-primas petroquímicas e provável origem até 2010. Associação Brasileira da Indústria Química, 2003
- Abadie, E. Apostila sobre processos de refinação. PETROBRAS/RH/UC/DTA. 2003.
- CHAPIN, L. E., LETZSCH, W. S. Deep catalytic cracking. *PTQ Winter 1996/1997*. Disponível em <http://www. www.eptq.com>, acessado em setembro, 2005.
- CHAPIN, L., McCUE, D., SWATY, T. Catalytic Pyrolysis Process for Light Olefin Production. In: *7th International Petrochemical Technology Conference*, Atenas, Grécia. Junho, 2005.
- FACCIOLI, C. Refinaria do Rio terá US\$ 3,5 bi. *Jornal do Commercio*, quarta-feira, 29 de março de 2006.
- GOMES, G., DVORSAK, P., HEIL, T. Indústria Petroquímica Brasileira: situação atual e perspectiva. Estudo setorial do BNDES. Disponível em <http://www.bndes.gov.br>, acessado em junho, 2006.
- HOUDECK, J. M., HEMLER, C. L., PITTMAN, R. M., UPSON, L. L. Developing a process for the new century. *PTQ Spring 2001*. Disponível em <http://www. www.eptq.com>, acessado em setembro, 2005.
- LEN, A. S., PAVONE, T. An alternative option for producing light olefins. *PTQ Winter 2004*. Disponível em <http://www. www.eptq.com>, acessado em setembro, 2005.
- LESEMANN, M., CHENG, W. C., NEE, J. R. D., SOBRINOS, S., McELHINEY, G. Taking FCC Propylene to new levels. In: *ERTC 10th Annual Meeting*, Viena, Áustria, 2005.
- LETZSCH, W. S. Petrochemical building blocks from heavy oils. *PTQ Summer 1999*. Disponível em <http://www. www.eptq.com>, acessado em setembro, 2005.
- MARCILLY, C. Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 47–62, 2003. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>, acessado em março, 2006.
- MOREIRA, F. S. Alternativas tecnológicas para a maximização da produção de olefinas leves a partir de petróleos pesados. Projeto Final de Curso. Escola de Química/UFRJ. Fevereiro, 2006
- PHILLIPS, G., LIU, F. Invest in the future. *Hydrocarbon Engineering*, September 2003.
- PINHO, A. R. e RAMOS, J. G. F. Avanços do FCC Petroquímico. In: *6º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico*. Rio Grande do Sul, Brasil. Setembro, 2005.
- PLOTKIN, J. S. The changing dynamics of olefins supply/demand. *Catalysis Today*, v. 106, p. 10-14, 2005. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>, acessado em março, 2006.
- REDHWI, H., INO, T., FUJIYAMA, Y., KLEEMEIER, K., DEAN, C., AL-NEMER, M., ABUL-HAMAYEL, M., MAADHAH, A. Meeting olefins demand in a novel FCC technology. In: *18º Congresso Mundial de Petróleo..* Johannesburg, África do Sul. Setembro, 2005
- MAITRA, P.; FOLKERS, J.; COLES, P. Integrating a refinery and petrochemical complex *PTQ Autumn 2000*. Disponível em <http://www. www.eptq.com>, acessado em agosto, 2005.
- SZKLO, A. S.; MACHADO, G.; SCHAEFFER, R.; SIMÕES, A. F.; MARIANO, J. B. Placing Brazil's heavy acid oils on international markets. *Energy Policy*, v. 34, p. 692–705, 2006. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>, acessado em março, 2006.
- TAVARES, M. E. E. Análise do Refino no Brasil: Estado e Perspectivas - Uma Análise “Cross-Section”. Tese de Doutorado. Programa de Planejamento Energético/COPPE/UFRJ. Março, 2005.
- VIEIRA, A. Nafta baterá novo recorde histórico, diz consultoria. *Valor Online*, sexta-feira, 30 de junho de 2006.