UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ANA PAULA RIOS MAZIN

A INTEGRAÇÃO REFINO-PETROQUÍMICA VISANDO À PRODUÇÃO DE AROMÁTICOS NO BRASIL SOB A ÓTICA DA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Rio de Janeiro

2014

ANA PAULA RIOS MAZIN

A INTEGRAÇÃO REFINO-PETROQUÍMICA VISANDO À PRODUÇÃO DE AROMÁTICOS NO BRASIL SOB A ÓTICA DA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores:
Suzana Borschiver, D.Sc.
Rodrigo Pio Borges Menezes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Mazin, Ana Paula Rios.

A Integração Refino-Petroquímica Visando à Produção de Aromáticos no Brasil sob a Ótica da Prospecção Tecnológica. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

xvi, 123 p., il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, 2014.

Orientadores: Suzana Borschiver e Rodrigo Pio Borges Menezes

1. Integração Refino-Petroquímica. 2. Produção de Aromáticos. 3. Prospecção Tecnológica. I. Borschiver, Suzana. (Orient.). II. Menezes, Rodrigo Pio Borges (Orient.) III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. IV. Título.

A INTEGRAÇÃO REFINO-PETROQUÍMICA VISANDO À PRODUÇÃO DE AROMÁTICOS NO BRASIL SOB A ÓTICA DA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

ANA PAULA RIOS MAZIN

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Aprovada por:

_____

Profa. Suzana Borschiver, D.Sc – Orientadora

_____

Rodrigo Pio Borges Menezes, D.Sc – Orientador

_____

Prof. Estevão Freire, D.Sc

_____

Márcia França Ribeiro Fernandes dos Santos, D.Sc

_____

Mariana Rubim de Pinho Accioli Doria, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2014

Aos meus familiares, por me apoiarem nesta incrível jornada.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por sempre duvidarem da conclusão deste trabalho daquela forma única que na verdade transmite toda a confiança que têm em mim.

Aos meus orientadores, Profa. Suzana Borschiver e Rodrigo Pio Borges Menezes, pelo apoio intelectual e muitas vezes psicológico nas horas de desespero.

Aos meus queridos colegas da Petrobras, pelo apoio moral e técnico. Em especial ao chefe Vinicius, pela compreensão fundamental e pelo entusiasmo.

A Tânia, por muitas vezes ter sido o farol que me manteve no curso certo, me ajudando a manter o equilíbrio entre o importante e o necessário, e pelo carinho.

Aos meus amigos em geral, pelo apoio.

Em especial a Aline Rezende, pelo apoio técnico, pela inspiração e pela motivação sem preço. Sem seu apoio certamente não teria terminado este trabalho.

Em especial aos meus amigos de faculdade, por me ajudarem a chegar até aqui. A Clarissa, por me mostrar que eu não queria desistir. Ao Thiago, por me suportar durante as disciplinas. A Nádia e Bernardo, por me ajudarem a não perder a cabeça no caminho.

Em especial aos meus amigos do CENPRO, por me ajudarem a passar pelo desafio de terminar o curso sem desistir de perseguir meu mestrado simultaneamente.

Em especial aos meus amigos mais antigos, do CEN. Ao Caio, por sempre me ouvir e compartilhar comigo meus momentos de desespero e de revolta, minhas dúvidas e minhas certezas.

Ao corpo docente e funcionários da Escola de Química da UFRJ.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo apoio financeiro no início do mestrado.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou
sobre aquilo que todo mundo vê”
(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Mazin, Ana Paula Rios, **A Integração Refino-Petroquímica Visando à Produção de Aromáticos no Brasil sob a Ótica da Prospecção Tecnológica**. Orientadores: Suzana Borschiver e Rodrigo Pio Borges Menezes. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014, Dissertação (Mestrado).

A integração refino-petroquímica visa aproveitar as sinergias existentes entre os negócios de forma a agregar valor para ambos. Para o refino, as principais oportunidades são destinar correntes de usos pouco nobres a mercados mais interessantes e diversificação do portfólio, o que oferece maior segurança frente às incertezas no mercado de combustíveis. Já para a petroquímica, a integração com o refino pode representar o acesso a matérias-primas mais competitivas, integração de utilidades e garantia de suprimento. A integração refino-petroquímica no Brasil é corrente no segmento de olefinas como resultado da produção de propeno e gases combustíveis nas refinarias. Porém, uma área que parece relegada a segundo plano é a produção de aromáticos básicos, em especial o benzeno e o p-xileno. Para estes produtos, espera-se um aumento da demanda no país que não será acompanhado por um aumento na oferta. Neste cenário, o presente trabalho estuda as possibilidades de oferta destes petroquímicos básicos a partir de correntes de refino, como GLP, naftas, reformados e óleos combustíveis, através da prospecção de tecnologia. As pesquisas realizadas mostraram que as tecnologias tradicionais de reforma catalítica e interconversão de aromáticos são ainda alvo de intensa atividade inovativa, o que evidenciou uma oportunidade para aumento da produção de aromáticos: o processamento conjunto e interconversão dos reformados das refinarias de São Paulo, que pode se beneficiar de sinergias com o complexo aromático da Braskem também neste estado. Duas alternativas interessantes também se apresentam com base nas demais tecnologias levantadas durante a prospecção tecnológica, ambas já disponíveis comercialmente. A primeira seria a instalação de uma unidade com tecnologia baseada em dehidrociclooligomerização utilizando o GLP do pré-sal, aproveitando possíveis sinergias com o reformado da Reduc e com o complexo aromático do Comperj. A outra seria a instalação de uma unidade em São Paulo para utilizar na produção de aromáticos o LCO proveniente das refinarias locais como matéria-prima em um processo de hidrocraqueamento, também aproveitando possíveis sinergias com o complexo aromático da Braskem.

Palavras-chave: integração refino-petroquímica, produção de aromáticos, prospecção tecnológica.

ABSTRACT

Mazin, Ana Paula Rios, **Refinery-Petrochemical Integration Aiming at Aromatics Production in Brazil under the Perspective of Technology Forecasting**. Supervisors: Suzana Borschiver and Rodrigo Pio Borges Menezes. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014, Dissertation (Master of Science).

Integrating refining and petrochemical industries aims to aggregate value to both industries through their business' synergies. On one side, the refining industry has the opportunity to redirect streams of lesser uses to more interesting markets, diversifying their portfolio and therefore gaining more stability when going through fuel market oscillations. On the other side, the petrochemical industry might gain access to more competitive raw materials, as well as to profit from opportunities of utility integration and guaranteed supply. Such integration in Brazil already happens in the olefin segment as a result of propane and cracking off-gas production in refineries. However, less attention seems to be dedicated to the production of basic aromatics, especially benzene and p-xylene. For these products, a rise in demand is expected in the country, without a corresponding increase in their offer. In this scenario, this work analyses possibilities for producing these basic chemicals from current refining streams, such as LPG, naphthas, reformates and fuel oils, through technology forecasting techniques. The conducted research shows that traditional technologies for catalytic reforming and interconversion of aromatic compounds are still target of innovative initiatives, which brings to light an opportunity for an increase in the production of aromatic compounds in the joint processing and interconversion of reformates from São Paulo refineries, which could benefit from synergies with Braskem's aromatic complex in that same state. There are also two interesting alternatives based on other technologies emerged during technology forecasting, both commercially available: One being the installation of a unit based on dehydrocycleoligomerization technology to use the LPG from the pre-salt layer, enjoying possible synergies with existing Rio de Janeiro refinery reformate and the future aromatic complex in the same area. Another would be the installation of a unit in São Paulo to produce aromatics using LCO from the local refineries and processing it through mild hydrocracking, also enjoying synergies with Braskem's aromatic complex.

Keywords: refinery-petrochemical integration, aromatics production, technology forecasting

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Histórico da matriz energética mundial. 6
Figura 2.2: Esquema de refino: destilação simples. 8
Figura 2.3: Esquema de refino: destilação e craqueamento. 10
Figura 2.4: Esquema de refino: destilação, craqueamento e coqueamento. 11
Figura 2.5: Esquema de refino: destilação, craqueamento, coqueamento e reforma. 13
Figura 2.6: Esquema de refino: hidrocraqueamento catalítico. 14
Figura 2.7: Histórico da produção anual dos principais derivados energéticos. 18
Figura 2.8: Histórico do consumo aparente anual dos principais derivados energéticos. 19
Figura 2.9: Mercado de diesel. 20
Figura 2.10: Mercado de gasolina A. 21
Figura 2.11: Mercado de nafta petroquímica. 22
Figura 2.12: Volume de nafta petroquímica produzida por volume de petróleo refinado. 23
Figura 2.13: Preços médios de importação de nafta, gasolina A e diesel. 24
Figura 2.14: Mercado de GLP. 26
Figura 2.15: Projeção do mercado dos principais derivados energéticos. 28
Figura 2.16: Projeção de oferta e demanda de nafta petroquímica no país. 29
Figura 2.17: Projeção de oferta e demanda de GLP no país. 30
Figura 3.1: Estrutura da indústria petroquímica. 31
Figura 3.2: Esquema simplificado de uma unidade de pirólise a vapor de cargas líquidas. 34
Figura 3.3: Esquema simplificado de complexo de produção de aromáticos. 37
Figura 3.4: Evolução da produção de petroquímicos básicos. 43
Figura 3.5: Evolução do consumo aparente de resinas termoplásticas. 44
Figura 3.6: Projeção da matriz de matérias-primas para a produção de eteno. 46
Figura 4.1: Unidade de recuperação de propeno. 53
Figura 4.2: Processos de conversão de componentes da corrente C_4. 55
Figura 5.1: Cadeia dos produtos petroquímicos derivados de aromáticos. 62
Figura 5.2: Mercado de benzeno. 65
Figura 5.3: Usos do benzeno em 2012. 66
Figura 5.4: Consumo aparente indireto de benzeno. 67
Figura 5.5: Mercado de poliestireno. 67
Figura 5.6: Mercado de tolueno. 68
Figura 5.7: Mercado de o-xileno. 70

Figura 5.8: Mercado de anidrido ftálico. 70
Figura 5.9: Mercado de p-xileno. 71
Figura 5.10: Produção de derivados de p-xileno. 72
Figura 5.11: Mercado de ácido tereftálico + DMT. 72
Figura 6.1: Representação esquemática da metodologia de prospecção tecnológica. 74
Figura 6.2: Distribuição dos artigos relevantes por ano de publicação. 77
Figura 6.3: Distribuição geográfica dos artigos relevantes. 78
Figura 6.4: Distribuição dos artigos relevantes por tipo de instituição. 79
Figura 6.5: Distribuição dos artigos relevantes por assunto principal. 80
Figura 6.6: Distribuição dos artigos relevantes por alvo da pesquisa. 81
Figura 6.7: Distribuição de artigos relevantes por processo. 82
Figura 6.8: Distribuição dos artigos relevantes por produto. 84
Figura 6.9: Distribuição das patentes por ano de depósito. 85
Figura 6.10: Distribuição de patentes relevantes por país. 85
Figura 6.11: Distribuição das patentes relevantes por tipo de depositante. 86
Figura 6.12: Distribuição das patentes concedidas por cessionário. 87
Figura 6.13: Distribuição de patentes relevantes por assunto principal. 88
Figura 6.14: Distribuição das patentes relevantes por processo. 89
Figura 6.15: Distribuição das patentes relevantes por produto. 90
Figura 6.16: Esquema geral do processo Cyclar. 92
Figura 6.17: Rendimentos médios do processo Cyclar. 92
Figura 6.18: Esquema geral da unidade de LCO-x. 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Classificação dos principais processos de refino. 7
Tabela 2.2: Capacidades de craqueamento catalítico fluido das refinarias da Petrobras. 10
Tabela 2.3: Refinarias em operação no Brasil, suas capacidades e suas datas de partida. 17
Tabela 3.1: Petroquímicos básicos e seus produtos finais. 32
Tabela 3.2: Rendimentos da pirólise a vapor de acordo com a carga. 33
Tabela 3.3: Unidades de produção da Braskem. 42
Tabela 3.4: Capacidades de produção do projeto Comperj original 45
Tabela 4.1: Correntes de refino e seus usos na petroquímica. 49
Tabela 4.2: Aplicações de butenos e butanos e composição do C_4 de FCC. 51
Tabela 4.3: Capacidades de produção de propeno das refinarias da Petrobras 57
Tabela 4.4: Potencial de produção de HLR das refinarias da Petrobras 58
Tabela 4.5: Capacidades de reforma catalítica no Brasil. 59
Tabela 6.1: Parâmetros de busca da prospecção tecnológica. 76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abiplast – Associação Brasileira da Indústria do Plástico

Abiquim – Associação Brasileira da Indústria Química

ABS – copolímero: acrilonitrila butadieno estireno

Anfavea – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

BTX – benzeno, tolueno e xileno

CDI – Conselho de Desenvolvimento Industrial

CNP – Conselho Nacional do Petróleo

Comperj – Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro

Copene – Companhia Petroquímica do Nordeste

Copesul – Companhia Petroquímica do Sul

CR – coqueamento retardado

CS – cloro e soda

CVP – coque verde de petróleo

DCE – 1,2 dicloroeteno

Deten – Deten Química S.A.

DHCO – dehidrociclooligomerização

DMT – dimetiltereftalato

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

ETBE – Éter etil-terc-butílico

FCC – craqueamento catalítico em leito fluidizado (do inglês *fluid catalytic cracking*)

Finep – Financiadora de Estudos e Projetos

FOB – *free on board*

GLP – gás liquefeito de petróleo

HCC – hidrocraqueamento catalítico

HDT – hidrotratamento

HLR – hidrocarboneto leve de refinaria

IFP – *Institut Français du Pétrole*

INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial

LAB – linear alquilbenzeno

LABS – linear alquilbenzeno sulfonado

LCO – *light cycle oil*

Lubnor – Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste

MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia

MDIC – Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior

MME – Ministério de Minas e Energia

MTBE – Éter metil-terc-butílico

MVA – Monômero de Acetato de Vinila

MVC – Monômero de Cloreto de Vinila

NCM – Nomenclatura Comum do Mercosul

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

OD – Óleo Decantado

OSBL – *Outside Battery Limits*

P&D – Pesquisa e Desenvolvimento

PAC – Programa de Aceleração do Crescimento

PBR – Borracha de polibutadieno

PE – Polietileno

PET – Politereftalato de etileno

Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A.

Petroquisa – Petrobras Química S.A.

PP – Polipropileno

PPSA – Petroquímica Paulínia S.A.

PQU – Petroquímica União S.A.

PSA – *pressure swing adsorption*

PVA – Acetato de polivinila

PVC – Cloreto de polivinila

QAV – Querosene de Aviação

Recap – Refinaria de Capuava

Reduc – Refinaria de Duque de Caxias

Refap – Refinaria Alberto Pasqualini

Regap – Refinaria Gabriel Passos

Reman – Refinaria Isaac Sabbá

Repar – Refinaria Presidente Getúlio Vargas

Replan – Refinaria de Paulínia

Revap – Refinaria Henrique Lage

RioPol – Rio Polímeros S.A.

RLAM – Refinaria Landulpho Alves

Rnest – Refinaria Abreu e Lima

RPBC – Refinaria Presidente Bernardes

RPCC – Refinaria Potiguar Clara Camarão

SAN – Copolímero de estireno com acrilonitrila

SBR – Borracha de Butadieno Estireno

TDI – Diisocianato de tolueno

UNIB – Unidade de Insumos Básicos

UNIDO – *United nations industrial development organization*

UPGN – Unidade de Processamento de Gás Natural

USPTO – *United States Patent and Trademark Office*

LISTA DE SÍMBOLOS

C_x: hidrocarbonetos com x átomos de carbono

C_x^-: hidrocarbonetos com x ou menos átomos de carbono

C_x^+: hidrocarbonetos com x ou mais átomos de carbono

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 2. REFINO 6

2.1. A Cadeia do Petróleo 6

2.2. Processos e Esquemas de Refino 7

2.2.1. Destilação Atmosférica 8

2.2.2. FCC 9

2.2.3. Coqueamento Retardado 11

2.2.4. Reforma Catalítica 12

2.2.5. HCC 13

2.3. Panorama do Refino no Brasil 15

2.3.1. Histórico e Situação Atual 15

2.3.2. Perspectivas Futuras 26

CAPÍTULO 3. PETROQUÍMICA 31

3.1. A Cadeia Petroquímica 31

3.2. Processos Tradicionais de Primeira Geração 32

3.2.1. Pirólise a Vapor 33

3.2.2. Reforma Catalítica 34

3.2.3. Recuperação e Separação de Aromáticos 35

3.2.4. Interconversão de Aromáticos 35

3.3. Panorama da Petroquímica no Brasil 37

3.3.1. Histórico e Situação Atual 37

3.3.2. Perspectivas Futuras 45

CAPÍTULO 4. INTEGRAÇÃO REFINO-PETROQUÍMICA 48

4.1. Aspectos gerais 48

4.2. Correntes e Processos de Integração 52

4.2.1. Olefinas leves 53

4.2.2. FCC Petroquímico 55

4.2.3. Aromáticos 56

4.3. Panorama de Integração Refino-Petroquímica no Brasil 56

4.3.1. Integração Refino-Petroquímica para produção de Aromáticos 59

CAPÍTULO 5. O NEGÓCIO DOS AROMÁTICOS 62

5.1. A Cadeia dos Aromáticos 62

5.2. Análise do Mercado 63

5.2.1. Metodologia de Análise do Mercado 63

5.2.2. Benzeno 65

5.2.3. Tolueno 68

5.2.4. O-Xileno 69

5.2.5. P-Xileno 71

CAPÍTULO 6. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA 74

6.1. Metodologia de Prospecção Tecnológica 74

6.2. Análise de Artigos Científicos 77

6.2.1. Análise Macro 77

6.2.2. Análise Meso 79

6.2.3. Análise Micro 81

6.3. Análise de Patentes Concedidas 84

6.3.1. Análise Macro 84

6.3.2. Análise Meso 88

6.3.3. Análise Micro 89

6.4. Análise das Tecnologias Levantadas 91

6.4.1. Cyclar 91

6.4.2. LCO-x 93

6.4.3. Novos Processos 95

6.5. Considerações Finais 96

CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES 98

7.1. Sugestões para estudos futuros: 103

CAPÍTULO 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 104

ANEXO 1 113

ANEXO 2 ..... **114**

ANEXO 3 ..... **118**

Capítulo 1. Introdução

O cenário atual para a petroquímica apresenta características peculiares e desafiadoras. Por um lado tem-se o aumento da demanda por produtos petroquímicos, que acompanha o crescimento do país. Por outro lado, tem-se o aumento dos custos logísticos da principal matéria-prima utilizada no Brasil, a nafta petroquímica, o alto custo de investimento decorrente do aquecimento do mercado de construção civil, e a perda de competitividade da indústria petroquímica nacional frente às matérias-primas produzidas a partir de gás natural, dado os baixos preços deste insumo no mundo (Seidl, Borschiver, Leite, & Santos, 2012).

Neste contexto, a busca por competitividade e redução de custos leva a uma busca por matérias-primas alternativas e aumento de capacidade com baixo investimento. Adicionalmente, observa-se um aumento da participação de matérias-primas renováveis como resultado da crescente pressão para o desenvolvimento sustentável (Santos, 2008).

Uma alternativa que se apresenta neste cenário é a busca da integração e aumento de eficiência ao longo da cadeia de produção, em especial no elo mais próximo à indústria petroquímica: o refino. O refino apresenta uma alta complexidade de processos e correntes, apresentando grande potencial para fornecimento de matérias-primas complementares e alternativas (Seidl, Borschiver, Leite, & Santos, 2012). Adicionalmente, com as perspectivas atuais de investimento no parque de refino nacional e de desenvolvimento da produção de gás natural da camada pré-sal, espera-se um aumento na disponibilidade de cargas para a indústria petroquímica, em especial de etano, GLP e nafta (Petrobras, 2013).

Em particular, a problemática que a presente dissertação vem analisar se baseia na aparente estagnação do setor dos aromáticos no Brasil, e suas causas e consequências. É possível que um novo ciclo de desenvolvimento deste setor no país não possa ocorrer por intermédio de investimentos em tecnologias consolidadas devido à perda de competitividade estrutural. Resta, portanto, avaliar o desenvolvimento dessa indústria através da inovação.

Segundo o manual de Oslo (OCDE, 1997), “Uma inovação é a implementação de um produto (bem ou serviço) novo ou significativamente melhorado, ou um processo, ou um novo método de marketing, ou um novo método organizacional nas práticas de negócios, na organização do local de trabalho ou nas relações externas.”. Esta definição abrange diferentes tipos de

inovação, os quais podem ser divididos nas seguintes categorias: inovação de produto, de processo, de marketing e organizacional.

Para o escopo da presente dissertação, os tipos de inovação de maior relevância são a inovação de produto e a inovação de processo. Inovação de produto "é a introdução de um bem ou serviço novo ou significativamente melhorado no que concerne a suas características ou usos previstos. Incluem-se melhoramentos significativos em especificações técnicas, componentes e materiais, softwares incorporados, facilidade de uso ou outras características funcionais.". Já a inovação de processo pode ser definida como "a implementação de um método de produção ou distribuição novo ou significativamente melhorado. Incluem-se mudanças significativas em técnicas, equipamentos e/ou softwares." (OCDE, 1997).

O Manual de Oslo destaca ainda que "As inovações de produto incluem a introdução de novos bens e serviços, e melhoramentos significativos nas características funcionais ou de uso dos bens e serviços existentes.", enquanto que "As inovações de processo podem visar reduzir custos de produção ou de distribuição, melhorar a qualidade, ou ainda produzir ou distribuir produtos novos ou significativamente melhorados." (OCDE, 1997).

A classificação de uma inovação em inovação de produto ou de processo pode ser complicada em alguns contextos, por exemplo, no contexto da presente dissertação. Isto porque inovações em processos de produção de aromáticos realizadas por empresas de refino ou de petroquímica visando redução de custos ou melhoria de qualidade em sua própria estrutura produtiva podem ser consideradas inovações de processo, pois se encaixam claramente na segunda definição apresentada. Porém, se a mesma inovação for realizada por uma empresa de licenciamento de tecnologia, cujo produto oferecido ao mercado é o próprio processo, então se pode argumentar que a inovação oferece um produto novo ou melhorado ao mercado, portanto constitui uma inovação de produto. Adicionalmente, por se tratar do segmento de *commodities*, em especial de matérias-primas básicas, não é esperada a presença da inovação de produtos nos aromáticos em si (Martins, 1994). De qualquer forma, pela natureza da pesquisa realizada nesta dissertação, pode-se afirmar que as inovações discutidas serão sempre de processo ou de produto.

Outra distinção relevante entre tipos de inovação é quanto ao impacto causado pela inovação no mercado. O Manual de Oslo define uma inovação radical ou disruptiva como aquela que "causa um impacto significativo em um mercado e na atividade econômica das empresas nesse mercado." e ressalta que uma dificuldade destas inovações é que nem sempre uma

inovação disruptiva causa seu impacto no momento da implantação, portanto sua identificação nem sempre é simples (OCDE, 1997). Esta definição, no entanto, engloba dois conceitos que para outros autores são distintos, conforme apresentado a seguir.

Leifer et al. (2000) definem uma inovação incremental como uma inovação focada na melhoria de custo ou de características de produtos ou serviços existentes, com base em seu refinamento ou expansão. Como contraponto da inovação incremental, os autores definem a inovação radical como a inovação focada no desenvolvimento de novos produtos ou negócios, com base em novas ideias e tecnologias ou em reduções de custos substanciais, e que transformam a economia de um negócio.

Observa-se que ambos os conceitos apresentados pelo autor são calcados na forma de inovação, ou seja, em como esta é alcançada, e como ela se diferencia do estado anterior do produto ou processo dentro da organização inovadora. Alusão é feita para o impacto no negócio, mas este não é o aspecto mais significativo dentro da definição apresentada pelos autores.

Já Clayton Christensen (Christensen, 1997) define a inovação sustentadora como a inovação que busca a melhoria de desempenho em um produto ou negócio existente. Desta forma, uma inovação sustentadora pode ser incremental ou radical em termos de sua distinção do estado atual, porém não causa mudança significativa no paradigma em que o produto se insere. Já a inovação de ruptura, ou disruptiva, segundo o autor, é a inovação que surge com um novo conceito que a diferencia dos demais produtos ou processos existentes. Por muitas vezes o desempenho é inferior aos produtos estabelecidos no mercado, porém alguma outra característica de interesse para o público alvo distingue a inovação.

Desta forma, é estabelecida uma diferença entre os critérios de classificação incremental versus radical e de sustentação versus disruptiva, sendo que o primeiro critério diz respeito à natureza da inovação e o segundo, ao seu impacto no mercado. O primeiro critério pode ser analisado com relativa facilidade conhecendo-se o paradigma do setor onde a inovação se insere, porém o segundo critério muitas vezes só pode ser aplicado quando uma inovação já atingiu níveis de maturidade e penetração tais que permitam uma análise de seu impacto no mercado.

No estudo em questão, a aplicação de tecnologias maduras e disponíveis para desenvolver ainda mais a indústria de aromáticos no Brasil poderia envolver melhorias nos trens de

separação e interconversão de benzeno, tolueno e xilenos no âmbito das reformas da Petrobras e outras detidas pela Braskem. A inovação incremental poderia estar representada pela utilização de uma matéria-prima não convencional, como o GLP. Já as soluções disruptivas envolveriam a mobilização de matérias-primas totalmente novas, como correntes pesadas ou correntes renováveis.

Para levantar o comportamento inovativo do setor de produção de aromáticos com ênfase nas tecnologias que utilizam como matérias-primas correntes de refino ou processamento de gás natural, o ponto de vista adotado na presente dissertação é o da prospecção tecnológica. A prospecção tecnológica pode ser definida como a tentativa de previsão de desenvolvimentos em um campo tecnológico particular. Seu objetivo é o suporte a decisões através da identificação dos gargalos tecnológicos, estabelecimento de taxas de progresso viáveis, referências e alternativas existentes (Chen, Lin, Huang, & Chan, 2012).

Uma visão mais ampla de prospecção tecnológica define esta como o processo de tentativa sistemática de olhar para o futuro da ciência, tecnologia, economia e sociedade no longo prazo, com o objetivo de identificar as áreas de pesquisa estratégicas e as tecnologias emergentes genéricas que provavelmente renderão maiores benefícios econômicos e sociais (Martin, 1995).

Diversos programas governamentais foram dedicados a estudos de prospecção tecnológica ao redor do mundo, com o objetivo de realizar investimentos direcionados e aumentar a competitividade de setores específicos da economia. Fatores relevantes para este comportamento incluem o aumento da competição internacional, maiores restrições sobre os gastos públicos, complexidade crescente da economia global e importância crescente do desenvolvimento científico e tecnológico (UNIDO, 2005).

A utilização da prospecção tecnológica no âmbito de empresas também é relevante, principalmente como forma de priorização de programas de pesquisa e desenvolvimento, gerenciamento de riscos em inovação, desenvolvimento de propriedade intelectual e aumento de competitividade de produtos e processos (Technology futures analysis methods working group, 2004). Estes estudos podem ser encarados como uma interessante ferramenta às organizações, a fim de que estas consigam reagir estrategicamente (adquirir flexibilidade) às súbitas mudanças de rumo das tendências mundiais (Borschiver, 2013).

O respaldo que a ampla utilização dos conceitos abordados pela prospecção tecnológica traz para esta técnica torna esta uma abordagem natural para avaliações de tecnologias emergentes e de inovação incremental na indústria. Especialmente na presente dissertação, a abordagem escolhida é particularmente adequada em vista do comportamento da inovação no setor de aromáticos básicos, que apresenta um caráter maduro em grande parte das tecnologias utilizadas, porém, com a presença ocasional de inovação radical nos processos de produção.

Um aspecto importante da prospecção tecnológica é que esta deve sempre estar ligada a fatores sociais e de mercado, e não deve ser dominada por aspectos de ciência e tecnologia exclusivamente (UNIDO, 2005). Desta forma, estudos de prospecção tecnológica devem sempre buscar fazer uma ponte entre o desenvolvimento tecnológico e o panorama do mercado no setor industrial em avaliação.

Em vista do exposto, o presente trabalho objetiva apresentar oportunidades existentes para utilização de correntes de refino e processamento de gás natural para a produção de benzeno, tolueno e xilenos. Seu desenvolvimento se dará inicialmente mediante o estabelecimento do panorama do refino e da petroquímica nacional, o que inclui uma análise dos principais processos tradicionais, do histórico do desenvolvimento destas indústrias no país e das perspectivas futuras. Este panorama se divide entre o Capítulo 2 e o Capítulo 3.

Em seguida, no Capítulo 4, parte-se para uma análise da integração refino-petroquímica, na qual é abordada a conceituação básica desta estratégia, seguida de uma revisão dos trabalhos relevantes da literatura sobre o assunto e o panorama nacional de desenvolvimento desta integração. A análise do mercado de benzeno, tolueno e xilenos e seus derivados é realizada no Capítulo 5, com o objetivo de estabelecer o panorama geral deste mercado no país e as perspectivas futuras.

No Capítulo 6 é realizada a prospecção de tecnologias de produção de aromáticos através da pesquisa de patentes e artigos, com o objetivo de identificar novos processos que se coloquem como diferentes para a introdução de inovação no setor dos aromáticos. Por fim, no Capítulo 7 a dissertação se encerra com uma discussão sobre os resultados encontrados e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2. Refino

Este capítulo se propõe a apresentar a indústria do refino, em especial os principais processos de refino que têm impacto na integração refino-petroquímica, bem como o panorama atual e as perspectivas futuras desta indústria no Brasil.

2.1. A Cadeia do Petróleo

O petróleo é uma das principais fontes de energia utilizadas no mundo, e sua relevância dentro da matriz cresceu rapidamente na segunda metade do século passado. Na Figura 2.1 a seguir pode ser observado o histórico da composição da matriz energética mundial, que ilustra a relevância adquirida pelo petróleo:

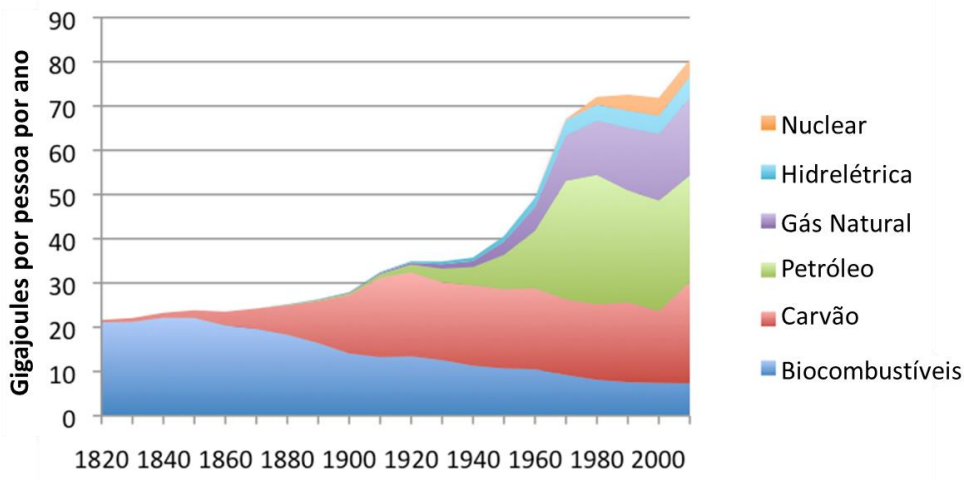

Figura 2.1: Histórico da matriz energética mundial.
Fonte: adaptado de Tverberg (2012)

Além do uso energético de seus derivados, existem outros usos relevantes para algumas frações de petróleo, como na formulação de lubrificantes e como matérias-primas para a indústria química. Esta complexidade e variedade de aplicações faz com que o petróleo seja o centro de uma elaborada cadeia de suprimento, que envolve desde a produção do petróleo em poços terrestres ou marítimos, até a distribuição de seus derivados para o mercado consumidor ou para processamento na indústria, passando pela movimentação e processamento dos intermediários.

Como uma matéria-prima complexa, para que seu potencial possa ser aproveitado o petróleo necessita sofrer um elaborado processamento de forma a gerar os diversos derivados, cujos objetivos e requisitos para aplicação são os mais variados. Nesse sentido, o refino de petróleo

é o elo da cadeia do petróleo que consiste basicamente em um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados (ANP, s.d.).

A seguir, o refino do petróleo, seus processos e esquemas serão explicados em maior detalhe.

2.2. Processos e Esquemas de Refino

Os processos de refino empregados em refinarias podem ser divididos em processos de separação, processos de conversão e processos de tratamento. Existem ainda os chamados processos auxiliares. Na Tabela 2.1 a seguir podem ser observados os principais processos de refino e sua classificação:

Tabela 2.1: Classificação dos principais processos de refino.
Fonte: elaborado a partir de do Brasil, Araújo, & de Souza (2011)

Processos de Separação
Destilação (atmosférica e a vácuo)
Desasfaltação
Recuperação de Aromáticos
Desaromatização
Desparafinação
Desoleificação
Adsorção de n-parafinas
Processos de Conversão
Processos térmicos
Craqueamento Térmico
Coqueamento Retardado
Pirólise
Processos catalíticos
Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado - FCC
Hidrocraqueamento Catalítico - HCC
Alquilação Catalítica
Reforma Catalítica
Processos de Tratamento
Tratamentos Convencionais
Tratamento com Aminas
Tratamento Cáustico
Hidrotratamento
Processos Auxiliares
Geração de Hidrogênio
Recuperação de Enxofre
Tratamento de Águas Ácidas

A seleção dos processos de refino que irão compor o esquema de processamento de uma refinaria é determinante para seu sucesso como empreendimento. De maneira geral, pode-se afirmar que a lucratividade do refino de petróleo depende fortemente da flexibilidade permitida pelos processos adotados. Esta flexibilidade consiste na possibilidade de variar o

perfil de derivados produzidos e de petróleos consumidos de acordo com as melhores oportunidades do mercado (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

A seguir os principais processos de refino relevantes para a presente dissertação e os esquemas de refino que comumente empregam estes processos serão apresentados.

2.2.1. Destilação Atmosférica

O esquema de refino mais simples para a produção de derivados de petróleo é constituído apenas pela destilação atmosférica, na qual o petróleo é separado grosseiramente em frações de acordo com sua faixa de ebulição, para constituir os produtos gás combustível de refinaria, GLP, nafta, querosene, diesel e óleo combustível (ANP, s.d.).

A produção de gás de refinaria neste caso é muito baixa. Isso ocorre pois o petróleo utilizado como carga da destilação atmosférica de forma geral foi previamente estabilizado, ou seja, grande parte de seus componentes mais leves foram extraídos no processamento primário (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

Por ser uma unidade de separação, a destilação atmosférica não altera a natureza química dos hidrocarbonetos e contaminantes presentes no petróleo processado. Desta forma, não é comum encontrar olefinas e diolefinas nas correntes produzidas por destilação direta, visto que estas espécies não ocorrem no petróleo (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

A seguir pode ser observado um esquema da unidade de destilação atmosférica e o esquema de refino que utiliza apenas esta unidade (Figura 2.2):

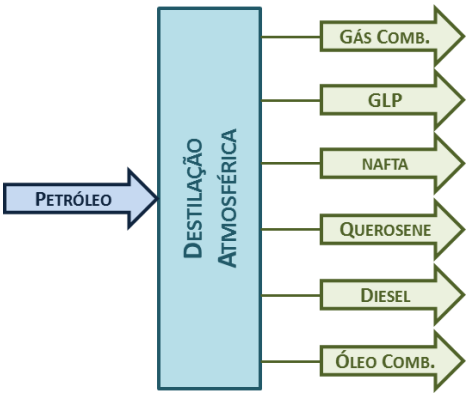

Figura 2.2: Esquema de refino: destilação simples.
Fonte: elaborado a partir de ANP (ANP, s.d.)

Neste esquema, o perfil de produção é fortemente dependente das características do óleo cru, e o processo apresenta baixíssima flexibilidade, a qual é alcançada apenas por uma seleção adequada de petróleos e variação nas temperaturas de corte das correntes dentro dos limites

alcançáveis na unidade. Esta flexibilidade reduzida dificulta o atendimento das rigorosas especificações de produtos vigentes atualmente, limitando o portfólio de produtos possíveis de serem produzidos por uma refinaria com esta configuração (ANP, s.d.).

2.2.2. FCC

A unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado, ou FCC (do inglês *fluid catalytic cracking*), tem como objetivo principal a produção de uma corrente com alta octanagem[1], a nafta craqueada, para ser utilizada na formulação de gasolina, sendo também relevante a produção de uma corrente de GLP rico em olefinas, em especial propeno e butenos (ANP, s.d.).

Na unidade de FCC ocorre a decomposição química dos hidrocarbonetos pesados em hidrocarbonetos mais leves sob ação de alta temperatura e na presença de catalisador adequado. Além de nafta craqueada e GLP, ocorre também a geração de um gás de topo, o qual é rico em eteno, e de frações mais pesadas ricas em poliaromáticos, o LCO (do inglês *light cycle oil*), de faixa de destilação próxima à do diesel, e o OD (óleo decantado) (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

O FCC pode ser operado de forma a maximizar sua potencial produção de nafta craqueada ou de GLP, de acordo com as condições de operação e os aditivos utilizados no catalisador. O principal aditivo utilizado atualmente em FCCs é o ZSM-5, que é um promotor de sobrecraqueamento de nafta em GLP e que tem como efeito secundário o aumento da octanagem da nafta craqueada (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

A carga da unidade de FCC é formada basicamente pelos gasóleos de vácuo gerados pela destilação do resíduo atmosférico em condições de vácuo, sendo que este resíduo atmosférico teria como destinação alternativa o óleo combustível. Desta forma, nota-se que a inclusão das unidades de FCC e destilação a vácuo no esquema de refino permite a flexibilização da produção e a geração de produtos de maior valor agregado (ANP, s.d.).

O esquema de refino que inclui as unidades de FCC e destilação a vácuo pode ser observado abaixo (Figura 2.3):

[1] A octanagem é uma especificação determinada pela ANP para a gasolina relacionada à qualidade da queima deste combustível em motores do ciclo Otto, e é influenciada positivamente pela presença de hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos ou fortemente ramificados.

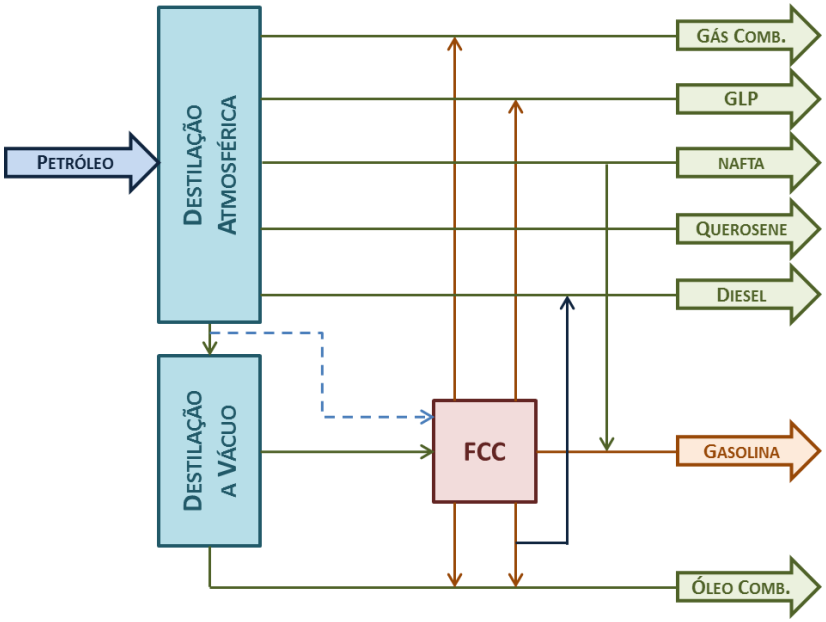

Figura 2.3: Esquema de refino: destilação e craqueamento.
Fonte: elaborado a partir de ANP (ANP, s.d.)

Neste esquema, uma fração do óleo diesel normalmente é utilizada para corrigir a viscosidade do óleo combustível final, de forma a permitir sua venda como produto especificado. O LCO produzido no FCC pode ser utilizado para formulação do diesel, porém sua qualidade é ruim e normalmente é necessário hidrotratamento para remoção de seus contaminantes, o que está representado pela seta azul escura na Figura 2.3 (ANP, s.d.).

A Petrobras possui unidades de FCC em dez de suas refinarias, sendo que as capacidades totais de craqueamento de cada uma destas podem ser observadas na Tabela 2.2 a seguir:

Tabela 2.2: Capacidades de craqueamento catalítico fluido das refinarias da Petrobras.
Fonte: elaborado a partir de Perrone & Silva Filho (2013)

Refinaria	Capacidade de FCC (total), m^3/d
Replan	16.000
Reduc	7.500
RLAM	15.000
Revap	12.000
Repar	9.200
RPBC	9.500
Regap	6.200
Refap	3.100
Recap	3.000
Reman	500

Uma tecnologia alternativa ao FCC tradicional é o FCC de resíduo, ou RFCC. Nesta tecnologia, o resíduo atmosférico é usado diretamente como carga de uma unidade de FCC, dispensando a necessidade de uma unidade de destilação a vácuo, conforme indicado pela seta tracejada na Figura 2.3.

2.2.3. Coqueamento Retardado

O objetivo principal do coqueamento retardado é a produção de correntes para composição do *pool* de diesel. É um processo de craqueamento térmico de correntes pesadas, que utiliza como carga entre outras correntes o resíduo de vácuo e gera produtos gasosos e líquidos com ampla faixa de destilação e o coque verde de petróleo - CVP (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

Os gasóleos leve e médio de coqueamento apenas podem ser utilizados na formulação de diesel após passarem por hidrotratamento, tendo em vista seus altos teores de enxofre, nitrogênio, olefinas e seu baixo número de cetano[2]. O gás combustível de coqueamento é composto basicamente por hidrogênio, metano, etano e eteno, contaminado por H_2S (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011). A seguir o esquema de uma refinaria com unidades de FCC e CR é apresentado de forma simplificada (Figura 2.4):

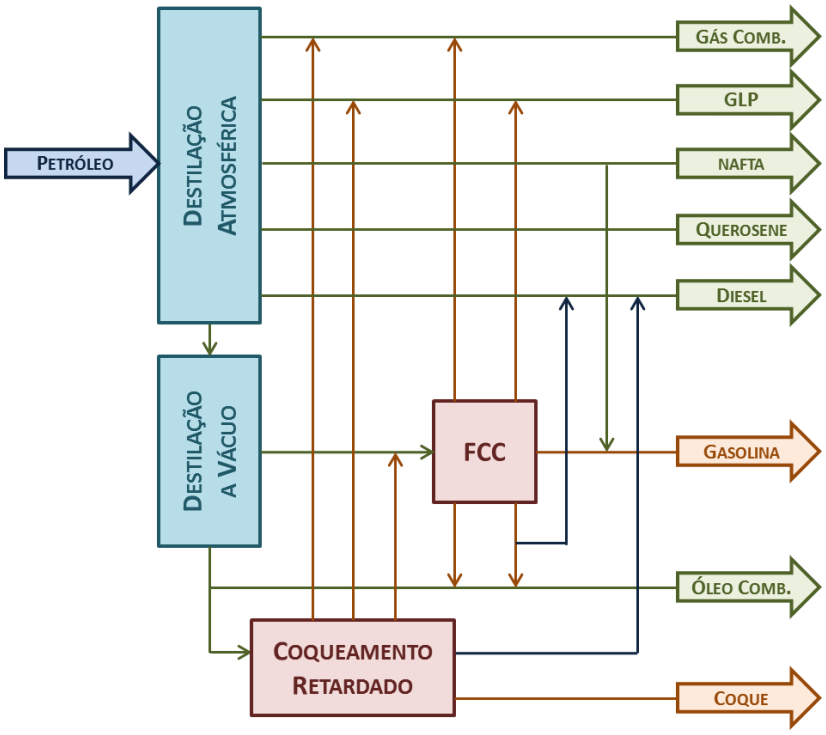

Figura 2.4: Esquema de refino: destilação, craqueamento e coqueamento.
Fonte: elaborado a partir de ANP (ANP, s.d.)

A adição de uma unidade de coqueamento retardado ao esquema de refino aumenta significativamente sua rentabilidade por permitir um aumento na oferta de diesel em detrimento de óleo combustível (ANP, s.d.).

[2] O número de cetano é uma especificação ANP para o diesel relacionada à qualidade da queima deste combustível em motores de ciclo diesel, e é influenciada positivamente pela presença de hidrocarbonetos parafínicos lineares.

A produção de coque pode ser vantajosa de acordo com o contexto no qual a refinaria se insere: sua facilidade logística para movimentar este produto comparativamente ao óleo combustível, sua localização relativa ao mercado e a qualidade do coque produzido (ANP, s.d.).

2.2.4. Reforma Catalítica

Outro processo de conversão que produz uma corrente de alta octanagem para formulação de gasolina é a reforma catalítica. Neste processo, é utilizado um catalisador para promover a aromatização da corrente, gerando o chamado reformado, GLP e uma corrente de gás rica em hidrogênio, o qual pode ou não ser recuperado (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

A nafta reformada, ou simplesmente o reformado, possui alto teor de hidrocarbonetos aromáticos e é isenta de olefinas. Sua faixa de destilação é semelhante à da carga. Desta forma, o ponto inicial da nafta processada tem grande impacto na concentração de aromáticos leves no reformado produzido, em especial de benzeno, que é uma espécie cuja presença na gasolina é limitada. Normalmente, quando o objetivo da reforma é a produção de reformado para formulação de gasolina, a nafta que serve como carga tem seu ponto inicial de ebulição controlado para minimizar a presença de moléculas de seis átomos de carbono (Parkash, 2003).

No refino, a unidade de reforma catalítica tem o papel de aumentar a produção de gasolina sem prejudicar sua qualidade de estabilidade, já que produz uma corrente de alta octanagem e livre de olefinas e diolefinas (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011). De forma geral, a corrente de reformado permite uma maior utilização de correntes de baixa octanagem na formulação de gasolina, o que aumenta o volume total produzido deste derivado.

A seguir o esquema de refino que inclui uma unidade de reforma catalítica é representado de forma simplificada (Figura 2.5):

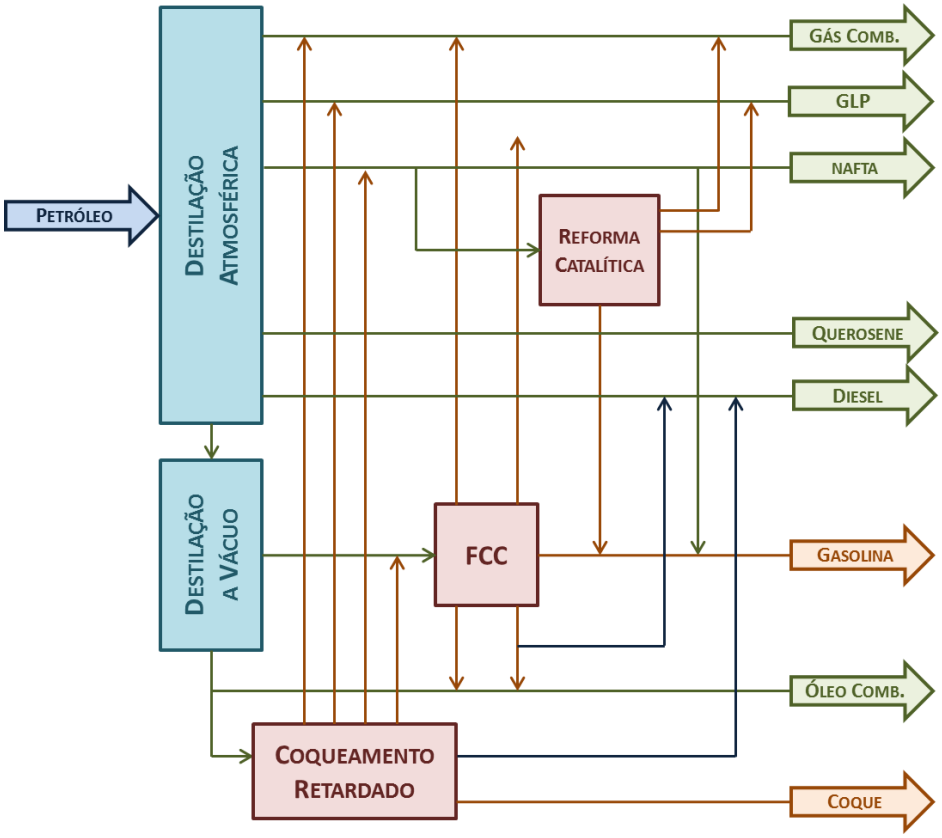

Figura 2.5: Esquema de refino: destilação, craqueamento, coqueamento e reforma. Fonte: elaboração própria.

A produção de hidrogênio pela unidade de reforma catalítica pode ser aproveitada para alimentar unidades de hidrotratamento para combustíveis. Neste caso, é necessária a purificação deste hidrogênio, empregando-se, por exemplo, unidades de PSA (*pressure-swing adsorption*), que recuperam até 90% do hidrogênio presente na corrente (UOP, s.d.).

A unidade de reforma catalítica pode ter seu foco na produção de aromáticos básicos para a petroquímica, conforme será discutido no Capítulo 3. No Brasil, onde a petroquímica foi desenvolvida com base em planejamento governamental, as centrais petroquímicas tem um alto nível de integração com a reforma.

2.2.5. HCC

O hidrocraqueamento catalítico (HCC) consiste na produção de frações mais leves do que a carga através de reações de craqueamento na presença de hidrogênio e catalisador. Usualmente, a carga dos processos de HCC é composta por combinações de gasóleos de vácuo, LCO, gasóleo pesado de coqueamento retardado entre outros, e os produtos variam por todas as faixas de destilação, incluindo GLP, nafta, querosene, diesel e uma fração pesada não

craqueada conhecida como UCO (*unconverted oil*), que ocorre em esquemas de processo que visam à conversão parcial da carga (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

Na Figura 2.6 pode ser observado um esquema de refino que inclui uma unidade de HCC:

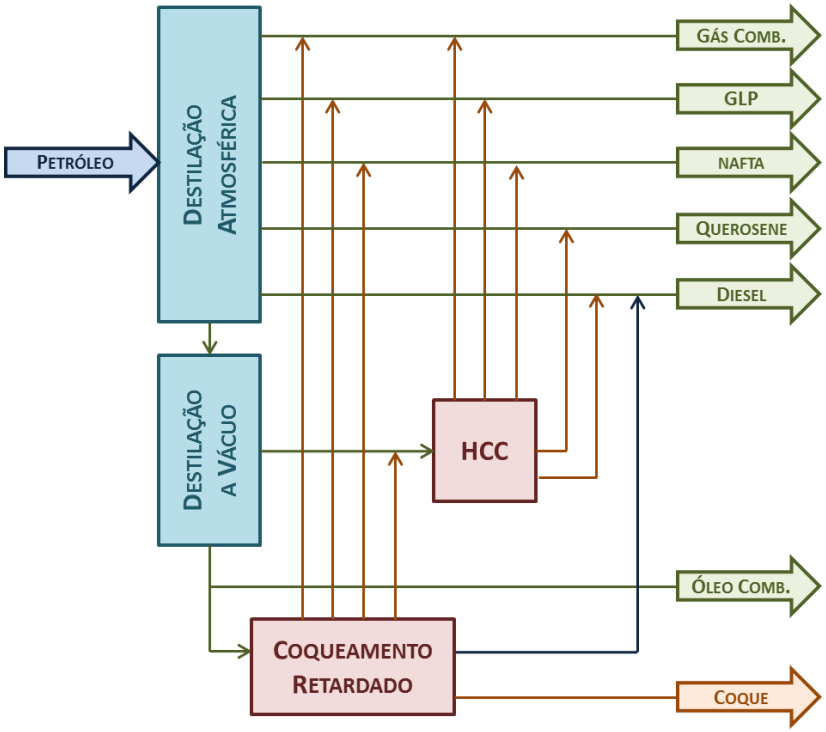

Figura 2.6: Esquema de refino: hidrocraqueamento catalítico.
Fonte: elaborado a partir de MME EPE (2011)

A principal vantagem deste processo frente aos processos de coqueamento retardado e FCC é a alta qualidade dos produtos, que decorre da elevada relação hidrogênio/carbono resultante do processo de hidrocraqueamento. Os derivados produzidos possuem de maneira geral elevada qualidade e podem ser destinados para combustíveis especiais, como diesel de baixo teor de enxofre e querosene de aviação, para a produção de lubrificantes, no caso do UCO, e para matéria-prima petroquímica, no caso da nafta e do GLP (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

Em especial a nafta gerada por este processo possui baixíssimo teor de olefinas, aromáticos, enxofre e oxigenados. Isto implica que esta corrente possui vantagens e desvantagens para a aplicação na formulação de gasolina, sendo que a principal desvantagem é a baixa octanagem e a vantagem é a alta estabilidade. Por outro lado, esta nafta constitui excelente carga para a petroquímica, já que sua alta parafinicidade promove maior conversão em produtos de interesse na pirólise a vapor. O mesmo pode ser dito do GLP gerado deste processo (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

Esquemas de refino que incluem unidades de HCC são especialmente adequados para o processamento de petróleos mais pesados por serem capazes de agregar mais valor aos seus produtos. As novas refinarias em implantação e em análise pela Petrobras incluem este processo em seu esquema de refino (MME EPE, 2011).

2.3. Panorama do Refino no Brasil

No Brasil, o setor de coque, produtos derivados do petróleo e biocombustíveis é a segunda maior participação no PIB industrial, atrás apenas do setor de alimentos e bebidas. Sua participação com relação ao PIB industrial total é de 11,5% (Abiquim, 2013b).

Os dados mostram que este é um dos setores industriais mais relevantes do país, sendo que, em especial para o presente trabalho, seu entendimento é pré-requisito essencial para o exercício de proposição de alternativas para o setor petroquímico.

2.3.1. Histórico e Situação Atual

Em 1912, a *Standard Oil* deu início à importação e comercialização de derivados de petróleo no Brasil (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2001). Desde então, o país desenvolveu um forte parque de refino e atualmente produz em torno de 90% dos principais derivados energéticos que consome (MME EPE, 2012).

A primeira unidade de processamento de petróleo instalada no país foi a Destilaria Riograndense (1934), próxima à fronteira com a Argentina, em Uruguaiana, RS, de propriedade de um grupo formado por brasileiros e argentinos (Refinaria Riograndense, s.d.). A destilaria tinha capacidade de processamento de 24 m^3/d (Tavares, 2005), e o petróleo utilizado vinha da Argentina.

Após o governo argentino proibir a reexportação de petróleo, tornou-se necessária a construção de uma refinaria que estivesse localizada próxima a um porto, de forma a viabilizar sua operação do ponto de vista logístico. Assim veio a construção da Refinaria Ipiranga pela Ipiranga S.A., que nasceu da junção dos donos da Destilaria Riograndense com sócios uruguaios (Refinaria Riograndense, s.d.). A partida desta refinaria ocorreu em 1937, e sua capacidade de processamento era de 240 m^3/d. Também nesta época, em 1936, deu partida a refinaria Matarazzo, de 80 m^3/d de capacidade (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

Em 1938, o Decreto-Lei nº 395 declarou que o abastecimento nacional de petróleo era de utilidade pública e estipulou a nacionalização das atividades de produção, importação, transporte, distribuição e comércio de petróleo bruto e seus derivados, bem como o refino de petróleo importado ou de produção nacional (Brasil, 1938). O referido Decreto-Lei estipulou adicionalmente a criação do Conselho Nacional do Petróleo (CNP), cujas atribuições eram autorizar, regular e controlar estas atividades (Brasil, 1938).

Sob a gestão do CNP se iniciou a construção das refinarias de Cubatão, de 7.500 m^3/d, e de Mataripe, que partiu em 1950 com capacidade de em torno de 400 m^3/d, que processava o petróleo produzido nos campos baianos. O CNP também autorizou a construção pela iniciativa privada da Refinaria de Manguinhos, com capacidade de 1.600 m^3/d, da Refinaria União, de 3.200 m^3/d, e da Refinaria de Manaus, com capacidade de 830 m^3/d (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

Na Lei nº 2.004 de 3 de outubro de 1953 foi estabelecido o monopólio da União sobre as atividades de exploração, produção, refino e transporte de petróleo e derivados. Nesta mesma lei foi estipulada a criação da Petrobras, concebida na época como uma empresa estatal com direitos exclusivos de exercer este monopólio (Brasil, 1953). Com esta lei, além de ser vedada a construção de novas refinarias por outras empresas, as refinarias já existentes que pertenciam à iniciativa privada ficaram impedidas de aumentar sua capacidade produtiva.

Quando da sua criação em 1954, a Petrobras recebeu do CNP as refinarias de Mataripe e de Cubatão, ainda em fase de construção, além de outros ativos relacionados às atividades que exerceria, como a frota nacional de petroleiros e os campos terrestres de exploração e produção de petróleo. A Refinaria União e a Refinaria de Manaus, por outro lado, só seriam incorporadas integralmente pela Petrobras em 1974 (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

Durante o período de exclusividade da Petrobras, que permaneceu exercendo o monopólio até 1997, houve uma forte expansão do parque de refino nacional, com a construção de oito novas refinarias e ampliação da capacidade de processamento de refinarias existentes. A capacidade de refino evoluiu de em torno de 5.500 m^3/d em 1954 para em torno de 273.300 m^3/d em 1997, quando a Petrobras possuía um total de 11 refinarias (ANP, 2003).

Foi em 1997 que a Lei nº 9.478 permitiu a entrada nas atividades da indústria de petróleo de quaisquer empresas constituídas sob as leis brasileiras com sede e administração no país. A atuação destas empresas no setor de petróleo poderia ser feita por meio de concessão,

autorização ou contratação sob o regime de partilha de produção (Brasil, 1997). Esta lei também estabeleceu a criação da Agência Nacional do Petróleo, ANP, como órgão regulador e do Conselho Nacional de Política Energética, CNPE, para propor a criação de políticas nacionais e medidas específicas.

A partir desta data, foi quebrado o direito exclusivo da Petrobras e suas subsidiárias de exercer o monopólio da União sobre as atividades deste setor. Porém, sua condição histórica de empresa monopolista juntamente com as políticas nacionais de controle de preços assegurou que a entrada no mercado nacional de produção de derivados de petróleo por parte de outras empresas fosse dificultada. Um retrato disto é que nestes 16 anos apenas três novas refinarias foram construídas no país, a RPCC, a Univen e a Dax Oil, sendo que as duas últimas, da iniciativa privada, possuem capacidade de processamento similar ou inferior à menor refinaria da Petrobras (ANP, 2012).

Atualmente, existem 16 refinarias no Brasil, não incluindo a Unidade de Operações de Industrialização do Xisto da Petrobras (SIX). Destas, apenas quatro não pertencem à Petrobras: as refinarias Riograndense (RPR) e Manguinhos, anteriores à instituição do monopólio, a Univen e a Dax Oil (ANP, 2012).

A seguir (Tabela 2.3) pode ser observado o resumo das refinarias em operação atualmente no país:

Tabela 2.3: Refinarias em operação no Brasil, suas capacidades e suas datas de partida. Fonte: elaborado a partir de ANP (2012).

Refinaria	Localização	Partida	Capacidade atual (m^3/d)
Riograndense (antiga refinaria Ipiranga)	RS	1937	2.705
RLAM (antiga refinaria de Mataripe)	BA	1950	44.500
Manguinhos	RJ	1954	2.200
Recap (antiga refinaria União)	SP	1954	8.500
RPBC (antiga refinaria de Cubatão)	SP	1955	27.000
Reman (antiga refinaria de Manaus)	AM	1956	7.300
Reduc	RJ	1961	38.500
Lubnor	CE	1966	1.300
Regap	MG	1968	24.000
Refap	RS	1968	32.000
Replan	SP	1972	66.000
Repar	PR	1977	35.000
Revap	SP	1980	40.000
RPCC	RN	2000	5.600
Univen	SP	2007	1.456
Dax Oil	BA	2008	333

Apesar de nenhuma refinaria de grande porte ter sido construída após a partida da Revap em 1980, a Petrobras foi capaz de aumentar sua produção de derivados por meio de revamps (revisões e ampliações) e da partida de novas unidades de conversão e tratamento nas refinarias existentes. A seguir pode ser observada a evolução na produção dos principais derivados energéticos[3] pelo refino de petróleo, processamento de gás natural e centrais petroquímicas no Brasil (Figura 2.7) nos últimos 20 anos:

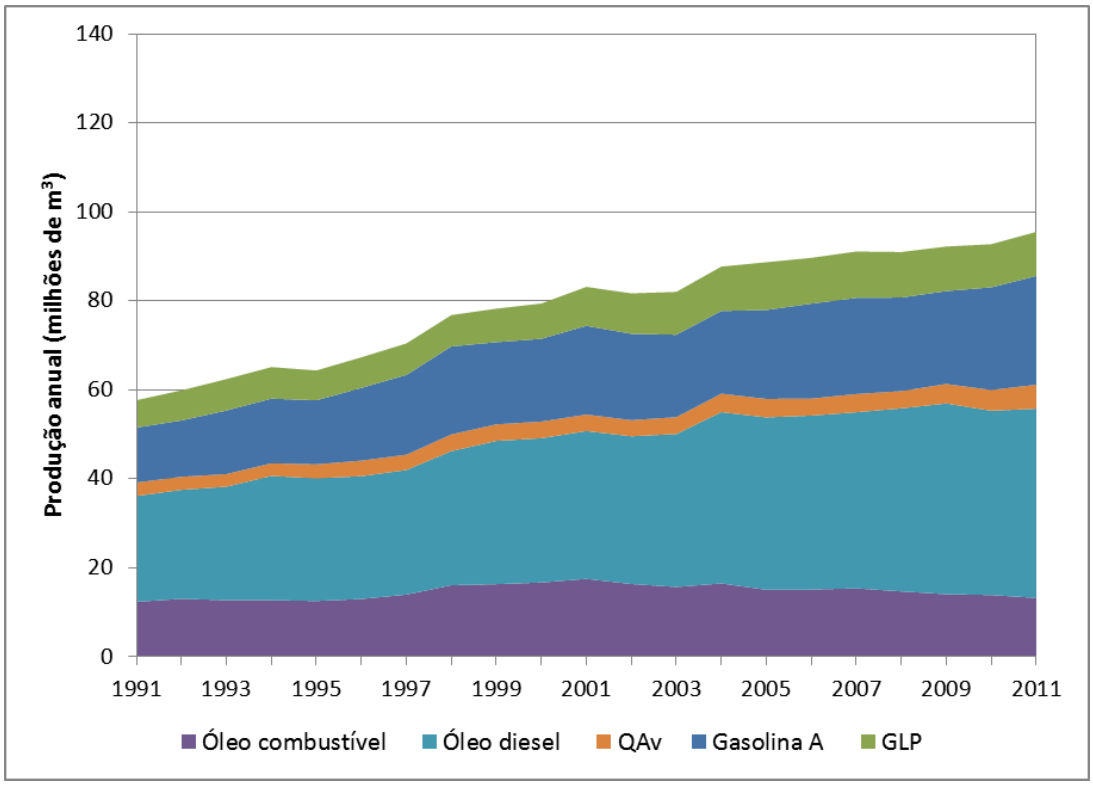

Figura 2.7: Histórico da produção anual dos principais derivados energéticos.
Fonte: elaborado a partir de ANP (2012), (2003) e (2001)

Apesar de a expansão da produção de derivados ter sido expressiva, esta não foi suficiente para acompanhar o crescimento do consumo interno, e atualmente o país é fortemente dependente da importação de derivados, em especial de diesel e mais recentemente de gasolina. A evolução do consumo aparente dos principais derivados energéticos pode ser observada a seguir (Figura 2.8):

[3] GLP, gasolina A, QAV, diesel e óleo combustível.

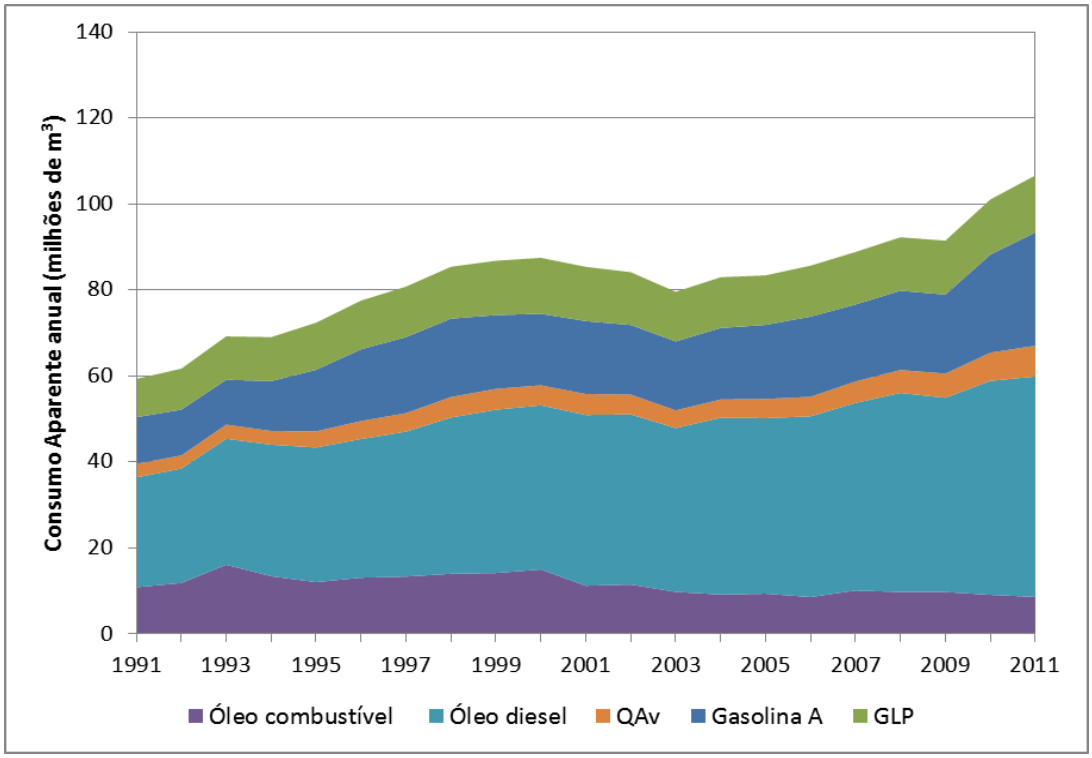

Figura 2.8: Histórico do consumo aparente anual dos principais derivados energéticos.
Fonte: elaborado a partir de ANP (2012), (2003) e (2001)

O crescimento histórico registrado no total dos derivados energéticos consumidos foi de em média 2,7%, atingindo 107 milhões de metros cúbicos em 2011, enquanto que o crescimento na produção total foi de 2,6% em média, atingindo 96 milhões de metros cúbicos no mesmo ano. Esta diferença representa um déficit total de aproximadamente 10% em 2011 para os derivados energéticos considerados.

Pelo gráfico anterior é possível observar que este crescimento de consumo não se deu de forma homogênea entre todos os derivados. A seguir pode ser observado o comportamento do mercado do diesel (Figura 2.9):

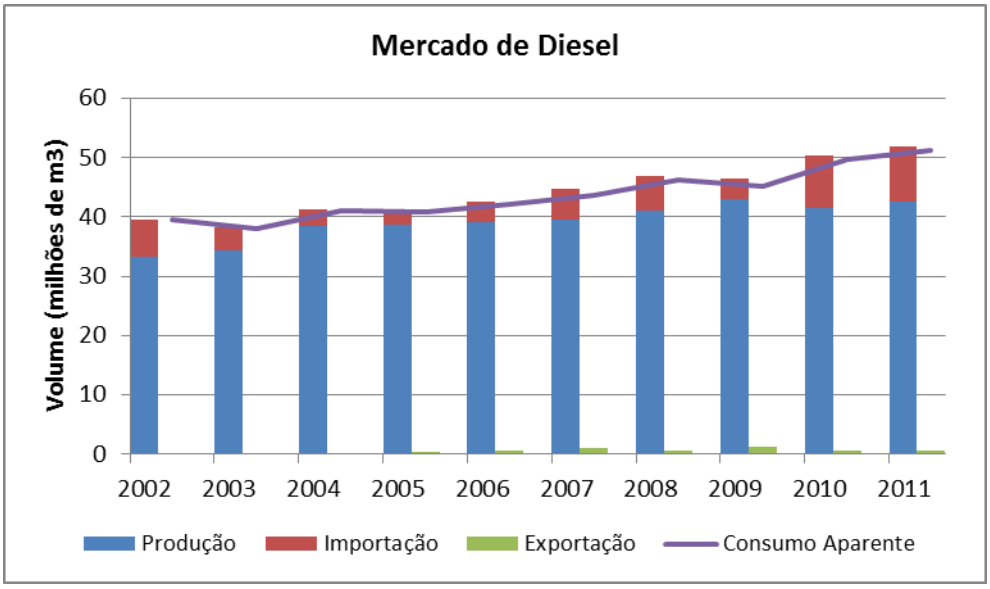

Figura 2.9: Mercado de diesel.
Fonte: elaborado a partir de ANP (2012)

Observa-se que a condição do país de importador de diesel é histórica. Em todos os anos houve déficit desse combustível, que cresceu nos últimos dois anos do período analisado. Os principais usos do óleo diesel são como combustível em veículos rodoviários pesados (ônibus e caminhões), em veículos comerciais leves, e nos modais aquaviário (embarcações nacionais) e ferroviário, sendo que o de maior volume consumido é no modal rodoviário (MME EPE, 2013). Vale ressaltar que no Brasil o uso do óleo diesel em veículos leves de passeio é vedado.

Dado que a demanda por óleo diesel é incentivada pelo crescimento da frota de veículos rodoviários pesados, decorre que seu crescimento acompanha o desenvolvimento da economia através do aumento da frota de veículos pesados de transporte de bens e do aumento da frota de transporte urbano de passageiros. Da mesma forma, observa-se que este uso é estratégico para o crescimento da economia e desenvolvimento do país, e portanto o abastecimento de diesel é prioritário dentro do mercado de derivados de petróleo.

O caso da gasolina é diferente, pois sua principal finalidade é o uso como combustível em veículos leves de passeio. A evolução do mercado de gasolina A[4] é apresentada a seguir (Figura 2.10):

[4] A gasolina A é a gasolina produzida nas refinarias ou importada, a qual é acrescida de etanol anidro pelas companhias distribuidoras e passa a ser denominada gasolina C, podendo então ser comercializada para usuários finais. A gasolina A deve ser isenta de oxigenados, já a gasolina C deve conter o teor de etanol anidro determinado na legislação.

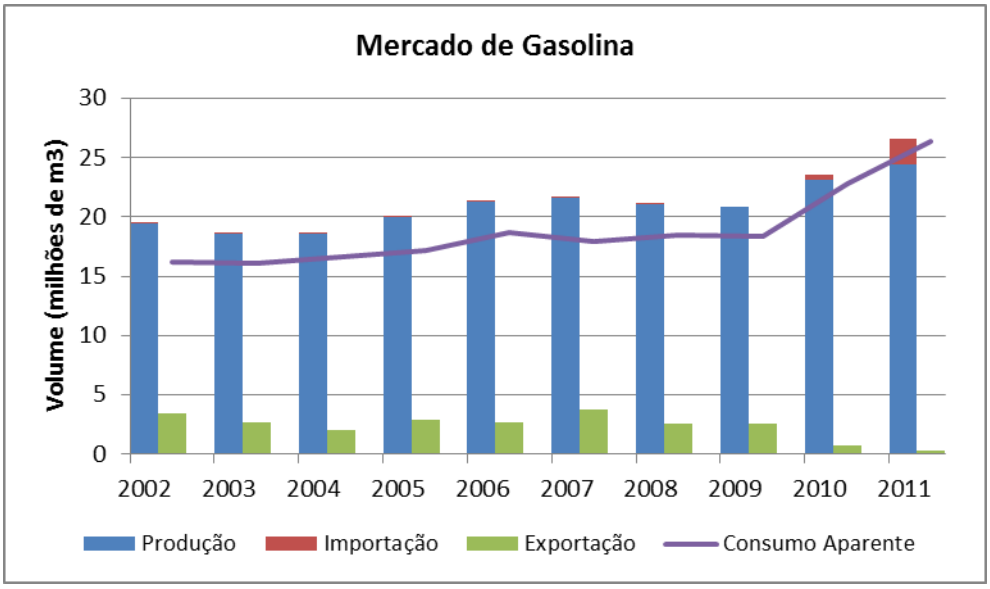

Figura 2.10: Mercado de gasolina A.
Fonte: elaborado a partir de ANP (2012)

Observa-se que o balanço de gasolina A encontrava-se fortemente favorável nos últimos dez anos, até que um aumento acentuado no consumo não acompanhado por um aumento proporcional na produção gerou a necessidade de importação de grandes volumes. A título de ilustração, o volume de importação de gasolina atingiu em 2011 a marca de 2 milhões de metros cúbicos, quando em 2009 o volume importado foi nulo e o exportado foi de 2,5 milhões de metros cúbicos (ANP, 2012).

A situação da gasolina A no Brasil é complexa devido à conjuntura nacional de etanol, tanto anidro como hidratado. No caso do etanol anidro, tem-se que sua presença na gasolina C é obrigatória em teor que pode variar entre 18% e 25%, conforme determinado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2001). Desta forma, tem-se que a influência do etanol anidro sobre a demanda de gasolina A ocorre tanto em termos de volume de gasolina A necessária como em octanagem requerida para a gasolina A produzida na refinaria, já que a especificação de octanagem da gasolina é feita após a adição do etanol anidro, ou seja, diretamente na gasolina C (Brasil, 2013).

Outro fator que influencia a demanda de gasolina A é a competição com o etanol hidratado nos carros flex. Os carros flex vêm representando uma fatia cada vez mais significativa do mercado de automóveis de passeio e comerciais leves. De acordo com dados da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores - Anfavea (s.d.), as vendas internas de carros flex passaram de uma fatia de 52% do total de veículos automotivos e comerciais leves em 2005 para 86% em 2010.

O impacto dos veículos flex sobre o consumo de etanol hidratado e gasolina C ocorre como consequência da flexibilidade para utilizar um ou outro combustível de acordo com o preço praticado para cada um deles. Desta forma, a crescente fatia da frota ocupada por veículos flex faz com que a previsão da demanda por gasolina, além de ser influenciada pelo seu próprio preço, seja cada vez mais afetada por fatores como sazonalidade da safra da cana-de-açúcar, preços no mercado de açúcar e a regionalidade do suprimento de etanol hidratado, os quais afetam a competitividade entre os preços da gasolina e do etanol para o consumidor (ANP, 2013b).

Conclui-se, portanto, que o mercado nacional de gasolina A tem como característica marcante um alto grau de incerteza em sua projeção, o que dificulta o planejamento da produção e importação deste combustível. Desta forma, a produção nacional de gasolina A se torna relevante como estratégia de minimização de flutuações de mercado externo e suprimento.

Por sua vez, o mercado de gasolina tem influência sobre a disponibilidade de nafta petroquímica, principal matéria-prima utilizada neste setor no Brasil. Observa-se a seguir o comportamento do consumo aparente deste derivado (Figura 2.11):

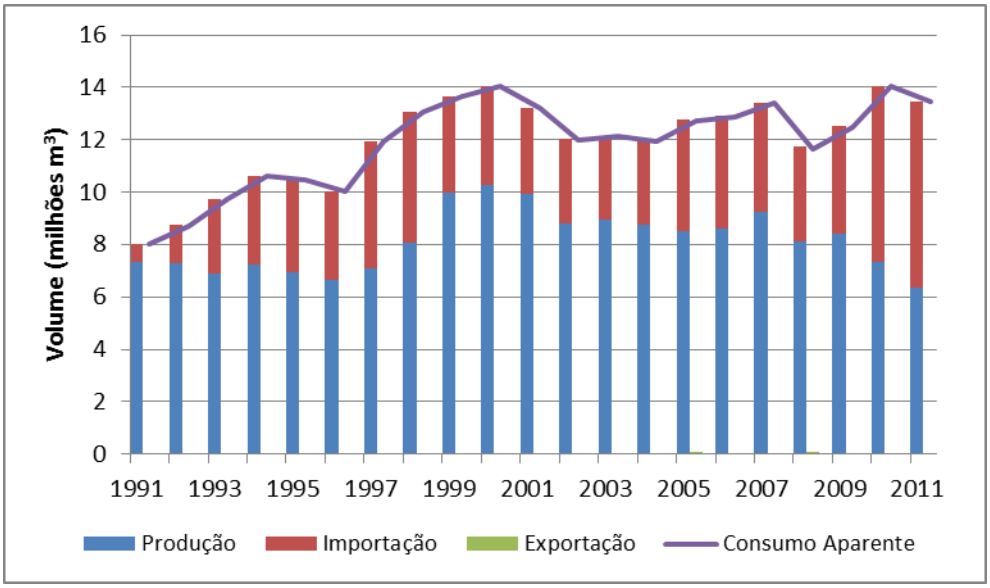

Figura 2.11: Mercado de nafta petroquímica.
Fonte: elaborado a partir de ANP (2012), (2003) e (2001)

O gráfico indica que há uma diminuição da produção de nafta petroquímica mesmo quando há um aumento de seu consumo em boa parte do período analisado, gerando um aumento nas importações deste insumo. Isso pode ser observado também no gráfico a seguir (Figura 2.12), que relaciona o volume de nafta petroquímica produzida com o volume de petróleo refinado no país:

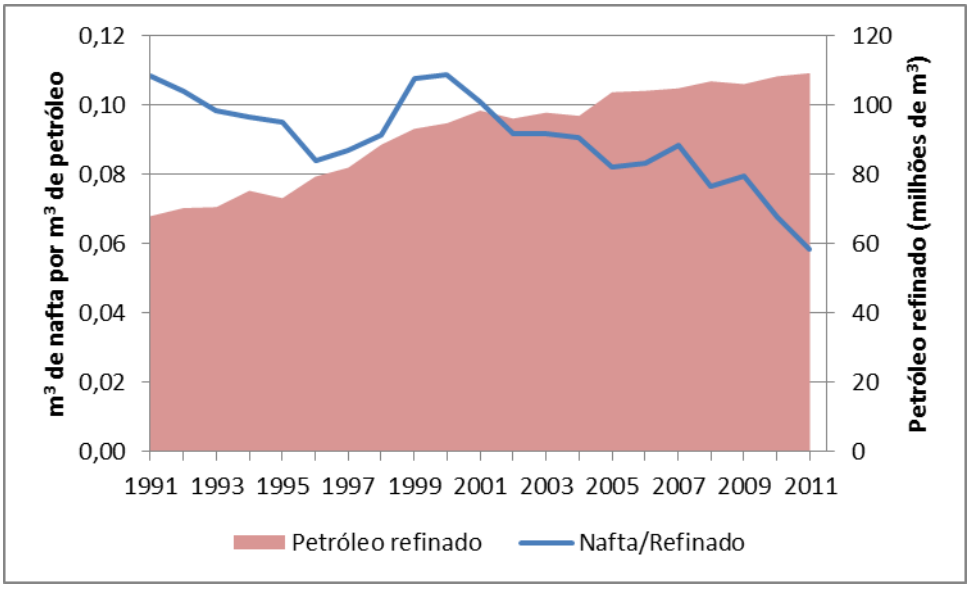

Figura 2.12: Volume de nafta petroquímica produzida por volume de petróleo refinado. Fonte: elaborado a partir de ANP (2012), (2003) e (2001)

Observa-se que o volume de nafta petroquímica produzido por volume de petróleo refinado decresceu nos últimos anos, indicando uma tendência de diminuição de sua produção mesmo considerando o aumento no petróleo processado neste período. Este comportamento pode ser associado a uma série de fatores.

Primeiramente, ao longo da década de 90 se desenvolveu fortemente a produção nacional de petróleos pesados da Bacia de Campos, e, como consequência, o parque de refino sofreu diversas adequações para processá-los em quantidades crescentes. Estes petróleos, a exemplo do Marlim, possuem rendimento de nafta inferior aos petróleos importados que eram processados originalmente em grande parte das refinarias, o que justifica uma diminuição do rendimento deste derivado (Moreira, 2008).

Adicionalmente, dentro das refinarias, toda ou parte da nafta pode ser utilizada para outros fins que não a produção de nafta petroquímica. Sua fração mais pesada pode ser utilizada como uma das correntes que compõem o *pool* de diesel, em quantidades tais que as especificações finais do combustível sejam ainda respeitadas, em especial a especificação de ponto de fulgor[5], que é afetada fortemente pela presença dos compostos mais leves da faixa de destilação da nafta (Moreira, 2008). Já a fração mais leve pode ser utilizada na formulação de gasolina, sendo a principal limitação para esta aplicação a octanagem final da gasolina C, já que a nafta de destilação direta normalmente possui octanagem bem inferior ao mínimo da especificação (Moreira, 2008).

[5] O ponto de fulgor do diesel é uma especificação determinada pela ANP e está relacionado à volatilidade deste combustível.

Já a fração intermediária da nafta é a uma das correntes que compõem a carga das unidades de reforma catalítica que foram implementadas recentemente em diversas refinarias do sistema Petrobras. Estas unidades têm um impacto duplo no consumo de nafta já que, além de consumirem nafta como carga, geram um aumento de octanagem do *pool*, o que permite que ainda mais nafta de destilação direta possa ser utilizada na formulação de gasolina A (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

Todas estas alternativas impactam na produção dos combustíveis diesel e gasolina, e a otimização da produção através de uma análise econômica e estratégica deve ser empregada para optar entre maximizar a venda desta nafta como matéria-prima para a petroquímica ou sua utilização para um ou mais dos fins expostos.

Um fator de grande relevância nesta análise é o preço destes derivados. O país é importador líquido de nafta, gasolina A e diesel. Como no mercado interno estes combustíveis têm preço determinado pelo governo através da Petrobras, e como as vendas de nafta também seguem volumes e preços definidos por contratos referenciados a preços internacionais (ANP, 2013b), os preços que influenciam esta decisão são na verdade os preços de importação destes derivados, dado que se utiliza a premissa de que seus mercados são atendidos integralmente.

Na Figura 2.13 podem ser observados os preços históricos de importação de diesel, gasolina A e nafta petroquímica. Os dados de 2008 e 2009 para as importações de gasolina não são apresentados pois os volumes foram muito baixos, gerando resultados não representativos.

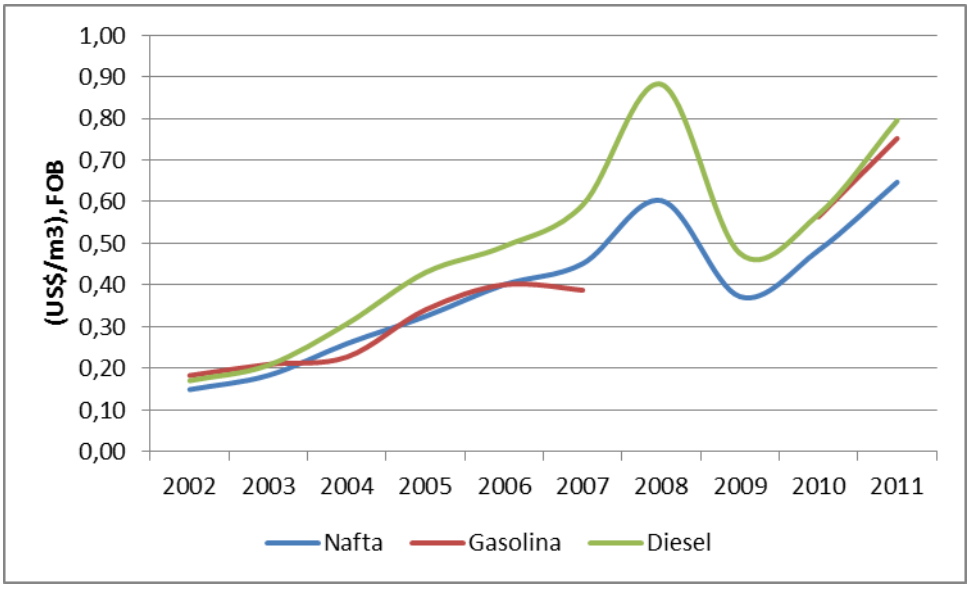

Figura 2.13: Preços médios de importação de nafta, gasolina A e diesel.
Fonte: elaborado a partir de ANP (2012)

Ressalta-se que este gráfico, por apresentar dados FOB, desconsidera os efeitos do frete destes combustíveis e de impostos e taxas sobre seu custo final de importação. No entanto, ao considerar-se o preço médio na origem pode ser observado que, se todos os derivados fossem importados de origens com fretes semelhantes, o diesel seria o derivado de maior custo de importação em quase todo o horizonte. Adicionando a este fato a consideração de que este é o derivado de maior volume importado, é razoável supor que a maximização de sua produção nacional seja prioritária frente à produção da nafta para a petroquímica.

Já comparando gasolina e nafta, observa-se que houve um descolamento nos preços de importação recentemente. Adicionalmente, alega-se que os preços da gasolina no mercado interno sofreram um descolamento em relação aos preços internacionais devido a decisões políticas, o que implica em prejuízo na importação deste derivado para atendimento do mercado. Estes descolamentos prejudicam a oferta nacional de nafta para a petroquímica, pois incentivam a maximização de um derivado em detrimento do outro quando possível (ANP, 2013b).

Nota-se que a oferta de nafta nacional para a petroquímica é influenciada de forma negativa pelo panorama do mercado de combustíveis, tanto do ponto de vista dos preços quanto de oferta e demanda, e que esta influência ocasionou uma diminuição progressiva da atratividade da produção de nafta petroquímica pelo refino nacional. Assim, é possível antever que o desenvolvimento da indústria dos aromáticos nos polos brasileiros com base em nafta não é provável dado que a própria pirólise já demanda naftas importadas.

Outro derivado que apresenta interesse especial para a petroquímica é o GLP. Isto porque em sua composição o GLP contém propano e butanos, que são possíveis matérias-primas para a pirólise a vapor, e propeno e butenos, que são petroquímicos básicos. O histórico do mercado de GLP pode ser observado na Figura 2.14 a seguir:

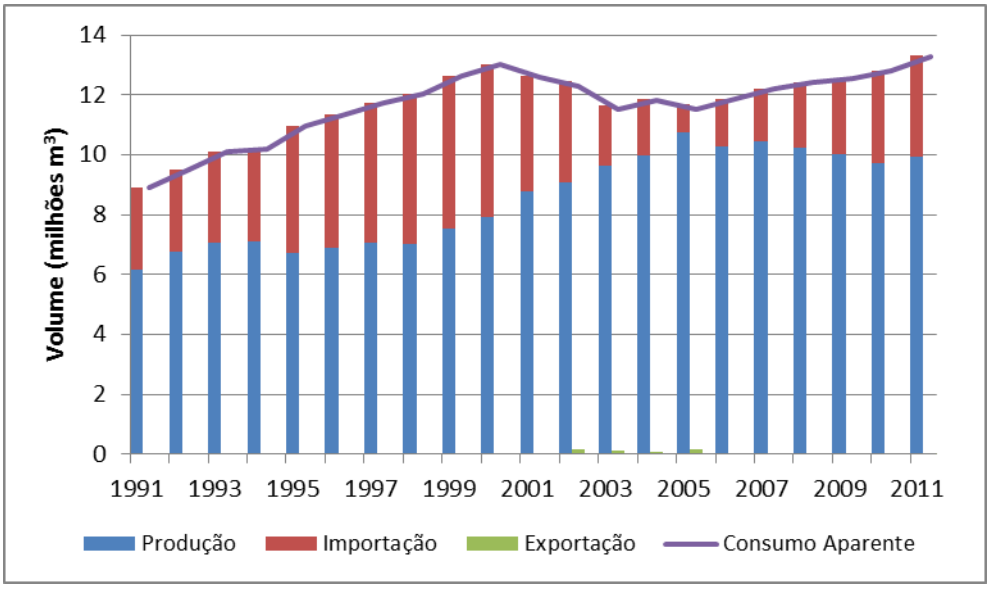

Figura 2.14: Mercado de GLP.
Fonte: elaborado a partir de ANP (2012), (2003) e (2001)

Assim como no caso do diesel, nota-se que o GLP é um produto que o país importa consistentemente. O preço do GLP é subsidiado pelo governo pois suas principais aplicações são como gás de cozinha em domicílios e no comércio e como insumo na indústria, o que configura o GLP como um combustível social. Desta forma, seu preço deve ser tal que permita o acesso da população geral. Porém, como o país não produz GLP suficiente para atender a totalidade da demanda, outros usos do GLP considerados não prioritários são vedados (Castaño, 2007).

Por conta do subsídio, os preços de GLP possuem uma defasagem histórica com relação aos preços internacionais, o que faz com que a operação de importação do GLP para abastecimento do mercado seja economicamente desfavorável para a Petrobras, o que em um primeiro momento poderia incentivar sua maximização dentro do parque de refino. Porém, dependendo do esquema de refino de cada refinaria, em especial nas unidades de FCC, a maximização de GLP compete com a maximização de gasolina, que é outro combustível cuja importação é desfavorável no cenário atual.

2.3.2. Perspectivas Futuras

Em função da crescente demanda por derivados, a Petrobras prevê em seu plano de negócios para 2013-2017 investimentos de US$ 64,8 bilhões na área de abastecimento, sendo que destes, US$ 33,3 bilhões são destinados à ampliação do parque de refino (Petrobras, 2013).

No horizonte deste Plano de Negócios estão incluídas as partidas de duas novas refinarias da Petrobras. A primeira, a Refinaria Abreu e Lima (Rnest) em Pernambuco, tem capacidade prevista para processar 230 mil bpd (aproximadamente 36.000 m^3/d) divididos em dois trens iguais, com previsão de partida em novembro de 2014 (1º trem) e maio de 2015 (2º trem) (Petrobras, 2013).

A segunda, a refinaria do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj), está prevista para operar também em dois módulos, sendo que o primeiro módulo, com capacidade de 165 mil bpd (aproximadamente 26.000 m^3/d), tem previsão de partir em abril de 2015 e o segundo módulo, com capacidade de 300 mil bpd (aproximadamente 48.000 m^3/d), em janeiro de 2018. Deve-se ressaltar que o segundo módulo extrapola a abrangência do plano de negócios corrente da companhia e se encontra ainda em fase de estudo (Petrobras, 2013).

Além destas, a Petrobras tem em estudo a implantação de duas refinarias, a Premium I (Maranhão) e a Premium II (Ceará). Estas refinarias terão trens de processamento de 300 mil bpd, sendo que o primeiro trem da Premium I tem data de partida em outubro de 2017 e o segundo em outubro de 2020, e o trem único da Premium II em janeiro de 2018 (Petrobras, 2013).

Estes empreendimentos, aliados a investimentos em ampliação e otimização dos ativos existentes, devem aumentar para aproximadamente 534.500 m^3/d a capacidade de refino nacional até 2022, levando o país a uma condição de produção que atende a totalidade da demanda interna por derivados energéticos totais, conforme pode ser observado na Figura 2.15:

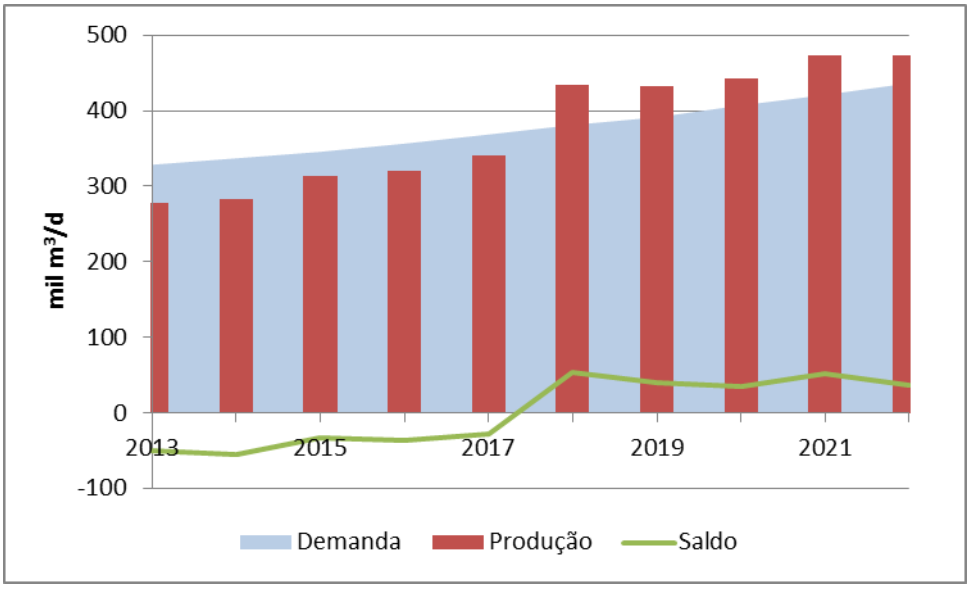

Figura 2.15: Projeção do mercado dos principais derivados energéticos.
Fonte: elaborado a partir de MME EPE (2013)

Em especial, a partida das novas refinarias deverá influenciar o panorama da nafta petroquímica no país de forma significativa. Em primeiro lugar, as novas refinarias não foram concebidas com processos de refino que visam produzir gasolina, ou seja, correntes responsáveis por fornecer a octanagem requerida para a formulação de gasolina não serão produzidas nestes locais. Portanto, em princípio o destino natural das frações de naftas de destilação, de coqueamento retardado e de HCC que serão produzidas seria a venda como nafta petroquímica (MME EPE, 2013).

No entanto, é importante ressaltar que tanto estas naftas como correntes de alta octanagem podem ser transferidas entre as diversas refinarias para formulação de gasolina, o que deve ser uma opção adotada pela Petrobras caso o panorama atual de demanda por este combustível se sustente no futuro. Neste caso, o fator que definirá a disponibilidade de nafta para a petroquímica será a estratégia de formulação de gasolina do sistema Petrobras como um todo, e não das reinarias individualmente, o que acrescenta um fator de risco à projeção de oferta de nafta.

O panorama da nafta petroquímica deve sofrer influência também das futuras mudanças nas especificações do diesel e da gasolina, que passam a vigorar em 2014. No caso do diesel, as novas especificações de densidade e de ponto de fulgor devem diminuir a possibilidade de incorporação de nafta pesada em sua formulação (Moreira, 2008). Vale ressaltar também que as novas especificações de diesel diminuem também a utilização de LCO no *pool*. Já no caso da gasolina A, as novas especificações de octanagem e teor de enxofre devem restringir a

utilização de nafta, principalmente nafta sem tratamento. A intensidade do impacto destas modificações sobre a disponibilidade de nafta para a petroquímica deve variar de acordo com cada refinaria e sua estratégia de formulação dos combustíveis.

Por fim, o aumento da produção de gás natural previsto com o desenvolvimento dos campos do pré-sal gera a expectativa da disponibilização da fração de líquidos, etano, GLP e C_5^+, para a petroquímica, o que aumentaria ainda mais a disponibilidade de cargas nacionais para as centrais petroquímicas (MME EPE, 2013).

Com base nestas premissas, o Plano Decenal de Energia 2022 (MME EPE, 2013) prevê que a autossuficiência em nafta petroquímica será atingida por volta de 2018, conforme pode ser observado na Figura 2.16 a seguir:

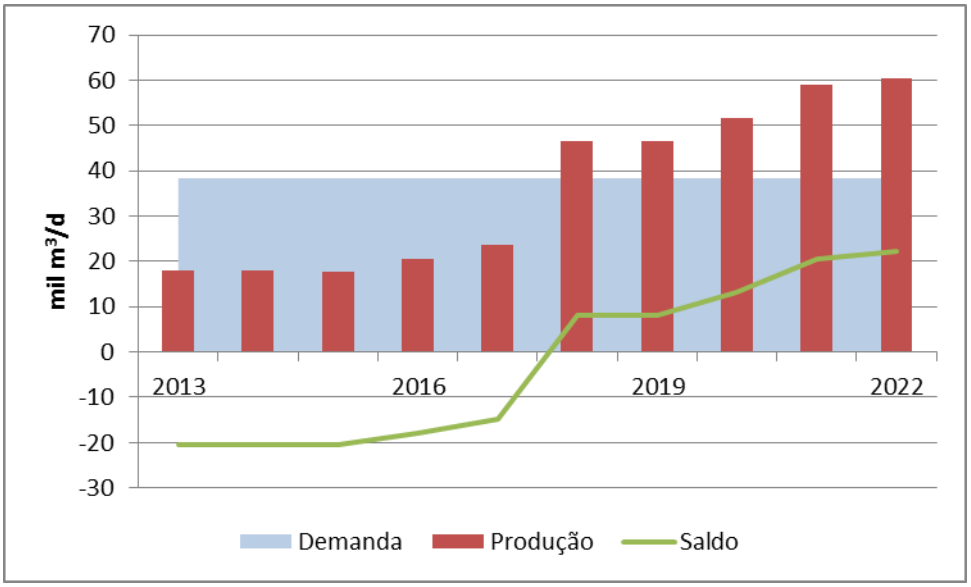

Figura 2.16: Projeção de oferta e demanda de nafta petroquímica no país.
Fonte: elaborado a partir de MME EPE (2013)

Esta nafta excedente ocorrerá principalmente no Rio de Janeiro e no Nordeste, localizações onde os novos empreendimentos de refino e de processamento de gás são previstos (Petrobras, 2013). Este excedente pode ser visto como uma oportunidade de expansão da petroquímica nacional, seja no setor de olefinas ou no setor de aromáticos.

Ao ser atingida a autossuficiência em nafta para a petroquímica nacional, uma maior competitividade poderá ser alcançada no setor, calcada numa diminuição do custo de produção decorrente da economia logística da importação da matéria-prima. Por outro lado, a competitividade será afetada também pelo preço futuro deste insumo, e ainda terá que lidar

com a competitividade da petroquímica baseada em etano, pelo menos no que se refere aos derivados de eteno.

Já no caso do GLP, o principal fator que deve influenciar sua oferta no futuro é o desenvolvimento dos campos do pré-sal, que deve gerar um aumento significativo da produção de GLP decorrente do processamento de gás natural. Esse GLP de forma geral é parafínico e constitui excelente carga para a unidade de pirólise a vapor. Adicionalmente, as novas refinarias incrementarão a produção de GLP do país através principalmente das unidades de HCC e coqueamento retardado (MME EPE, 2013). Na Figura 2.17 a seguir pode ser observada a projeção do mercado de GLP:

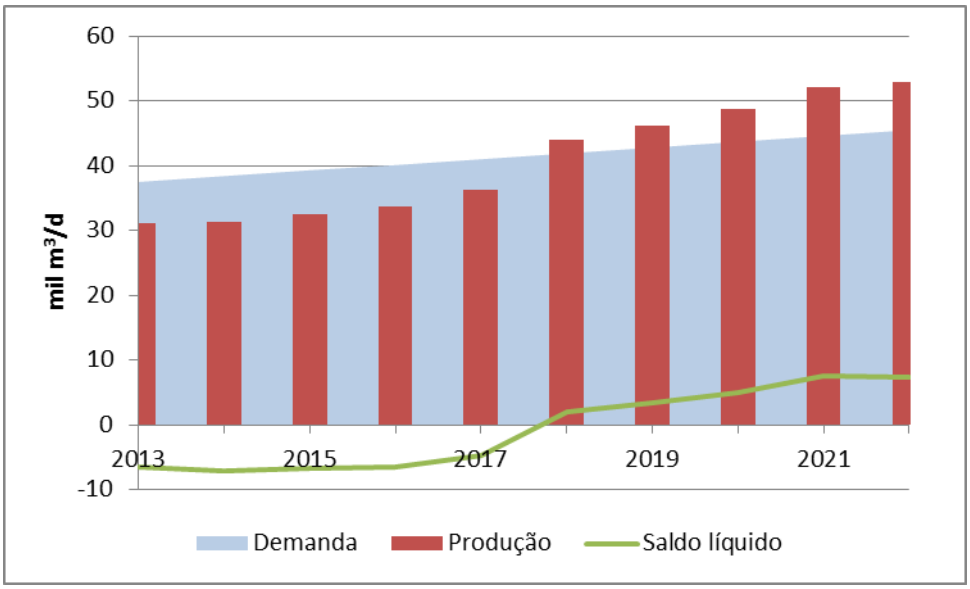

Figura 2.17: Projeção de oferta e demanda de GLP no país.
Fonte: elaborado a partir de MME EPE (2013)

De acordo com esta figura, o país aumentará sua produção de GLP a tal ponto que existirá um excedente do produto no país. Novamente, os novos empreendimentos de refino e processamento de gás fazem com que este excedente se concentre principalmente no Rio de Janeiro.

O excedente de GLP se torna uma oportunidade para seu uso como insumo em unidades de conversão no próprio refino ou na petroquímica, já que a alternativa de uso para esta corrente é sua exportação para mercados de baixo valor agregado, em especial Ásia. Isto é uma consequência do fenômeno do *shale gas* nos EUA, que causará um aumento da disponibilidade deste derivado na bacia do Atlântico, deslocando o produto nacional, de maior custo logístico, na exportação para a Europa e diminuindo os preços internacionais (Gloystein, 2013).

Capítulo 3. Petroquímica

Neste capítulo será apresentado um panorama geral da indústria petroquímica tradicional, com ênfase na primeira geração petroquímica, nos processos de primeira geração e no histórico e perspectivas futuras deste setor no país.

3.1. A Cadeia Petroquímica

A indústria petroquímica é o segmento da indústria química responsável pela conversão de correntes derivadas de petróleo e gás natural em produtos básicos, intermediários e finais (Perrone, 2010). No Brasil, as atividades deste setor são comumente classificadas em três gerações. A primeira geração é responsável pela conversão das matérias-primas nos chamados produtos petroquímicos básicos ou produtos petroquímicos de primeira geração. Esta geração de forma geral se concentra nas centrais petroquímicas de matérias-primas.

Os produtos de primeira geração são blocos de construção para a segunda geração petroquímica, que realiza a conversão destes em petroquímicos intermediários e em finais. Apesar de não ser uma regra, há uma tendência destas empresas se concentrarem geograficamente próximas às centrais de matérias-primas, formando os chamados complexos petroquímicos.

Finalmente, na terceira geração os produtos petroquímicos intermediários são convertidos em bens de consumo através de processos físicos ou conversão química (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011). A seguir observa-se um esquema simplificado desta estrutura (Figura 3.1):

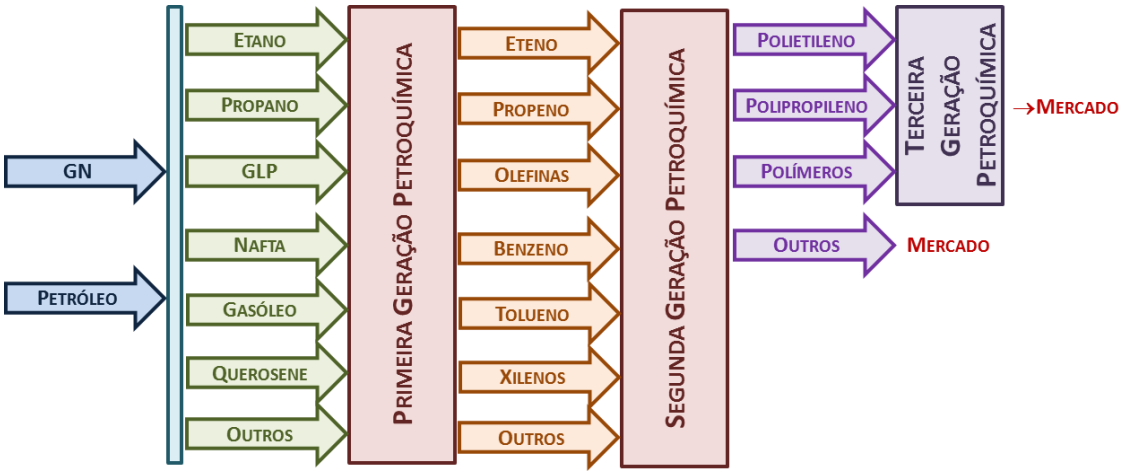

Figura 3.1: Estrutura da indústria petroquímica.
Fonte: elaborado a partir de Perrone & Silva Filho (2013)

Os principais produtos petroquímicos de primeira geração e seus derivados estão apresentados de forma mais detalhada na Tabela 3.1:

Tabela 3.1: Petroquímicos básicos e seus produtos finais.
Fonte: elaborado a partir de Abiquim (2010)

Produto Básico	Produtos Intermediários	Produto Final
Eteno	-	Polietileno
	MVA	PVA
	Óxido de eteno / Etilenoglicóis	Poliéster
	DCE / MVC	PVC
Propeno	-	Polipropileno
	Acrilonitrila	ABS / SAN Fibras acrílicas
	Cumeno	Acetona
	Cumeno / Fenol	Resinas fenólicas Nylon 6,6
	Óxido de Propeno / Propilenoglicol	Res. Poliéster Insat.
	Óxido de Propeno / Poliéter-Poliol	Poliuretanos
Butadieno	-	SBR
	-	Polibutadieno
Benzeno	LAB	LABS
	Cumeno	Acetona
	Cumeno / Fenol	Resinas fenólicas Nylon 6,6
	Caprolactama	Nylon 6
	Anidrido Maleico	Res. Poliéster Insat.
	Etilbenzeno / Estireno	Poliestireno
Tolueno	TDI	Poliuretano
	-	Solvente
Paraxileno	DMT	Poliéster
	Ácido Tereftálico	Poliéster
Ortoxileno	Anidrido Ftálico	Plastificantes
Metanol	Ácido Acético / Acetato de Vinila	PVA
	Ácido Acético	Acetato de etila
	-	Ácido fórmico
	Formaldeído	Res. Ureia-Formol
Amônia	Ureia	Res. Ureia-Formol

Os produtos finais petroquímicos podem ser ainda utilizados para venda ao mercado ou como insumos em outras indústrias, como de embalagens, detergentes, farmacêuticas, entre outras (Perrone, 2010).

3.2. Processos Tradicionais de Primeira Geração

Ênfase especial é dada no presente trabalho à primeira geração petroquímica, na qual se situa a produção dos aromáticos básicos. Nas seções a seguir serão apresentados os principais processos desta etapa da cadeia petroquímica.

3.2.1. Pirólise a Vapor

A pirólise a vapor, ou craqueamento a vapor (em inglês, *Steam Cracking*), é um processo de craqueamento térmico de hidrocarbonetos para geração de olefinas e aromáticos, realizado na presença de vapor d'água, o qual possui a finalidade de desfavorecer a formação de coque nos tubos do forno. As principais cargas utilizadas são etano, propano, butano, GLP, nafta e gasóleos (Perrone & Silva Filho, 2013).

O principal produto gerado é o eteno, porém outras olefinas e aromáticos são gerados, sendo que sua proporção varia de acordo com a matéria-prima utilizada no processo. De forma geral, a complexidade do produto aumenta e a proporção de eteno diminui à medida que a carga fica mais pesada (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

Na Tabela 3.2 a seguir observa-se um exemplo de quantidades de produtos gerados na unidade de acordo com a carga, para uma quantidade produzida de eteno fixa:

Tabela 3.2: Rendimentos da pirólise a vapor de acordo com a carga.
Fonte: adaptado de Leite (2013)

	Carga				
Produtos (% massa)	**Etano**	**Propano**	**Butano**	**Nafta**	**Gasóleo**
Gás combustível	13,8	32,9	28,6	18,0	12,0
Eteno	84,0	46,0	46,2	35,0	28,5
Propeno	1,2	14,5	18,0	18,0	17,0
Gasolina de Pirólise	0,8	5,8	5,4	20,0	26,5
Óleo combustível	0,2	0,8	1,8	9,0	16,0

A corrente de saída da pirólise a vapor é normalmente encaminhada para uma sequência de operações unitárias que visa separar os produtos petroquímicos básicos produzidos, de forma a destiná-los aos seus respectivos mercados ou usos industriais.

Um fluxograma simplificado de uma unidade de pirólise a vapor de nafta e/ou gasóleo, seguida das operações de separação pode ser observado a seguir (Figura 3.2):

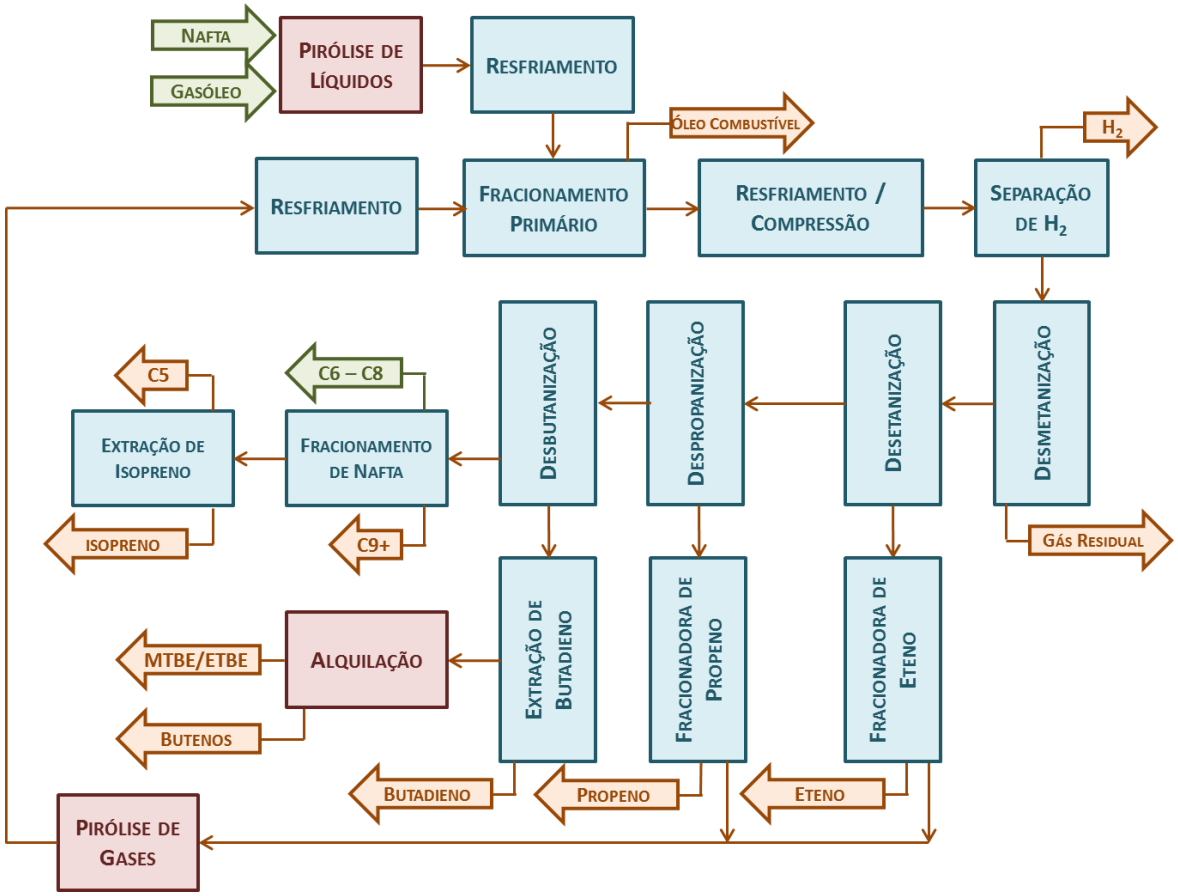

Figura 3.2: Esquema simplificado de uma unidade de pirólise a vapor de cargas líquidas. Fonte: elaborado a partir de do Brasil, Araújo, & de Souza (2011).

Os processos destacados em azul são processos de separação, enquanto aqueles em vermelho são processos de conversão. A corrente de C_6-C_8, comumente chamada de gasolina de pirólise, é uma corrente rica em aromáticos e pode ser destinada a uma unidade de recuperação destes.

3.2.2. Reforma Catalítica

Neste processo, é utilizado um catalisador para promover a aromatização de uma corrente de nafta, gerando o chamado reformado, GLP e uma corrente de gás rica em hidrogênio, o qual pode ou não ser recuperado, conforme apresentado no Capítulo 2.

A principal diferença entre a reforma visando à produção de aromáticos e aquela que objetiva a produção de gasolina é a faixa de destilação da nafta utilizada como carga do processo. De forma geral, prefere-se na petroquímica uma nafta com moléculas contendo de seis a oito átomos de carbono, portanto ligeiramente mais leve e mais estreita do que a fração da nafta que pode ser utilizada no refino. Exceção se configura em complexos cuja produção de

benzeno não é desejada, e a nafta ideal deve então minimizar a presença de moléculas com seis átomos de carbono (Perrone & Silva Filho, 2013).

3.2.3. Recuperação e Separação de Aromáticos

A gasolina de pirólise proveniente da pirólise a vapor e o reformado produzido na reforma catalítica, quando houver, constituem a carga da seção de recuperação dos aromáticos em uma central petroquímica.

A recuperação dos aromáticos das correntes de gasolina de pirólise e de reformado é realizada normalmente por meio de uma extração líquido-líquido ou de destilação extrativa. De forma geral, as correntes são processadas separadamente devido às diferenças de composição (Perrone & Silva Filho, 2013).

A corrente de aromáticos proveniente da extração de aromáticos segue então para a separação dos componentes benzeno, tolueno, xilenos e aromáticos de nove carbonos ou mais. Esta separação é realizada através de destilação simples, sendo que a corrente de xilenos produzida possui um teor de etil-benzeno, que é produzido nos processos anteriores e não pode ser separado por destilação devido à proximidade dos pontos de ebulição (Perrone & Silva Filho, 2013).

3.2.4. Interconversão de Aromáticos

Existem diversos processos de conversão que visam interconverter os aromáticos básicos, sendo que o esquema de processos escolhido para o complexo depende dos aromáticos que se deseja produzir. A seguir são apresentados alguns destes processos bem como seu objetivo.

De maneira geral, existe uma necessidade de diminuir a produção do tolueno nos complexos aromáticos, visto que este é o aromático básico de menor valor agregado e seu rendimento nos processos de reforma e pirólise a vapor é desproporcional ao mercado. Com este objetivo, um dos processos mais comuns é a hidrodesalquilação, que promove sua conversão em benzeno e metano na presença de hidrogênio e catalisador. Este processo não produz xilenos, porém pode ser interessante para maximizar a produção de benzeno quando os xilenos não são alvo principal do complexo, por exemplo, quando não se procede com sua separação (Perrone & Silva Filho, 2013).

Alternativamente, a transformação do tolueno pode ser realizada por meio da desproporção de tolueno, que consiste na sua conversão em benzeno e isômeros do trimetilbenzeno na

presença de catalisador e hidrogênio. Este processo apresenta a vantagem de aumentar a produção de xilenos do complexo (Meyers, 2005).

Para maximizar a produção de xilenos, o processo mais atrativo de maneira geral é a transalquilação. Neste processo, ocorre uma reação similar à da desproporção de tolueno, porém a carga utilizada contém também aromáticos mais pesados, de nove ou dez carbonos. Este processo possui as vantagens de produzir um produto com razão xilenos/benzeno maior e de utilizar como matéria-prima uma corrente cujo destino alternativo seria a queima como combustível (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011).

Uma vez maximizada a produção dos xilenos, as alternativas são separar seus isômeros para que estes possam ser comercializados individualmente ou vender a mistura de xilenos, que possui valor de mercado menor. A separação dos isômeros do xileno é normalmente realizada através de cristalização fracionada ou adsorção seletiva (Perrone & Silva Filho, 2013).

Por fim, suas aplicações como intermediários químicos fazem com que o o-xileno e o p-xileno sejam os isômeros de maior interesse, em especial o p-xileno, que, segundo a ICIS (ICIS, s.d.), é o aromático básico com maior valor agregado nos EUA. Desta forma, comumente está presente em um complexo aromático um processo de isomerização de xilenos, que objetiva a conversão do m-xileno e etilbenzeno em seus isômeros de maior valor agregado (Perrone & Silva Filho, 2013).

Ao conjunto de isomerização de xilenos, fracionamento e purificação dos isômeros é comum se referir como *loop* de xilenos. Na isomerização, uma mistura de isômeros do trimetilbenzeno pobre em p-xileno e/ou o-xileno é convertida na mistura de isômeros nas suas concentrações de equilíbrio, ou seja, a mistura passa a ser novamente enriquecida em p-xileno e/ou o-xileno. Desta forma, há sempre uma quantidade de m-xileno e etilbenzeno não convertidos circulando no processo, o que faz com que a vazão movimentada neste *loop* seja alta (Meyers, 2005).

No exemplo a seguir (Figura 3.3) pode ser observado um esquema de produção de aromáticos cujos produtos são benzeno, p-xileno e o-xileno.

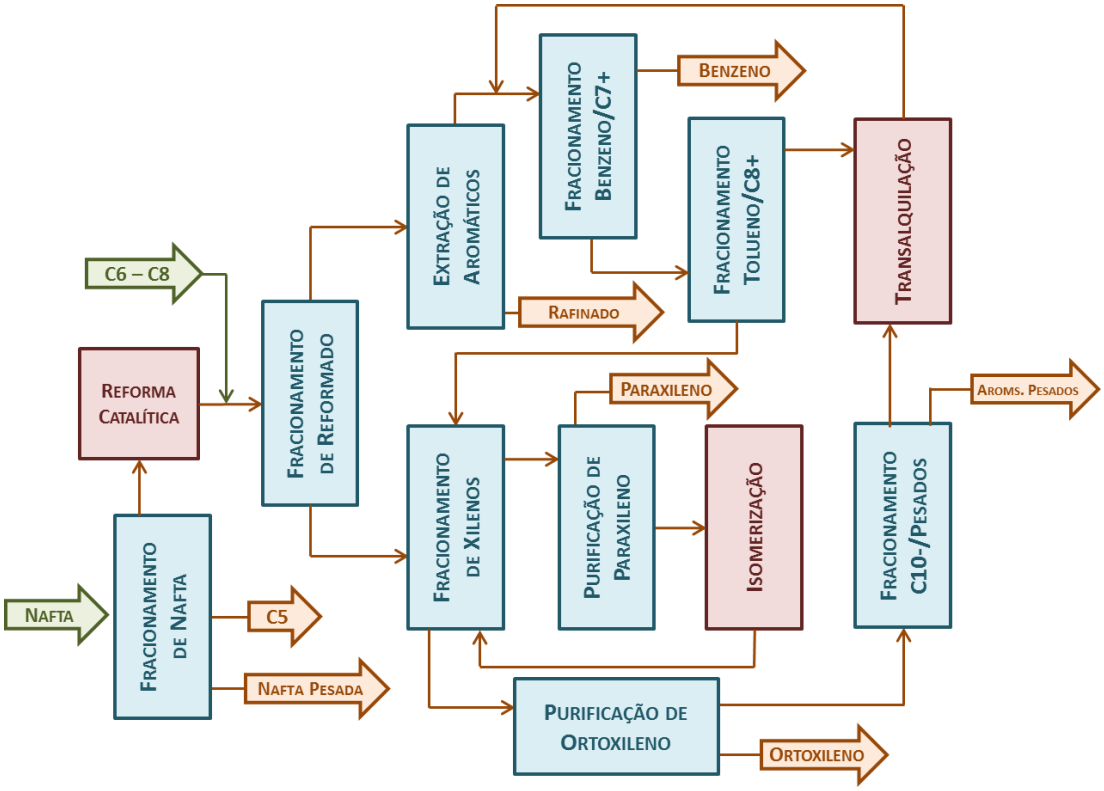

Figura 3.3: Esquema simplificado de complexo de produção de aromáticos.
Fonte: elaborado a partir de do Brasil, Araújo, & de Souza (2011).

Neste esquema, o tolueno, juntamente com aromáticos de C_9 e C_{10}, é convertido em benzeno e xilenos por transalquilação, e o m-xileno é convertido em o-xileno e p-xileno por isomerização.

3.3. Panorama da Petroquímica no Brasil

A indústria química brasileira é a sexta maior no mundo, com um faturamento de 157 bilhões de dólares em 2012. No Brasil, é o quarto maior setor industrial, atrás das indústrias de alimentos e bebidas, derivados de petróleo e automotiva (Abiquim, 2013b).

Dentro dos produtos químicos de uso industrial, que representam 71 bilhões de dólares de faturamento líquido, o setor petroquímico responde por em torno de 65% do resultado, o que equivale a aproximadamente 46 bilhões de dólares (Abiquim, 2013b). Estes dados mostram que o setor petroquímico é extremamente relevante para a economia do país.

3.3.1. Histórico e Situação Atual

No Brasil, a petroquímica nasceu ainda na década de 40, com a instalação da fábrica de poliestireno da Bakol em São Paulo em 1949, que utilizava estireno importado como matéria-prima. Pouco tempo depois, em 1953, surgiu a Cia. Brasileira de Plásticos Koppers, em São

Bernardo (SP), que produzia também poliestireno com matéria-prima importada (Wongtschowski, 2002).

As primeiras iniciativas petroquímicas que utilizavam matéria-prima produzida no Brasil a partir do petróleo surgiram com base em olefinas recuperadas de gases residuais da RPBC a partir de 1957. Com a perspectiva da disponibilidade deste insumo em Cubatão, um pequeno núcleo de empresas petroquímicas se instalou na região, formando o que é considerado o primeiro polo petroquímico do país (Perrone, 2010).

Dentre as empresas que se instalaram podemos citar a Union Carbide do Brasil, que produzia polietileno, a Companhia Brasileira de Estireno, da Koppers, a Companhia Petroquímica Brasileira (Copebras) de produção de negro de fumo a partir de resíduo aromático, a Alba S.A., de produção de metanol a partir de óleo combustível, e a Rhodia, de produção de acetona e isopropanol. Outro empreendimento que utilizava gases residuais da RPBC era a Fábrica de Fertilizantes da Petrobras, que produzia amônia, ácido nítrico, nitrato de amônia e nitrocálcio (Torres, 1997).

Para suprir a demanda crescente por eteno, a Petrobras instalou também na RPBC uma unidade de pirólise de nafta, porém, como a produção de eteno era limitada, a oferta desta matéria-prima permaneceu baixa com relação ao necessário para que as petroquímicas pudessem acompanhar o crescimento do mercado brasileiro. Outras iniciativas da Petrobras no setor petroquímico na época foram a instalação de uma unidade de reforma catalítica também na RPBC para produção de benzeno, tolueno e xilenos mistos e a ampliação da unidade de recuperação de eteno dos gases residuais (Torres, 1997).

Nesta mesma época, outra refinaria da Petrobras que assumiu a condição de fornecedora de matérias-primas para a petroquímica foi a Reduc, através do fornecimento de butadieno para a Fábrica de Borrachas da Petrobras, a Fabor, construída em 1962 ao lado da refinaria para aproveitar suas utilidades e a integração com suas operações (Perrone, 2010). Outro empreendimento relevante no setor de borracha sintética foi a implantação da Companhia Pernambucana de Borracha Sintética (Coperbo), em Pernambuco, que na época foi o primeiro empreendimento petroquímico fora do eixo Rio-São Paulo (Torres, 1997).

Nota-se que, até esta época, a petroquímica nacional era composta por empresas de porte relativamente pequeno quando comparadas ao crescente mercado nacional, apesar de possuírem tamanho adequado no princípio, e de forma geral sem articulação entre si. Uma

característica interessante, porém, é que boa parte dos empreendimentos surgiu de forma razoavelmente integrada com o refino de petróleo existente então (Perrone, 2010).

Para fomentar o desenvolvimento da petroquímica nacional, diversas ações foram realizadas pelo governo. Inicialmente, em 1954 o Conselho Nacional do Petróleo baixou uma resolução determinando que a indústria petroquímica fosse de competência da iniciativa privada, o que pôs um fim à dúvida de se este setor seria ou não monopólio da União da mesma forma que as demais atividades ligadas ao petróleo (Perrone, 2010). Em 1957 o CNP publicou outro decreto que facultava a produção de matérias-primas básicas de primeira geração à Petrobras, o que culminou nas ações de expansão citadas acima (Torres, 1997).

A criação em 1964 do Geiquim – Grupo Executivo da Indústria Química, o Decreto nº 56.571, de 1965, que dava diretrizes e bases para o desenvolvimento da petroquímica nacional, e a determinação de criação da Petroquisa, foram ações que permitiram e incentivaram o desenvolvimento posterior da petroquímica nacional com base nos polos petroquímicos de São Paulo, Bahia e Sul (Perrone, 2010).

A criação da Petroquisa, em especial, foi uma estratégia do governo para promover a participação da Petrobras em empreendimentos petroquímicos de forma a dar segurança na obtenção de matérias-primas e incentivar a integração entre os setores público e privado no planejamento dos empreendimentos. Em outras palavras, a criação da Petroquisa se deu como forma de responder aos desejos da iniciativa privada pela participação da Petrobras no setor petroquímico, e não porque a Petrobras tivesse este interesse (Perrone, 2010).

O primeiro grande polo petroquímico se desenvolveu a partir da central de matérias-primas da Petroquímica União – PQU, ao lado da Refinaria União, em Capuava. O empreendimento do Grupo Capuava contava originalmente com a Phillips Petroleum como fornecedora de tecnologia e sócia no empreendimento, e mais tarde, com a desistência desta, foi realizado com a participação da Petroquisa (Torres, 1997).

O surgimento da central de matérias-primas forneceu condições para que se desenvolvesse o polo petroquímico de São Paulo, que incluía as empresas Companhia Paulista de Monômeros (Copamo), de produção de MVC; Brasivil, de produção de PVC; Poliolefinas S.A., de produção de polietileno de baixa densidade; Oxiteno, de produção de óxido de etileno e glicol; Polibrasil, de produção de polipropileno e Companhia Brasileira de Tetrâmero, de

produção de intermediário para fabricação de detergentes, nylon e outras fibras sintéticas (Torres, 1997).

Foi na constituição de algumas destas empresas que primeiro apareceu o modelo tripartite, no qual a Petroquisa participava com um terço do empreendimento, acompanhada por uma empresa privada nacional com mais um terço e com o restante uma empresa de capital privado estrangeira, normalmente a fornecedora da tecnologia. Desta forma, o modelo tripartite garantia a predominância de capital privado e de capital nacional. Este modelo foi posteriormente utilizado na implementação dos polos petroquímicos do sul e da Bahia (Perrone, 2010).

O segundo polo petroquímico, o da Bahia, foi uma iniciativa da Petroquisa, seguindo recomendação do Conselho de Desenvolvimento Industrial (CDI). A central de matérias-primas deste polo era a Companhia Petroquímica do Nordeste – Copene, e outras empresas instaladas no polo incluíam a Metanor, Nitrocarbono, Pronor, Deten, Politeno, entre outras, sendo a grande maioria implantada no sistema tripartite com a participação da Petroquisa (Wongtschowski, 2002).

Com a perspectiva de aumento do mercado de produtos petroquímicos no país, ainda durante a construção do polo petroquímico da Bahia já se falava na construção de um terceiro polo. Este foi instalado em Triunfo, no Rio Grande do Sul, após uma análise de diversos projetos alternativos, como ampliação da PQU e ampliação da Copene. A decisão final levou em conta diversos aspectos, inclusive a disponibilidade de matéria-prima local, por conta da existência da refinaria em Canoas, e a estratégia de desconcentração industrial e atenuação de desníveis regionais (Perrone, 2010).

Na época da partida do polo petroquímico do Sul, porém, a demanda por produtos petroquímicos havia crescido muito menos do que o esperado por conta das crises do petróleo (1979/80) e dos juros (1981) e de suas consequências no mercado. Por conta deste cenário desfavorável, a petroquímica nacional foi forçada a exportar o excedente de produção até a recuperação relativa do mercado a partir do plano Cruzado em 1986 (Torres, 1997).

No final da década de 80, diversos estudos de aumento de capacidade de produção de petroquímicos básicos foram realizados visando ao atendimento do que se percebia como um mercado recuperado e em crescimento, incluindo expansão dos três polos existentes e

instalação de um novo polo, no Rio de Janeiro, o qual acabou por não se concretizar nos moldes planejados inicialmente (Perrone, 2010).

Uma nova crise no setor se instalou na década de 90, por consequência da recessão econômica e da entrada em operação das petroquímicas asiáticas, que gerou uma superoferta de produtos petroquímicos e uma consequente queda de preços. Neste cenário teve início a privatização da petroquímica dentro do plano econômico do Presidente Collor, no qual a Petroquisa foi orientada a vender suas ações em todas as empresas que não fossem as centrais petroquímicas e nestas permanecer como sócia minoritária, o que acabou com o sistema governamental responsável pelo planejamento do crescimento do setor (Torres, 1997).

Esta medida diminuiu consideravelmente a capacidade de articulação das petroquímicas com o refino de petróleo e, adicionalmente, criou uma indústria petroquímica com interesses diversos e com disputa dos atores pelo controle no setor (Torres, 1997).

O próximo empreendimento petroquímico na área de matérias-primas a ser implementado foi a Rio Polímeros (RioPol), que partiu em 2005 ainda com participação minoritária da Petroquisa. Esta central foi a primeira no país a ser concebida com matéria-prima proveniente do processamento de gás natural, o etano e o propano das unidades instaladas na Reduc (Perrone, 2010).

Após os leilões das participações da Petroquisa, teve início um período de grandes reformulações no setor petroquímico, com as participações nas centrais variando enormemente, na direção de uma consolidação da indústria em nível nacional. Esta consolidação resultou no estabelecimento da Braskem como única empresa controladora das centrais de matérias-primas e a maior empresa de segunda geração no país (Perrone, 2010).

A Braskem surgiu em 2002 através da fusão de seis empresas: a Copene, cujo controle era dividido entre os grupos Odebrecht e Mariani, OPP Petroquímica, Trikem, Nitrocarbono, Proppet e Polialden. Esta consolidação foi a primeira no Brasil a integrar ativos de primeira e segunda gerações (Braskem, 2014).

A Braskem foi ainda aumentada em 2006 pela incorporação da Politeno, em 2007 pela incorporação de ativos da Ipiranga Petroquímica e pela compra, em conjunto com a Petrobras e grupo Ultra, do grupo Ipiranga. Outros marcos foram a implantação da Petroquímica Paulínia S.A. (PPSA), empresa de produção de polipropileno, em conjunto com a Petrobras, e

a aquisição da Petroquímica Triunfo, em 2009 (Braskem, 2014). Por fim, a consolidação da petroquímica nacional se deu através da aquisição da Quattor pela Braskem em 2010.

Com a criação da Braskem, surgiu na petroquímica do país uma companhia integrada, com escala mais adequada, integração vertical e preocupação em investir em pesquisa e desenvolvimento (Fadigas, 2012). Atualmente, o controle acionário da Braskem é detido pela Odebrecht, com 50,1% do capital votante, sendo que a Petrobras detém 47% do capital votante (Braskem, 2014). Os ativos da Braskem no Brasil podem ser observados a seguir (Tabela 3.3):

Tabela 3.3: Unidades de produção da Braskem.
Fonte: elaborado a partir de Braskem (2013)

Unidade	UF	Observações
UNIB 1 BA	BA	Antiga Copene
UNIB 2 RS	RS	Antiga Copesul
UNIB 3 ABC	SP	Antiga PQU
UNIB 4 e PE 9 DCX	RJ	Antiga RioPol
PE 1 BA	BA	
PE 2 BA	BA	
PE 3 BA	BA	
PE 4 RS	RS	
PP 2 / PE 5 RS	RS	
PE 6 RS	RS	
PE 7 ABC	SP	
PE 8 CUB	SP	
PP 1 RS	RS	
PP 3 PLN	SP	Antiga PPSA
PP 4 ABC	SP	
PP 5 DCX	RJ	
PVC 1 BA	BA	
PVC 2 AL	AL	
CS 1 AL	AL	
CS 2 BA	BA	

A evolução da produção de petroquímicos de primeira geração pode ser observada na Figura 3.4 a seguir:

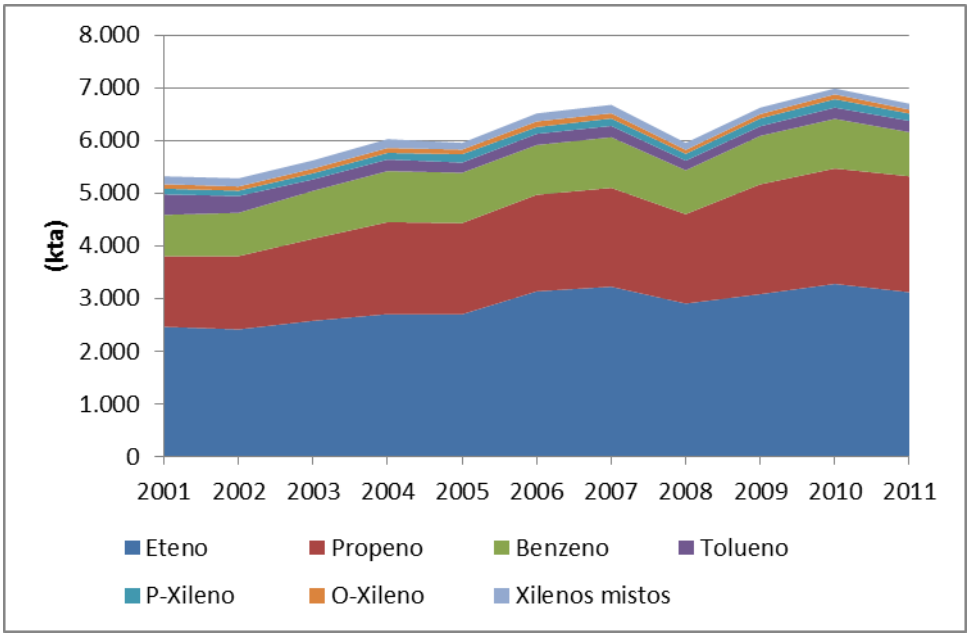

Figura 3.4: Evolução da produção de petroquímicos básicos.
Fonte: elaborado a partir de Abiquim (2003), (2007), (2010) e (2013)

Dentre os principais petroquímicos básicos, o produto que apresentou maior crescimento em sua produção foi o propeno, com uma taxa média de 5% a.a., que pode ser atribuída ao menos parcialmente à partida das unidades de separação de propeno das refinarias da Petrobras. A maior queda foi apresentada pelo tolueno, com uma média de -6% a.a., o que pode ser explicado pelo seu menor valor de mercado frente aos demais aromáticos básicos, o que incentiva o uso das unidades de interconversão.

A principal matéria-prima utilizada pela primeira geração na petroquímica nacional é a nafta, que responde por aproximadamente 77% da produção de olefinas no país (Seidl, Borschiver, Leite, & Santos, 2012). Adicionalmente, segundo a Braskem, aproximadamente 70% dos custos médios de sua produção total, incluindo primeira e segunda gerações, podem ser atribuídos aos custos das matérias-primas nafta e gás natural (Braskem, 2013b).

Desta forma, observa-se que a conjuntura da nafta petroquímica, conforme apresentada no Capítulo 2, tem grande influência na rentabilidade do negócio petroquímico como um todo. A condição de importação de em torno de 50% da nafta utilizada nas centrais petroquímicas é um fator que contribui fortemente para a queda de competitividade observada no setor.

A segunda geração petroquímica influencia e é fortemente influenciada pela primeira geração. Além da Braskem, empresa que domina o setor de poliolefinas (polietileno e polipropileno), podem ser citadas como empresas de destaque na segunda geração petroquímica a Innova e a

Unigel, no setor de poliestireno, a M&G Polímeros, no setor de PET, entre outras (Abiquim, 2013).

A evolução do consumo aparente de resinas termoplásticas no Brasil pode ser observada na Figura 3.5 a seguir:

Figura 3.5: Evolução do consumo aparente de resinas termoplásticas.
Fonte: Abiquim apud Braskem (2014)

Dentre as resinas termoplásticas consumidas no país, a principal é o polietileno, que corresponde a 39% se somadas as variações de alta e baixa densidade. Em segundo lugar temos o polipropileno, com 27% do total e o PVC, com 17% (Abiplast, 2013b).

Nota-se um forte crescimento no consumo aparente de resinas termoplásticas, em especial a partir de 2004. Fatores apontados para explicar este crescimento incluem crescimento da economia brasileira, melhor distribuição de renda e maior poder de consumo das classes C, D e E (Braskem, 2014).

Por conta do crescimento do mercado de produtos químicos, que não foi acompanhado por um desenvolvimento industrial à altura, o déficit da indústria química em 2012 foi de 28 bilhões de reais, sendo que destes, os produtos orgânicos corresponderam a 4,5 bilhões e os elastômeros e resinas a 2,5 bilhões (Abiquim, 2013b).

3.3.2. Perspectivas Futuras

Talvez o maior projeto de todos na área da petroquímica atualmente no país seja o projeto Comperj. Originalmente, o Comperj foi concebido para ser uma refinaria petroquímica, que utilizaria petróleo pesado para produzir produtos petroquímicos de primeira e segunda geração, em um grande complexo contendo uma refinaria de petróleo e diversas empresas ao longo da cadeia de produção (Perrone, 2010).

Para produzir as matérias-primas que alimentariam o complexo, a Petrobras previa inicialmente a instalação de uma refinaria de 150 mil barris de capacidade de processamento, contendo as unidades de hidrocraqueamento catalítico, coqueamento retardado, HDTs e um FCC petroquímico (Santos, 2006).

A primeira geração petroquímica incluiria adicionalmente uma unidade de pirólise a vapor de líquidos, que utilizaria a nafta do processamento de petróleo, e uma unidade de reforma catalítica com um complexo de aromáticos. Os produtos da central de matérias-primas do Comperj inicialmente seriam eteno, propeno, butadieno, benzeno e p-xileno, e os produtos de segunda geração previstos dentro deste escopo incluíam polietilenos, polipropileno, estireno, ácido tereftálico, etilenoglicol e fenol (Santos, 2006).

As capacidades de produção previstas originalmente para o Comperj podem ser observadas na Tabela 3.4 a seguir:

Tabela 3.4: Capacidades de produção do projeto Comperj original
Fonte: elaborado a partir de Santos (2006)

Produto	Capacidade (kta)
Primeira geração	
Eteno	1.300
Propeno	800
Benzeno	365
p-Xileno	700
Segunda geração	
Estireno	300
Etilenoglicol	450
Ácido tereftálico	1.000
PELBD/PEAD	950
Polipropileno	600
Fenol	200

Atualmente, o que se prevê como configuração mais provável para o Comperj inclui uma refinaria mais simplificada, sem a presença do FCC petroquímico, dividida em dois trens com capacidade de 165 mil e 300 mil barris por dia, sendo que o primeiro, já em construção pela

Petrobras, tem previsão para partir em 2015 (Petrobras, 2013). No mesmo local da refinaria serão construídas também unidades de processamento de gás natural do pré-sal (Editorial, 2013).

Na primeira geração petroquímica, unidades de pirólise a vapor e produção de polietileno e polipropileno se encontram em estudo pela Braskem, com base no etano e propano provenientes do processamento de gás natural do pré-sal e nafta proveniente da refinaria (Braskem, 2013b). As demais unidades petroquímicas, incluindo as unidades de produção de aromáticos e da segunda geração, ainda se encontram sem definição (Perrone, 2010).

Por conta da partida da unidade de pirólise a vapor prevista para o Comperj, a matriz de matérias-primas utilizadas na produção de eteno deve variar, conforme demonstrado na Figura 3.6 a seguir:

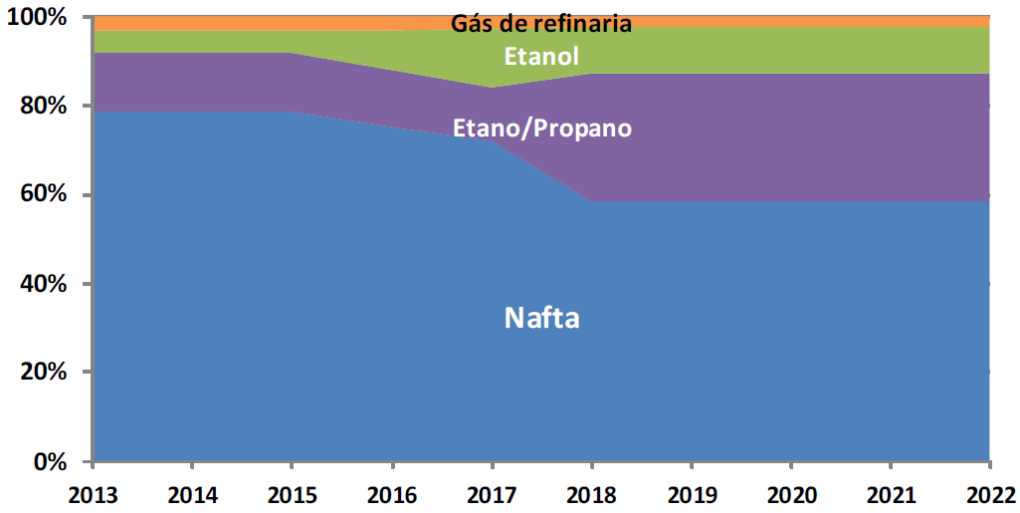

Figura 3.6: Projeção da matriz de matérias-primas para a produção de eteno.
Fonte: MME EPE (2013)

Este projeto é considerado de tal forma estratégico para o desenvolvimento do país que se encontra dentro do escopo do Programa de Aceleração do Crescimento – PAC – do governo federal, que tem como um dos pilares a desoneração de tributos para incentivar mais investimentos no Brasil (Ministério do Planejamento, 2014).

Outra medida do governo para aumentar a competitividade no setor petroquímico é a aprovação do Regime Especial da Indústria Química – Reiq, que propõe a desoneração tributária das matérias-primas e dos investimentos e estímulos à inovação, especialmente na área da química "verde" (Fadigas, 2012).

Com a partida do Comperj petroquímico, que atualmente corresponde apenas aos projetos da Braskem, o setor de olefinas e poliolefinas deve dar um salto no que diz respeito ao atendimento do mercado. Porém, as demais matérias-primas petroquímicas, em especial os aromáticos, não têm previsão concreta de aumento de sua produção, o que prejudica a cadeia destes produtos.

Dentro da segunda geração petroquímica, outro projeto que vale mencionar é o da BASF do complexo acrílico. O projeto prevê a produção de ácido acrílico, acrilato de butila e polímeros superabsorventes (SAP) no polo industrial de Camaçari e de acrilato de 2-etil-hexila em Guaratinguetá (BASF, 2012). O complexo já está em fase de montagem, e terá capacidade produtiva de 190 kta de ácido acrílico (Abiquim, 2013).

Outro grande empreendimento é o Complexo Industrial Químico-Têxtil de Suape, que é integrado pela Companhia Petroquímica de Pernambuco (PetroquímicaSuape), que atualmente já produz o ácido tereftálico, e pela Companhia Integrada Têxtil de Pernambuco (Citepe), que produzirá polímeros e filamentos de poliéster e resina para embalagens PET a partir de 2014 (Petroquímica Suape, 2014). A capacidade de produção prevista no projeto é de 700 kta de ácido tereftálico e 450 kta de PET (Abiquim, 2013).

Adicionalmente, diversas empresas preveem projetos de expansão de capacidade, como a Innova, que estuda aumentar sua capacidade de produção de estireno de 260 kta para 300 kta e de poliestireno de 155 kta para 290 kta, a Deten, que estuda aumentar sua capacidade de produção de LAB de 220 kta para 260 kta, a Unigel, que estuda aumentar de 280 kta para 360 kta sua produção de estireno, entre outras (Abiquim, 2013).

Nota-se que os projetos citados nos parágrafos anteriores preveem um aumento na produção de derivados da cadeia de aromáticos. Porém, na primeira geração não há previsão concreta de aumento da produção destes insumos, já que o único projeto de primeira geração no setor de aromáticos, no Comperj, se encontra sem definição. Em vista deste cenário, o panorama dos aromáticos no Brasil será melhor discutido no Capítulo 5.

Capítulo 4. Integração Refino-Petroquímica

Neste capítulo é realizada uma revisão da literatura publicada sobre o tema integração refino-petroquímica, primeiramente em uma tentativa de definir os benefícios, as estratégias gerais e os impactos desta abordagem. A revisão da literatura prossegue para aprofundar algumas oportunidades de integração já observadas, sendo apresentado no final um panorama da integração refino-petroquímica no Brasil.

4.1. Aspectos gerais

Em 1993, um estudo publicado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia sobre a competitividade da indústria no Brasil apontou como uma das estratégias a ser adotada pelo setor petroquímico a integração vertical com o refino de petróleo (MCT, 1993). Uma das bases para esta afirmação segundo o estudo foi a constatação de que empresas de petróleo que investiram na verticalização no sentido da petroquímica passaram a dominar um quinto da produção mundial de petroquímicos devido à maior competitividade nos preços de matérias-primas frente às petroquímicas não integradas.

Como causa base para a falta de competitividade nas matérias-primas para petroquímica no país, o mesmo estudo apontou o histórico da política governamental de privatização do setor que não conseguiu conciliar os interesses da Petrobras e do setor petroquímico. Inclusive, outra estratégia sugerida pelo estudo para o aumento de competitividade do setor foi o incentivo a fusões e aquisições para geração de megaempresas, organizadas por produtos, com porte suficiente para diluir custos e investir em expansão e P&D. Este fato veio a ocorrer com a consolidação da Braskem no setor de poliolefinas anos depois, conforme apresentado no Capítulo 3.

Em um artigo publicado pela revista Química Nova (Torres, 1997), o autor dava como fato incontestável que a integração vertical com a indústria do petróleo seria necessária para que se tivesse uma indústria química forte e competitiva, e destacava o possível papel da Petrobras nesse contexto como principal empresa de refino no país.

Apesar de os estudos citados ressaltarem a importância da integração refino-petroquímica como ferramenta para garantir competitividade do setor, estes tratam da integração refino-petroquímica de forma geral, sem o compromisso de apontar os benefícios práticos e as estratégias a serem adotadas para promover essa integração. Este assunto é abordado por um artigo no *Oil and Gas Journal* (Editorial, 1998) que lista quais seriam os benefícios da

integração refino-petroquímica de acordo com um estudo de consultorias. Os benefícios apontados pelo artigo são:

- Redução do investimento ou capital de giro em decorrência de uma utilização mais eficiente da infraestrutura;
- Redução dos custos fixos em decorrência do compartilhamento de serviços;
- Otimização dos rendimentos globais de produtos da refinaria;
- Maior valor de transferência de correntes e produtos;
- Amenização dos períodos de baixa rentabilidade da petroquímica pela maior estabilidade dos ciclos de refino.

Apesar de o artigo não entrar em detalhes sobre cada um dos benefícios apontados, pode-se observar que os primeiros dois itens tratam da integração física imediata entre plantas, seja na fase de projeto ou na operação, enquanto que os demais itens podem ser alcançados sem que os *sites* sejam necessariamente próximos.

O artigo ainda apresenta uma lista de correntes provenientes de unidades de refino que podem ter utilização na petroquímica e que potencialmente apresentam maior valor agregado nesta aplicação. As principais correntes abordadas se encontram na Tabela 4.1 a seguir:

Tabela 4.1: Correntes de refino e seus usos na petroquímica.
Fonte: adaptado de Editorial (1998)

Corrente de refino	Corrente petroquímica	Uso alternativo no refino
Gás combustível de FCC	– Eteno – Produção de etilbenzeno	Gás combustível
Propeno de FCC	– Propeno – Produção de polipropileno – Produção de isopropanol – Produção de cumeno	Alquilação
Propeno e butenos de FCC	– Produção de oligômeros	Alquilação/Produção de MTBE
Butenos de FCC	– Produção de metil-etil-cetona	
Reformado	– BTX – Benzeno – Ortoxileno – Paraxileno	Formulação de gasolina
GLP	– Produção de eteno	Produto de refino
Nafta	– Produção de eteno	Formulação de gasolina
Querosene	– n-parafinas	Produto de refino
LCO de FCC	– Produção de naftaleno	Formulação de diesel (após HDT) Formulação de óleo combustível

Por fim, dados históricos apresentados no artigo mostram que o retorno do capital investido em complexos integrados é em geral maior do que o retorno proporcionado pela refinaria isoladamente, o que reforça a ideia dos benefícios da integração (Editorial, 1998).

Magalhães (Magalhães, 2009) entra em maiores detalhes sobre cada aspecto influenciado pela estratégia de integração. De acordo com seu artigo, os benefícios da integração refino-petroquímica podem ser divididos em custos de investimento, custos operacionais, economias adicionais e benefícios ambientais.

No que tange aos custos de investimento, o autor ressalta que o potencial para benefícios maiores se encontra nos investimentos fora do limite de bateria (OSBL – *Outside Battery Limits*), em especial em tancagem e utilidades. Em tancagem, o benefício pode ser concretizado se no momento do projeto for considerada a operação sincronizada das plantas, permitindo por exemplo que uma matéria-prima petroquímica seja bombeada diretamente da refinaria, sem necessidade de tancagem adicional. Já no campo das utilidades, o aproveitamento das folgas existentes na refinaria ou mesmo investimentos em revamps de unidades existentes podem ser utilizados para minimizar o investimento necessário em uma petroquímica que se instale próxima à refinaria.

Os custos operacionais podem ser reduzidos através da minimização de estoque e inventário, programação de manutenção e outros custos, sendo que o autor ressalta que a programação de paradas para manutenção deve ser realizada com cautela quando as plantas são altamente integradas, de forma que o impacto do outro lado da cerca seja minimizado. Em economias adicionais o autor lista benefícios relacionados a boas práticas na indústria, brigada de incêndio e primeiros socorros, compra de bens e serviços entre outros. O autor lista também potenciais benefícios ambientais, que incluem a diminuição de emissões de gases poluentes, consumo de água, etc.

Os processos e correntes que viabilizam a maior integração entre o refino e a petroquímica também são abordados no mesmo artigo (Magalhães, 2009). Algumas correntes com valor superior para a petroquímica são apresentadas, como propeno e gás combustível de FCC, e outras com valor maior para o refino, como a gasolina de pirólise e o hidrogênio. Como tecnologia com potencial para integração o autor destaca o FCC petroquímico, que possui maior rendimento em olefinas leves do que o FCC tradicional, e a reforma catalítica. As correntes e os processos que viabilizam a integração refino-petroquímica serão discutidos mais a fundo na seção 4.2.

Vale ressaltar que, por se tratar de uma questão não técnica, Magalhães não discutiu os possíveis benefícios tributários que podem ocorrer quando a integração refino-petroquímica ocorre entre duas unidades de uma mesma empresa.

Por fim, o autor ressalta alguns desafios para o futuro da integração refino-petroquímica. O primeiro deles é a utilização da corrente de C_4 produzida no FCC. Esta corrente é rica em uma variedade de butenos e butanos que têm aplicações petroquímicas diversas. Na Tabela 4.2 podem ser observadas algumas das aplicações dos componentes da fração C_4 do GLP de FCC:

Tabela 4.2: Aplicações de butenos e butanos e composição do C_4 de FCC.
Fonte: adaptado de Magalhães (2009)

Componente	Aplicação	Composição (%)
1,3-butadieno	PBR, ABS, SBR	1
1-buteno	1-hexeno	13
2-buteno	propeno	26
iso-buteno	ETBE, isoctano	15
iso-butano	alquilação	33
n-butano	Anidrido maleico	12

O autor ressalta que a proximidade dos pontos de ebulição, que inviabiliza a separação por destilações sequenciais, e os baixos teores dos componentes são desafios para sua utilização econômica.

Um segundo desafio destacado pelo autor é o do aproveitamento do CO gerado no FCC. Apesar de o CO ter alto valor agregado como matéria-prima petroquímica, no gás exausto do FCC sua concentração é muito baixa e sua recuperação é adicionalmente prejudicada pela alta temperatura e a presença de particulados. O aproveitamento de amônia de águas ácidas também apresenta dificuldades semelhantes. O último desafio apresentado pelo autor é o de modelagem das plantas integradas visando ao melhor planejamento, programação, otimização e controle das operações.

Moreira (2008) apresenta em sua dissertação de mestrado “A integração refino-petroquímica como alternativa para o atendimento do crescente mercado de petroquímicos" uma análise das alternativas de produção de olefinas leves a partir do refino, com ênfase especial na tecnologia de FCC petroquímico e no projeto Comperj.

Ainda em 2008, no trabalho "Recentes Impactos da Indústria Petroquímica Sobre o Parque de Refino", Santos (2008) faz uma análise das principais tecnologias e estratégias desenvolvidas no refino para promover a integração refino-petroquímica e exemplos de integração refino-petroquímica no mundo. Entre os empreendimentos no mundo que apresentam integração

refino-petroquímica são citados os complexos Sasolburg e Secunda, da Sasol na África do Sul, o complexo PETRORabigh na Arábia Saudita, de uma *joint-venture* entre a Saudi Aramco e a japonesa Sumitomo Chemical Co. Ltd., e na China o projeto de etileno e de expansão da refinaria de Fujian, por uma *joint-venture* entre Fujian Petrochemical Company (FPCL), ExxonMobil, Sinopec e Saudi Aramco.

Em 2011, Gomes (Gomes, 2011) faz uma análise da integração refino-petroquímica do ponto de vista econômico, estratégico e ambiental com foco na produção de eteno e propeno. O autor cita que fatores de incerteza no mercado de combustíveis, como a competição entre os combustíveis fósseis e os substitutos, como biocombustíveis e carros elétricos, as oscilações de rentabilidade dos produtos e os fatores ambientais, tendem a incentivar um maior nível de integração vertical partindo do refino, motivado pela possibilidade de aumento de suas margens através de diversificação e de atuação em mercados com produtos de maior valor agregado.

4.2. Correntes e Processos de Integração

Para viabilizar o aprofundamento da integração entre o refino e a petroquímica, algumas correntes e processos têm papel fundamental. A integração mais elementar entre refinarias e centrais petroquímicas é o fornecimento de matéria-prima para a pirólise a vapor e para a reforma catalítica das centrais petroquímicas, conforme apresentado no Capítulo 3.

Ainda em um nível básico de integração pode-se citar a comercialização ou transferência entre plantas de correntes como a gasolina de pirólise, para formulação de gasolina automotiva, e de hidrogênio, da central petroquímica para a refinaria (Magalhães, 2009). No caso da gasolina de pirólise, é um ponto de atenção o teor de benzeno da corrente, o qual é limitado na gasolina.

Nota-se que nos casos descritos acima, não são necessários investimentos significativos por nenhuma das partes, salvo em caso de tratamentos para remoção de contaminantes. Estas oportunidades têm como característica não dependerem de processos adicionais de transformação destas correntes. Por se tratarem em sua maioria de soluções de natureza comercial ou operacional (no caso de ambas a refinaria e a central petroquímica pertencerem à mesma empresa), essas oportunidades são mais simples de serem implementadas (Magalhães, 2009).

4.2.1. Olefinas leves

Avançando um pouco mais na integração refino-petroquímica, pode-se citar como oportunidade o aproveitamento de olefinas leves geradas principalmente nos processos de FCC e CR na refinaria, e que normalmente têm destinação como GLP para venda e gás combustível para queima na própria refinaria.

Conforme mencionado no Capítulo 2, as unidades de FCC e CR geram correntes de GLP e gás combustível ricas em olefinas leves, eteno no caso do gás combustível e propeno e butenos no caso do GLP. Em alguns cenários, é interessante adicionar ao esquema de refino unidades para separação e purificação destas olefinas, as quais possuem maior valor agregado como matéria-prima para a petroquímica do que como os produtos energéticos aos quais seriam destinadas.

Uma unidade de recuperação de propeno é composta basicamente por três torres de destilação e alguns tratamentos (do Brasil, Araújo, & de Souza, 2011). As correntes geradas no processo são propeno, propano, C_2^- e C_4 mix. Um esquema básico desta unidade pode ser observado a seguir (Figura 4.1):

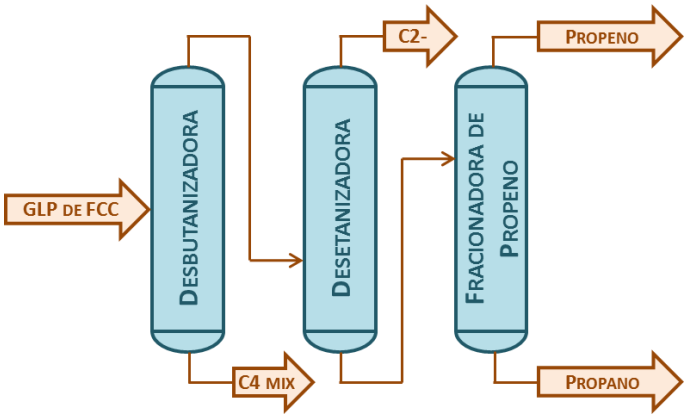

Figura 4.1: Unidade de recuperação de propeno.
Fonte: elaborado a partir de do Brasil, Araújo, & de Souza (2011).

O propeno da fracionadora após tratamento pode ser utilizado diretamente para a produção de polipropileno. O crescimento do mercado de polipropileno e o aumento dos preços do propeno implicam que outras oportunidades para esta corrente nem sempre se mostram atrativas quando a logística ou a escala de fornecimento do propeno a uma planta de produção de polipropileno se mostre impeditiva.

No entanto, como o propeno produzido na refinaria pode apresentar alta pureza, suas possíveis aplicações são semelhantes às do propeno produzido pelas centrais petroquímicas,

que incluem a produção de acrilonitrila para produção de ABS e fibras acrílicas, produção de cumeno para produção de nylon, acetona e resinas fenólicas, entre outras, conforme mencionado no Capítulo 3.

Alternativamente, uma aplicação para o propeno que valoriza a corrente e mantém o escopo do refino é sua oligomerização para produção de gasolina e destilados médios, por exemplo pelo processo Polynaphta (Axens, 2011), que possui a vantagem de prescindir de um consumidor externo para propeno já que os produtos poderiam compor o *pool* para formulação dos derivados da própria refinaria.

Conforme mencionado no item 4.1, a corrente de C_2^- proveniente de FCC e CR também possui interesse petroquímico, e é a corrente que constitui o produto conhecido como hidrocarbonetos leves de refinaria (HLR). Esta corrente contém entre 15% e 20% de etano, excelente matéria-prima para a pirólise a vapor, e em torno da mesma quantidade de eteno, que em si constitui um petroquímico básico (Magalhães, 2009).

Além dos hidrocarbonetos de interesse, normalmente essa corrente contém contaminantes como H_2S, COS, metais, gases ácidos, NOx e amônia, de forma que para seu aproveitamento é necessário tratamento (Moreira, 2008). A corrente de HLR tratada pode ser processada na área fria em centrais de matérias-primas de forma a gerar etano para carga de pirólise a vapor e eteno. Em situações nas quais a refinaria e a central se encontram próximas, esta é uma aplicação vantajosa. Porém, o custo logístico associado à movimentação desta corrente por grandes distâncias pode inviabilizar esta oportunidade quando este não é o caso.

Outras aplicações descritas para a corrente de HLR incluem a produção de alfa-olefinas através de oligomerização, por exemplo pelos processos comerciais AlfaButol e AlfaHexol, da Axens (Axens, 2011), e a produção de etilbenzeno (Kim, 1999).

A corrente de C_4 proveniente de FCC e CR é também rica em olefinas, porém seu aproveitamento depende fortemente de sua composição, já que diversos dos processos petroquímicos utilizam apenas um de seus componentes (Seidl, Borschiver, Leite, & Santos, 2012). Na Figura 4.2 a seguir podem ser observados exemplos de utilização dos diferentes componentes da corrente C_4:

Figura 4.2: Processos de conversão de componentes da corrente C_4.
Fonte: Basso, Feltran, Becker, & Rocha (2008) apud Santos (2008)

Conforme discutido no item 4.1, Magalhães (Magalhães, 2009) aponta o aproveitamento desta corrente como um dos desafios da integração refino-petroquímica, e cita que algumas das dificuldades para tal são a proximidade dos pontos de ebulição, que inviabiliza a separação por destilações sequenciais, e os baixos teores dos componentes. Pode-se adicionar também que estes baixos teores associados às vazões limitadas de produção (em torno de 8% de rendimento em relação à carga do FCC) geram questões de escala que dificultam investimentos isolados (Leite, 2013).

No entanto, alguns processos comerciais reivindicam o processamento da corrente C_4 em sua totalidade, por exemplo para a geração de eteno pelo processo Superflex, (KBR, 2012b) e gasolina e destilados médios pelo processo Polynaphta (Axens, 2011).

4.2.2. FCC Petroquímico

Além das correntes leves, algumas correntes pesadas possuem interesse especial para a petroquímica. Um grande exemplo é o aproveitamento de gasóleos de vácuo para a geração de produtos petroquímicos, que consiste basicamente de diferentes abordagens do processo de FCC (Seidl, Borschiver, Leite, & Santos, 2012).

No processo de FCC tradicional a corrente de maior interesse é a nafta craqueada para formulação de gasolina, conforme foi apresentado no Capítulo 2. Porém mudanças em catalisadores e condições de processo podem ser utilizadas para aumentar a produção das olefinas, em especial do propeno. Adicionalmente, processos baseados no FCC tradicional

porém com ênfase na produção de petroquímicos, os chamados FCCs petroquímicos, surgem com modificações tecnológicas capazes de aumentar ainda mais a produção dos petroquímicos (Seidl, Borschiver, Leite, & Santos, 2012).

Exemplos de tecnologias comerciais de FCC petroquímico incluem a Advanced Catalytic Olefins (ACO), da KBR (KBR, 2012a), Deep Catalytic Cracking (DCC), da RIPP & Sinopec (China) (Sinopec, 2012), PetroFCC, da UOP (UOP, 2012), entre outras.

4.2.3. Aromáticos

A integração refino-petroquímica no campo dos aromáticos no mundo é bastante difundida. A principal tecnologia empregada no refino para a produção de aromáticos é a reforma catalítica, que em 2010 foi responsável pela produção de em torno de 50% do benzeno, 90% do tolueno e 93% dos xilenos mistos nos EUA (Hart Energy & DeWitt, 2011).

Este processo está presente de forma relevante tanto no refino quanto na petroquímica. No refino, a produção de aromáticos a partir de reforma catalítica encontra sinergias com a produção de gasolina, que pode ser um destino desejável para as frações de reformado com aromáticos mais pesados (C_9 e C_{10}), e com a produção de gasolinas de alto desempenho, já que o tolueno é um excelente aditivo para aumento de octanagem (Parkash, 2003). Já na petroquímica, a produção de aromáticos pela reforma encontra sinergias com o processamento de gasolina de pirólise gerada em centrais que utilizam cargas mais pesadas (Perrone & Silva Filho, 2013).

A escolha entre separar ou não os aromáticos gerados por uma reforma catalítica situada em uma refinaria parte de uma análise econômica complexa, que envolve o valor dos aromáticos básicos frente ao valor de volume dos combustíveis que seriam produzidos e ao investimento nas seções de separação e interconversão de aromáticos. Outros desafios para produção de aromáticos através de reforma catalítica no refino incluem logística de movimentação dos aromáticos finais, gerenciamento de nafta e benzeno no *pool* de gasolina e (Hart Energy & DeWitt, 2011).

4.3. Panorama de Integração Refino-Petroquímica no Brasil

O principal exemplo atual de integração entre refino e petroquímica no Brasil é a produção de propeno pelas refinarias da Petrobras. Esta integração está tão avançada que, dentre todas as refinarias do sistema que possuem unidades de FCC, apenas a Regap e a Reman não separam o propeno para venda como petroquímico (Pinho, 2010). Na Tabela 4.3 a seguir pode ser

encontrada a capacidade de produção de propeno das refinarias da Petrobras que possuem unidades de separação deste produto:

Tabela 4.3: Capacidades de produção de propeno das refinarias da Petrobras
Fonte: adaptado de Perrone & Silva Filho (2013) e Pinho (2010)

Refinaria	Capacidade de produção (t/a)	Destino
RLAM (BA)	205.000	Dow e Braskem
Recap/RPBC (SP)	150.000	Braskem
Reduc (RJ)	100.000	Braskem
Refap (RS)	130.000	Braskem
Revap (SP)	150.000	Braskem
Replan (SP)	300.000	Braskem
Repar (PR)	125.000	Braskem
TOTAL	**1.160.000**	

O principal uso deste propeno é na produção de polipropileno pela Braskem, sendo que uma pequena fração é vendida para a Dow para produção de óxido de propeno (Pinho, 2010). A capacidade total de produção de propeno pela Braskem é de 1.585 kta (Braskem, 2013), o que faz da Petrobras um importante agente na produção nacional deste insumo.

O desenvolvimento posterior dessa oportunidade de integração é limitado pois o potencial de aumento da produção de propeno pelas refinarias atuais da Petrobras é incremental. Algumas possibilidades podem ser vislumbradas:

- Instalação de novas unidades de separação de propeno nas refinarias que possuem FCC (Regap e Reman): aqui, ambas as refinarias apresentam a dificuldade da localização. Porém, a separação do propeno, principalmente no caso da Regap, que possui maior capacidade de FCC, pode se tornar interessante pela instalação de um consumidor deste insumo na região.
- Aumento da produção de propeno nas unidades existentes: o rendimento de propeno pode ser aumentado pela utilização de aditivos de catalisadores especiais, como o ZSM-5, e adoção de condições operacionais específicas nos FCCs (Moreira, 2008). Porém, esse aumento é limitado pela capacidade de recuperação da unidade de recuperação de propeno dos gases de FCC.
- Melhorias no fracionamento C_2/C_3 e no fracionamento C_3/C_4 nas refinarias que já possuem unidades de separação de propeno.

Outra ocorrência de integração refino-petroquímica que ganhou importância em tempos mais recentes é a venda de HLR das refinarias de São Paulo Revap e Recap para a unidade de

insumos básicos da Braskem em Mauá, SP, a UNIB 3 ABC. Esta corrente de HLR é um conjunto da fração leve separada das unidades de FCC e coqueamento da Revap e FCC da Recap. A capacidade de produção de produção de eteno total decorrente do processamento do HLR na UNIB 3 ABC, ou seja, o eteno contido no HLR somado ao eteno gerado a partir da pirólise do etano, é de em torno de 130 kta (Perrone & Silva Filho, 2013).

Outras unidades da Petrobras que possuem potencial de produção e comercialização de HLR são Reduc, Refap e RLAM. Estas se apresentam como mais interessantes por serem situadas relativamente próximas a centrais petroquímicas, facilitando a logística de transferência da corrente. As produções potenciais estimadas de HLR destas refinarias se encontram na Tabela 4.4 a seguir.

Tabela 4.4: Potencial de produção de HLR das refinarias da Petrobras.
Fonte: elaborado a partir de Perrone & Silva Filho (2013)

Refinaria	Potencial de HLR (kta)	Potencial de eteno (kta)
Reduc	118	21
Refap	49	9
RLAM	237	42
Total	**404**	**72**

Ainda na área de venda de insumos para a petroquímica pode-se citar a produção de n-parafinas pela RLAM para a fabricação de LAB e LABS pela Deten (Silva, Pontes, dos Santos, Lima, & Paranhos, 2007). Outro bom exemplo de integração é a venda de hidrogênio da antiga Rio Polímeros (hoje Braskem UNIB 4 DCX) para a Reduc (Schüffner, 2004). O hidrogênio, que seria usado como combustível, teria valor de gás natural para a UNIB 4, enquanto que para a Reduc é um importante insumo nas unidades de HDT.

No campo das utilidades, pode-se citar como maior exemplo de integração a antiga Petroquímica Paulínia S.A., hoje unidade de produção de polipropileno da Braskem PP 3 PLN. Além de basear sua produção de polipropileno fortemente no propeno fornecido por refinarias da Petrobras, em especial Replan, a PP 3 recebe da Replan utilidades, principalmente vapor e água (Odebrecht, 2006). Esta integração foi prevista já na época do projeto do empreendimento, portanto é razoável imaginar que existiram vantagens em termos de custos de investimento, por exemplo em economias de instalação de caldeiras, estações de tratamento de água e armazenamento de propeno.

4.3.1. Integração Refino-Petroquímica para produção de Aromáticos

No campo da integração refino-petroquímica para a produção de aromáticos, pode-se dizer que o Brasil não apresenta um panorama muito desenvolvido. O único exemplo de produção destes produtos em refinarias é na RPBC, onde são produzidos benzeno, tolueno e xilenos mistos, com capacidade de 30 kta, 78 kta e 22 kta, respectivamente (Abiquim, 2013).

No Brasil, a existência de unidades de reforma catalítica em refinarias não foi priorizada historicamente devido ao valor relativamente baixo da octanagem requerida para a gasolina A, o que decorre da presença obrigatória do etanol na gasolina C, que age como um *booster* de octanagem que diminui a necessidade de outras correntes de octanagem elevada no *pool* de gasolina da refinaria. Desta forma, o papel de produzir aromáticos básicos foi designado às centrais petroquímicas, que respondem pela grande maioria da capacidade de produção destes insumos no país (Abiquim, 2003).

O potencial de desenvolvimento desta oportunidade, no entanto, é alto, visto que a Petrobras implantou recentemente outras quatro unidades de reforma catalítica em operação em suas refinarias visando ao atendimento das novas especificações de gasolina, que incluem uma octanagem maior. As capacidades destas unidades podem ser observadas na Tabela 4.5 a seguir, onde estão listadas também as capacidades de reforma catalítica da Braskem:

Tabela 4.5: Capacidades de reforma catalítica no Brasil.
Fonte: elaborado a partir de Perrone & Silva Filho (2013)

Local	UF	Capacidade (m^3/d)
Reduc	RJ	1.800
RPBC	SP	2.300
Revap	SP	1.500
Repar	PR	1.600
Replan	SP	2.620
UNIB 1 BA	BA	2.300
UNIB 3 ABC	SP	1.300

Especialmente no Brasil, a maximização e separação dos aromáticos nas reformas catalíticas das refinarias encontra a dificuldade da barreira imposta pela competição com a produção de gasolina, que, conforme apresentado no Capítulo 2, é um combustível cuja importação sofreu aumento significativo nos últimos anos. Adicionalmente, o alto custo de investimento no país atualmente faz com que a implementação das unidades de recuperação e interconversão dificilmente se justifique economicamente neste cenário, já que o principal ganho desta atividade seria decorrente da diferença de preço entre os aromáticos básicos e a gasolina importada.

Ou seja, se, como projeta a Empresa de Pesquisa Energética (MME EPE, 2013), a demanda por gasolina A continuar sendo parcialmente suprida por importações, então a utilização do reformado como matéria-prima petroquímica fica fortemente prejudicada. Se, por outro lado, o crescimento deste mercado for atendido prioritariamente por um desenvolvimento do etanol hidratado devido a um ganho de produção e competitividade, então a demanda por gasolina A pode ser atendida sem necessidade de importações. Neste cenário, a utilização de reformado para a produção de aromáticos pode se mostrar mais interessante do ponto de vista econômico.

Algumas oportunidades para desenvolvimento da produção de aromáticos a partir do refino merecem destaque. Em primeiro lugar, nota-se uma grande capacidade de reforma catalítica concentrada no estado de São Paulo, o que sugere uma oportunidade de utilização das correntes geradas nestas unidades para produção de aromáticos nesta região, aproveitando a sinergia entre os volumes produzidos nas refinarias, que geram ganho de escala, e as unidades de processamento e infraestrutura logística existentes na central petroquímica.

Um fator que dificulta a implementação desta oportunidade é a distância entre as unidades, já que os custos e as complicações práticas da movimentação de uma corrente com teor de benzeno relativamente alto podem implicar em custos operacionais e investimentos que inviabilizem o negócio.

Vale lembrar também que o fato de a Petrobras e a Braskem serem empresas diferentes com objetivos diversos pode dificultar estas análises, que esbarram em negociações comerciais e de responsabilidade pelos investimentos. Adicionalmente, o setor de aromáticos não parece ser prioritário nem para a Petrobras, cujo foco é no mercado de petróleo, gás natural e combustíveis, nem para a Braskem, cujo foco é na cadeia de poliolefinas.

Uma estimativa preliminar do potencial de produção dos aromáticos neste complexo pode ser realizada com base nas capacidades de reforma catalítica apresentadas na Tabela 4.5 e no rendimento teórico de um complexo aromático apresentado por Perrone & Silva Filho (2013). O potencial de benzeno encontrado através deste cálculo é de 300 kta e de p-xileno é de em torno de 880 kta.

Outra possibilidade de integração refino-petroquímica que deve ser analisada é a produção de p-xileno pela Rnest. A localização geográfica desta refinaria, próxima ao Complexo de Suape, seria estratégica para a entrega deste produto. Outras vantagens de se implementar um

complexo de aromáticos na Rnest são a disponibilidade de nafta local e a facilidade de recebimento de nafta adicional por cabotagem ou importação.

No entanto, atualmente não está prevista uma unidade de reforma catalítica nesta refinaria, o que torna o investimento necessário para viabilizar a produção de aromáticos maior. Adicionalmente, no complexo aromático seria gerado benzeno como subproduto, que não teria um consumidor local. Como o transporte deste produto por longas distâncias é complicado, esta alternativa pode ser menos vantajosa do que utilizar p-xileno fornecido a partir de outras localidades.

Capítulo 5. O Negócio dos Aromáticos

Nesse capítulo são realizadas análises de mercado dos aromáticos básicos e seus derivados, com o objetivo de determinar as tendências históricas e as oportunidades, quando existirem, para o aumento de produção destes no futuro.

5.1. A Cadeia dos Aromáticos

Como produtos intermediários, o consumo interno de benzeno, tolueno e xilenos é ditado por sua demanda para a produção de derivados. Portanto, para realizar a análise do mercado destes produtos é necessário conhecer sua cadeia produtiva.

Segundo a Abiquim (2010), os principais produtos químicos à jusante dos aromáticos em sua cadeia produtiva no Brasil estão representados na Figura 5.1 a seguir.

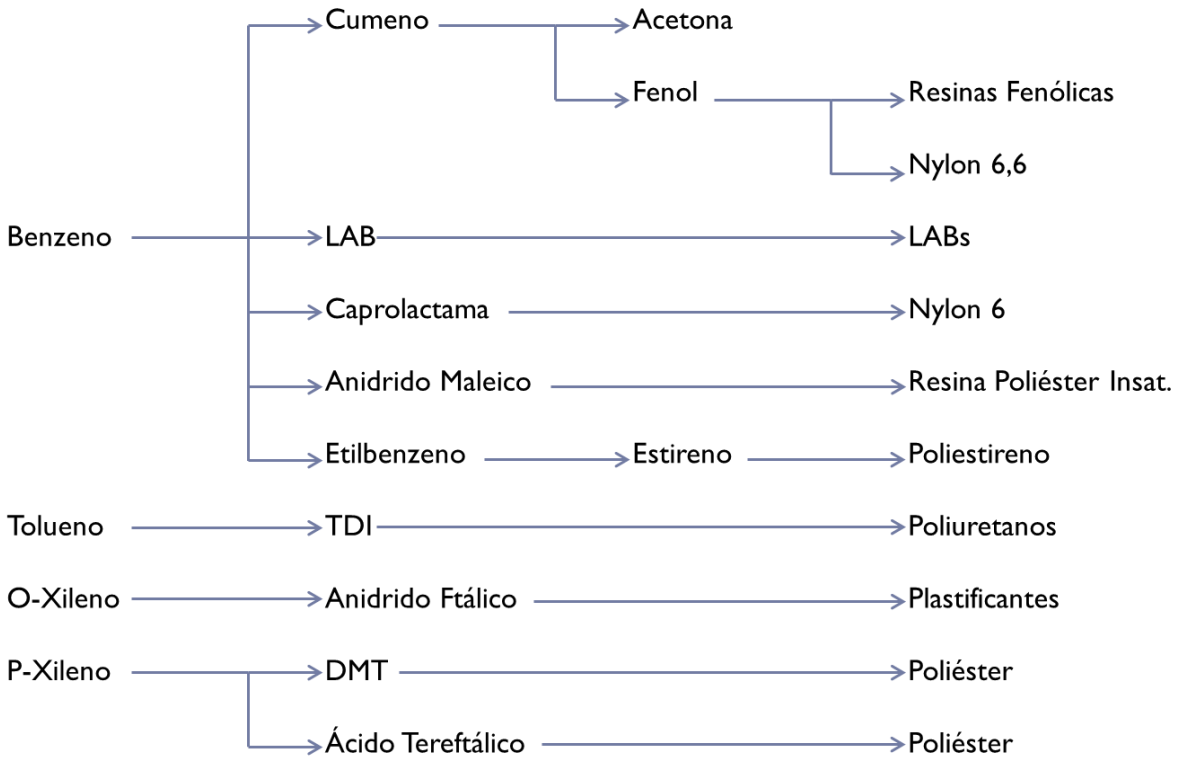

Figura 5.1: Cadeia dos produtos petroquímicos derivados de aromáticos.
Fonte: Elaborado a partir de Abiquim (2010)

É esperado que o consumo aparente dos produtos básicos não apresente crescimento significativo que não esteja associado ao aparecimento de novas plantas consumidoras destes, bem como não se espera uma queda sem que a condição inversa seja constatada. As demais

oscilações podem ser atribuídas às variações de taxa operacional causadas por variações de rentabilidade e de oferta e demanda.

Desta forma, uma alternativa para determinar se há espaço para aumento da produção dos aromáticos básicos no país é pela análise da necessidade do mercado pelos principais produtos finais de cada cadeia produtiva. Cabe ressaltar que uma demanda vislumbrada por esta metodologia só vem a se concretizar caso haja investimentos na cadeia como um todo.

Vale citar neste momento o estudo encomendado pelo BNDES que visa avaliar as possibilidades de diversificação na indústria química brasileira. Apesar de o relatório não estar concluído, versões preliminares apontam o grupo dos aromáticos como importantes *building blocks*, cuja disponibilização nacional em condições competitivas tem impacto no estímulo à produção de derivados importantes como PET, estireno e defensivos agrícolas. Este segmento foi designado como de prioridade 10 dentre os segmentos abordados no estudo (Bain & Company & Gas Energy, 2013).

5.2. Análise do Mercado

Uma análise de mercado dos aromáticos se insere no escopo da presente dissertação na medida em que permite fazer inferências sobre a necessidade atual e futura destes produtos no mercado nacional. Esta necessidade aparece como motivação para o estudo de alternativas de produção destes produtos no escopo da integração refino-petroquímica.

5.2.1. Metodologia de Análise do Mercado

A metodologia utilizada consiste primeiramente do levantamento dos dados de importação e de exportação dos aromáticos básicos no sistema Aliceweb, do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), que apresenta dados históricos de comércio externo do MDIC. Essa busca foi realizada em um período de dez anos iniciado em 2001, e não foi utilizado nenhum parâmetro geográfico de origem ou destino dos produtos analisados. No Anexo 1 se encontra a tabela com os NCMs utilizados nas pesquisas no sistema Aliceweb.

Em seguida, foi realizado um levantamento dos dados de produção dos aromáticos básicos nos mesmos anos, em diversas edições do Anuário da Indústria Química publicado pela Abiquim. Sobre estes dados, vale a pena destacar que para diversos produtos e diversos anos os valores não foram informados pelas empresas produtoras e não constam nos anuários. Para

estes casos, foi considerado que a produção foi mantida constante de um ano para outro a menos que exista informação sobre redução de capacidade instalada.

Para completar a análise do mercado dos aromáticos, foi realizado o cálculo do consumo aparente de cada um dos produtos com base nos dados levantados. A série histórica desse indicador é utilizada como base para uma análise qualitativa do potencial da cadeia de aromáticos no país.

Para aprofundar esta análise, a mesma metodologia foi empregada para derivados dos aromáticos básicos, numa tentativa de determinar o consumo aparente indireto destes, ou seja, o consumo de aromáticos básicos na forma de produtos derivados destes. Nesse caso, o consumo aparente de cada derivado foi ponderado pelo coeficiente técnico, de forma a medir o consumo do produto básico equivalente. Esta análise é especialmente relevante no caso de produtos intermediários visto que seu consumo interno real depende da capacidade produtiva da indústria à jusante, e não apenas de fatores de mercado.

Por questões práticas, a análise de consumo indireto se limita ao âmbito dos produtos químicos, ainda que para determinar o real consumo indireto dos aromáticos básicos do país fosse necessário um escopo de análise que incluísse o consumo indireto através de produtos de uso final. Exemplificando, além do consumo aparente de estireno, deveria ser considerado também poliestireno bruto em suas diversas formas e artefatos de poliestireno ou que contém poliestireno em algum de seus componentes. Para esta análise seriam necessários dados de coeficientes técnicos, produção, importação e exportação de eletrodomésticos, insumos de construção civil, entre outros, o que extrapola o conjunto de bases de dados que se adota neste trabalho.

Desta forma, o que se ressalta sobre a metodologia empregada é que consiste numa tentativa de determinar qualitativamente a tendência dos produtos químicos analisados, e não se propõe a fornecer resultados quantitativos sobre as necessidades da indústria nacional.

Nas seções a seguir se encontram os resultados das análises de mercado para os principais aromáticos e derivados destes, conforme definidos pela Abiquim (2010) e discutidos no item 5.1 e segundo a metodologia apresentada no item 5.2.1.

5.2.2. Benzeno

O benzeno petroquímico é produzido no Brasil pela Braskem e pela Petrobras, sendo que a capacidade produtiva da Braskem é de 969 kta e da Petrobras apenas 30 kta (Abiquim, 2013). O benzeno produzido pela Braskem vem de suas unidades de insumos básicos na Bahia, em São Paulo e no Rio Grande do Sul, sendo que destas, as unidades de São Paulo e Bahia possuem unidades de reforma catalítica além da pirólise a vapor, produzindo o benzeno a partir de reformado e de gasolina de pirólise. O benzeno da unidade do sul é decorrente apenas do processamento de gasolina de pirólise, e o benzeno da Petrobras é produzido por reforma catalítica na RPBC (Perrone & Silva Filho, 2013). Há ainda a produção de benzeno carboquímico pela Gerdau Açominas, com capacidade para 13 kta.

O histórico do mercado nacional de benzeno nos últimos dez anos pode ser observado a seguir (Figura 5.2):

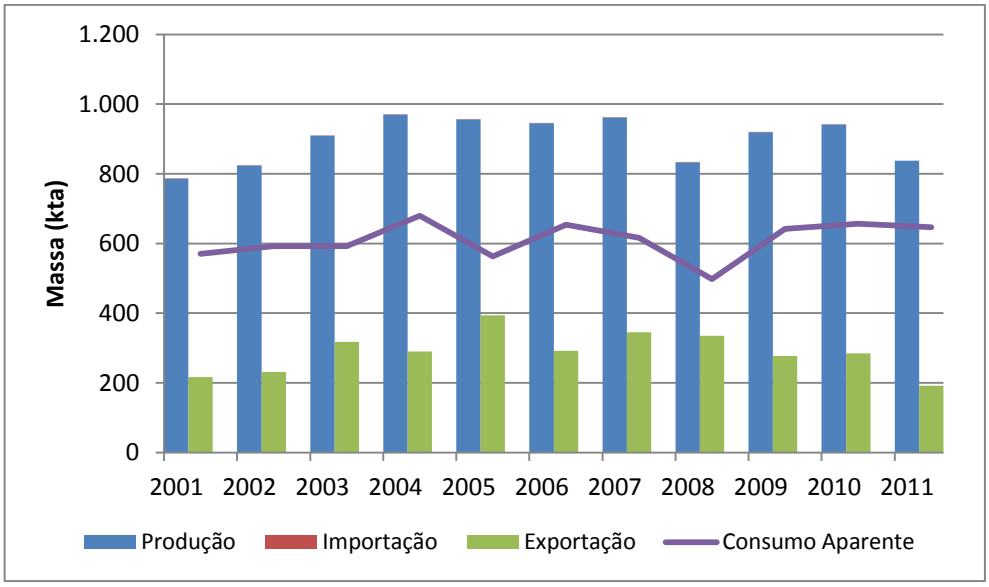

Figura 5.2: Mercado de benzeno.
Fonte: elaborado a partir de Aliceweb (MDIC) e Abiquim (2003), (2007), (2010) e (2013)

Com base neste gráfico, pode-se observar que não houve tendência significativa de crescimento ou retração do consumo de benzeno nos últimos dez anos. Ocorre apenas uma oscilação no consumo aparente, que é esperada para produtos químicos intermediários. A exportação de benzeno aparece continuamente e em volumes muito maiores que a importação, indicando um superávit deste produto no país.

Isto pode ser explicado se analisarmos os usos do benzeno. De acordo com a Abiquim (2013), o principal uso do benzeno é como intermediário químico, conforme pode ser observado na Figura 5.3 a seguir:

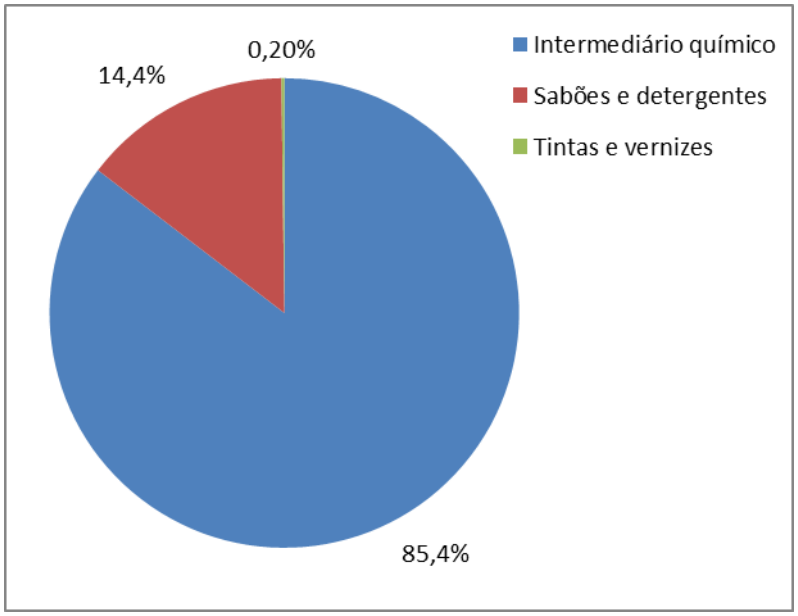

Figura 5.3: Usos do benzeno em 2012.
Fonte: elaborado a partir de Abiquim (2013)

Como produto químico intermediário, o consumo do benzeno no país depende da demanda das plantas a jusante deste, ou seja, das plantas que o utilizam como insumo para a produção de seus derivados. A existência de novas plantas consumidoras de benzeno é um fator que depende de investimentos no setor químico, investimentos estes que só devem ocorrer em cenários de alta demanda pelos produtos finais e de preços vantajosos para estes e para as matérias-primas e insumos.

No curto prazo, uma nova demanda por benzeno como insumo de produção poderia ser pelo menos parcialmente suprida por produto interno em detrimento de sua exportação. No entanto, a menos que esta demanda seja suficientemente grande para reverter a condição de exportador do país, uma demanda que justificasse o surgimento de novas plantas seria localizada provavelmente num prazo médio para longo, dado que novas plantas consumidoras surgissem puxadas por um aumento na demanda dos derivados.

Para determinar se é provável um crescimento na demanda de benzeno impulsionado pelos derivados, foi analisado o consumo aparente indireto de benzeno conforme a metodologia discutida anteriormente. O gráfico resultante se encontra a seguir (Figura 5.4):

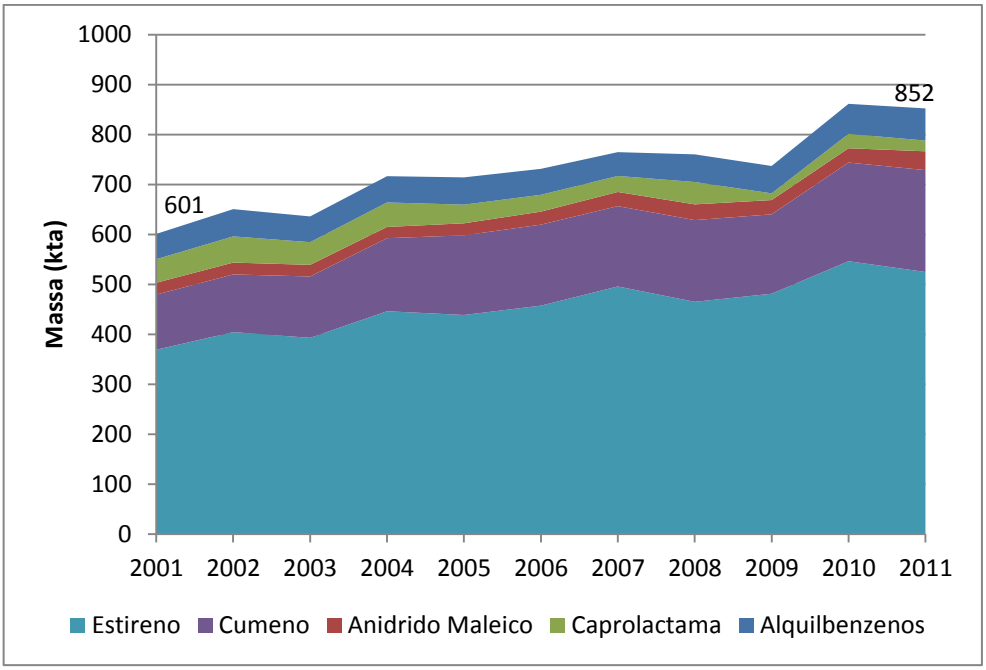

Figura 5.4: Consumo aparente indireto de benzeno.
Fonte: elaborado a partir de Aliceweb (MDIC), Meyers (2005) e Abiquim (2003), (2007), (2010) e (2013)

Neste gráfico, nota-se que há uma clara tendência de crescimento do consumo de benzeno por meio de seus derivados. Esse crescimento ocorreu em média a uma taxa de 3,6% ao ano, que se assemelha ao crescimento médio do PIB no período.

Dentre os derivados do benzeno, o que apresentou maior crescimento percentual em seu consumo aparente foi o cumeno, com uma taxa média de 6,3% ao ano. Porém, o maior consumo aparente é de estireno, cuja principal aplicação é na produção de poliestireno (Abiquim, 2013). O mercado de poliestireno pode ser observado na Figura 5.5 a seguir:

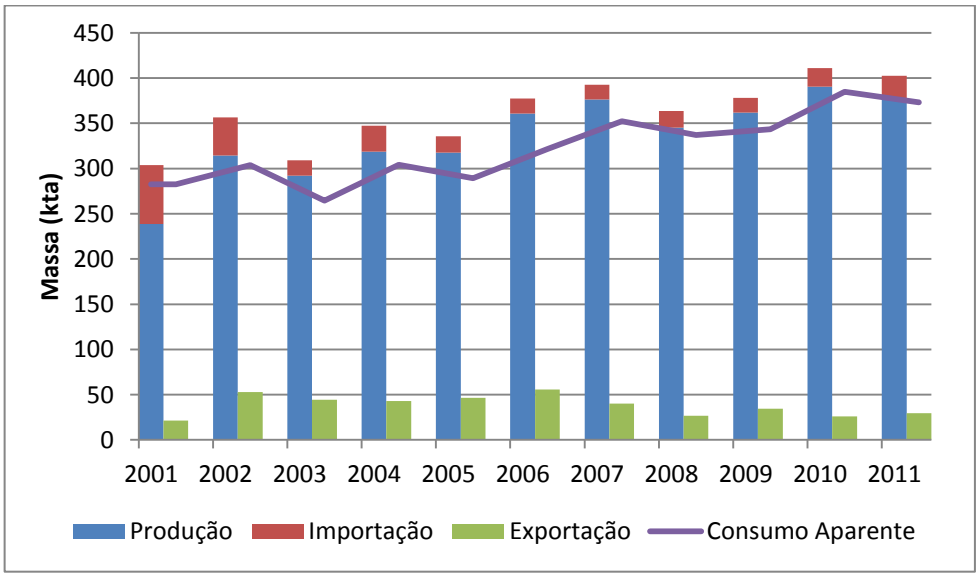

Figura 5.5: Mercado de poliestireno.
Fonte: elaborado a partir de Aliceweb (MDIC) e Abiquim (2003), (2007), (2010) e (2013)

O consumo aparente do poliestireno em forma bruta cresceu a uma taxa média de 3,0% ao ano no período analisado. Adicionalmente, houve uma diminuição das exportações líquidas até que o equilíbrio foi atingido entre 2010 e 2011. Cabe ressaltar que esta análise não considera as importações e exportações de polímero na forma de produtos finais.

Esta análise está em consonância com a observação de que projetos de expansão estão previstos na cadeia de estireno pela Innova e pela Unigel, e na cadeia do LAB pela Deten, conforme apresentado no Capítulo 3. Neste cenário, é possível que o fornecimento de benzeno a partir de produção nacional chegue ao limite, levando o país a importar quantidades crescentes deste produto.

5.2.3. Tolueno

Segundo a Abiquim (2013), as empresas que produzem tolueno no Brasil são a Braskem, a Petrobras e a Unigel, sendo que a Braskem possui a maior capacidade entre as três, de 195 kta, distribuída entre suas unidades em São Paulo, Bahia e Rio Grande do Sul. Em seguida vem a Petrobras, com 78 kta na RPBC em São Paulo, e a Unigel, com 7 kta distribuídos entre Bahia e São Paulo. A capacidade de produção de tolueno carboquímico pela Gerdau Açominas é de 2 kta.

O histórico do mercado de tolueno nos últimos dez anos está representado na Figura 5.6 a seguir:

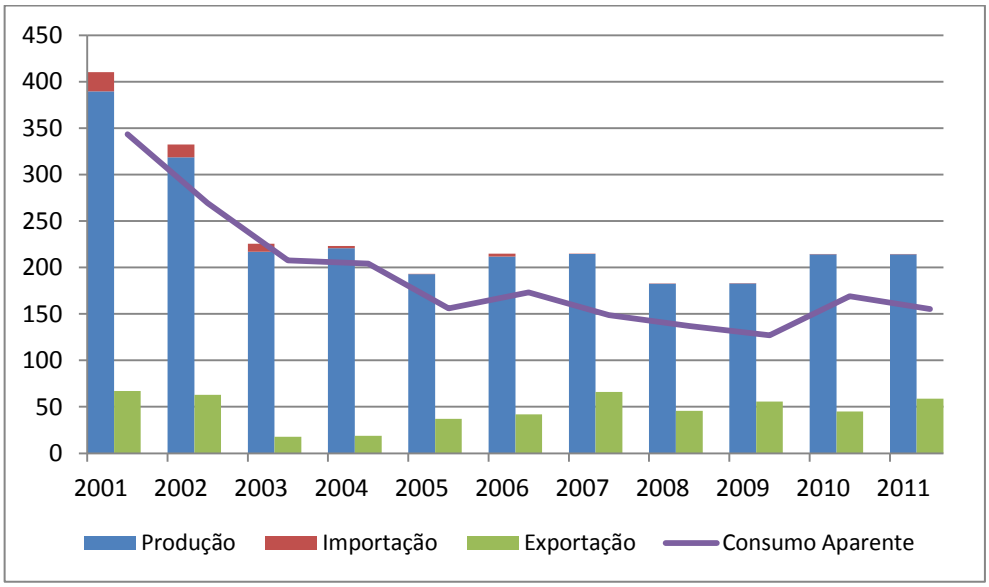

Figura 5.6: Mercado de tolueno.
Fonte: elaborado a partir de Aliceweb (MDIC) e Abiquim (2003), (2007), (2010) e (2013)

Neste caso, observa-se uma clara tendência de queda no consumo deste produto, a uma taxa média de 7,6% ao ano.

Segundo a Abiquim (2013), as principais aplicações do tolueno são em tintas e vernizes (aproximadamente 38% da produção) e como solvente (34% da produção). O mercado de tintas, apesar de apresentar crescimento, exibe uma tendência de substituição gradual do tolueno em sua formulação em função de aspectos de saúde, o que pode justificar a diminuição do consumo deste (Pellicci & Figueiredo, 2013).

Outra aplicação indicada pela Abiquim (2013) é a utilização do tolueno como intermediário químico na produção de diisocianato de tolueno pela Dow Brasil. Como os dados de produção deste derivado não foram informados nos anuários da Abiquim nos últimos 7 anos, a análise de seu consumo aparente não será apresentada.

Nota-se também que a produção total permanece abaixo da capacidade instalada de 303 kta, indicando que as plantas operam com ociosidade. Ainda assim, o país permanece exportador líquido do produto durante todo o horizonte. Adicionalmente, segundo a ICIS (ICIS, s.d.), o tolueno é o aromático básico de menor valor agregado nos EUA, o que pode justificar uma tentativa de minimizar a sua produção frente à produção dos demais produtos em um complexo de produção de aromáticos. Para este fim são empregados os diversos processos de interconversão, conforme apresentado no Capítulo 3.

5.2.4. O-Xileno

A única empresa produtora de o-xileno no Brasil é a Braskem, com capacidade de 126 kta distribuída entre São Paulo e Bahia (Abiquim, 2013). A Petrobras produz xilenos mistos na RPBC, que não serão avaliados neste trabalho.

O histórico do mercado de o-xileno nos últimos dez anos pode ser observado a seguir (Figura 5.7):

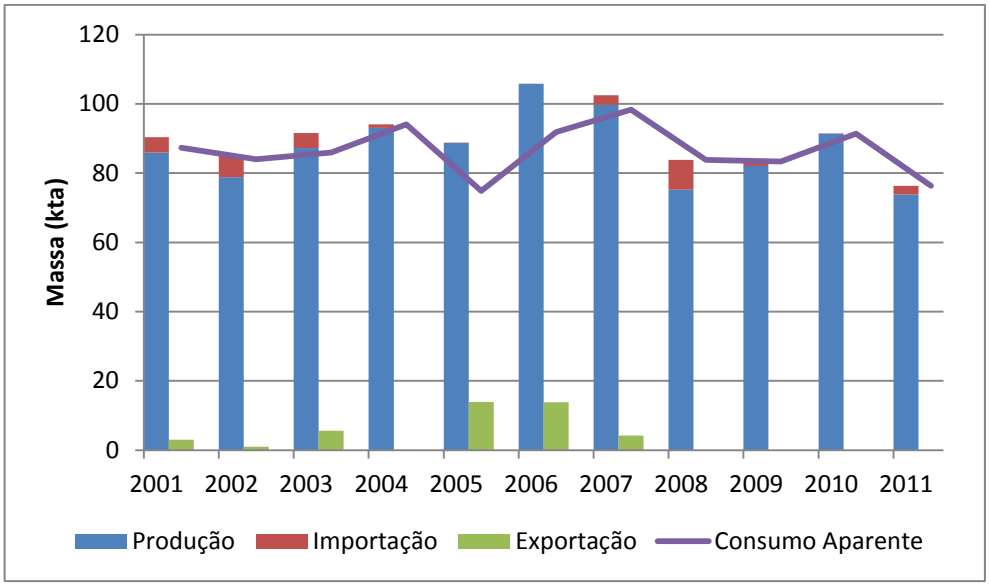

Figura 5.7: Mercado de o-xileno.
Fonte: Elaborado a partir de Aliceweb (MDIC) e Abiquim (2003), (2007), (2010) e (2013)

Como no caso do benzeno, no caso do o-xileno observa-se uma oscilação no consumo e ausência de uma tendência expressiva de crescimento ou retração. Neste caso, porém, é possível notar que o país está praticamente em balanço em termos de comércio externo do produto, ou seja, qualquer nova demanda que se crie deve ser suprida por importação ou por novas plantas de produção, já que não há excedente exportado para ser utilizado.

O principal derivado do o-xileno indicado pela Abiquim (2013) é o anidrido ftálico, cujo consumo aparente pode ser observado a seguir (Figura 5.8):

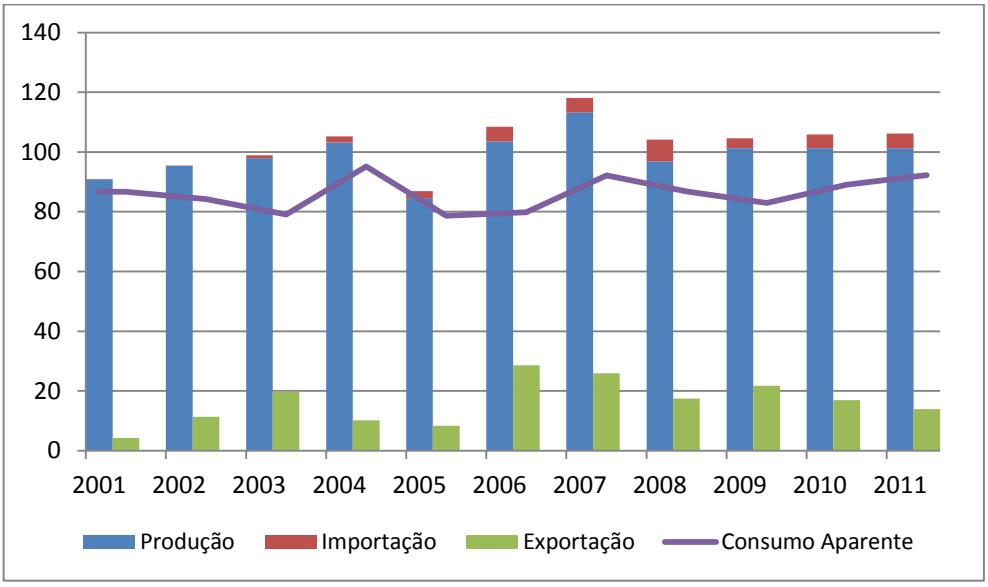

Figura 5.8: Mercado de anidrido ftálico.
Fonte: Elaborado a partir de Aliceweb (MDIC) e Abiquim (2003), (2007), (2010) e (2013)

Nota-se que no caso do anidrido ftálico não é observada tendência expressiva de crescimento ou retração do consumo aparente. Nesse caso, porém, esta observação não é suficiente para determinar o comportamento futuro do mercado de o-xileno pois o anidrido ftálico em si é um intermediário na produção de aditivos plastificantes.

Devido às dificuldades práticas, a cadeia à jusante do anidrido ftálico não é analisada no presente trabalho. No entanto, é suficiente observar que a existência de processos de interconversão que visam à produção de o-xileno, ainda que em conjunto com p-xileno, sugere que este seja um produto aromático de interesse para a indústria petroquímica de forma geral.

5.2.5. P-Xileno

Assim como no caso do o-xileno, a produção nacional de p-xileno é dominada pela Braskem, que possui capacidade para produzir 203 kta na Bahia (Abiquim, 2013). O histórico do mercado de p-xileno nos últimos dez anos pode ser observado na Figura 5.9 a seguir:

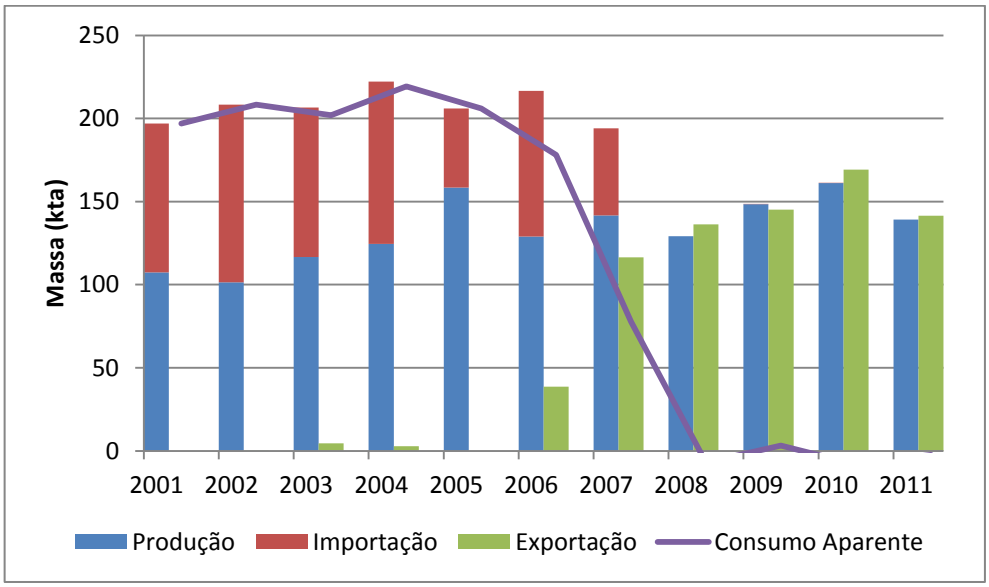

Figura 5.9: Mercado de p-xileno.
Fonte: Elaborado a partir de Aliceweb (MDIC) e Abiquim (2003), (2007), (2010) e (2013)

A produção de p-xileno encontra-se consistentemente abaixo da capacidade instalada, indicando que a planta opera com ociosidade. Observa-se uma queda abrupta do consumo aparente e a inversão da condição do país de importador para exportador. Como esta inversão não é acompanhada por um aumento na produção, pode-se dizer que decorre de uma mudança de paradigma no lado do próprio consumo, por exemplo o fechamento de uma planta consumidora.

A seguir observa-se o gráfico de produção dos principais derivados de p-xileno (Figura 5.10):

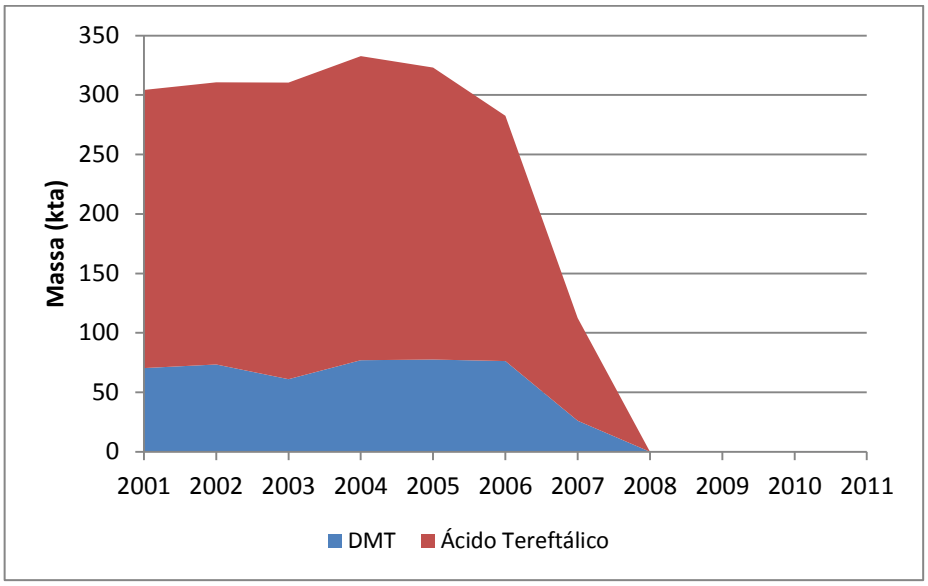

Figura 5.10: Produção de derivados de p-xileno.
Fonte: elaborado a partir de Abiquim (2003), (2007), (2010) e (2013)

Pode-se observar que a produção dos derivados de p-xileno é nula a partir de 2008. Isto se dá devido à paralização da empresa Tereftálicos (ex Rhodiaco), de São Paulo, que tem capacidade para produzir 250 kta de ácido tereftálico, e à desativação da unidade de produção de tereftalato de dimetila (DMT) da Braskem, na Bahia, com capacidade de 80 kta.

A paralisação da produção de DMT e ácido tereftálico se refletiu em um aumento da importação dos produtos derivados, conforme pode ser observado na Figura 5.11 a seguir:

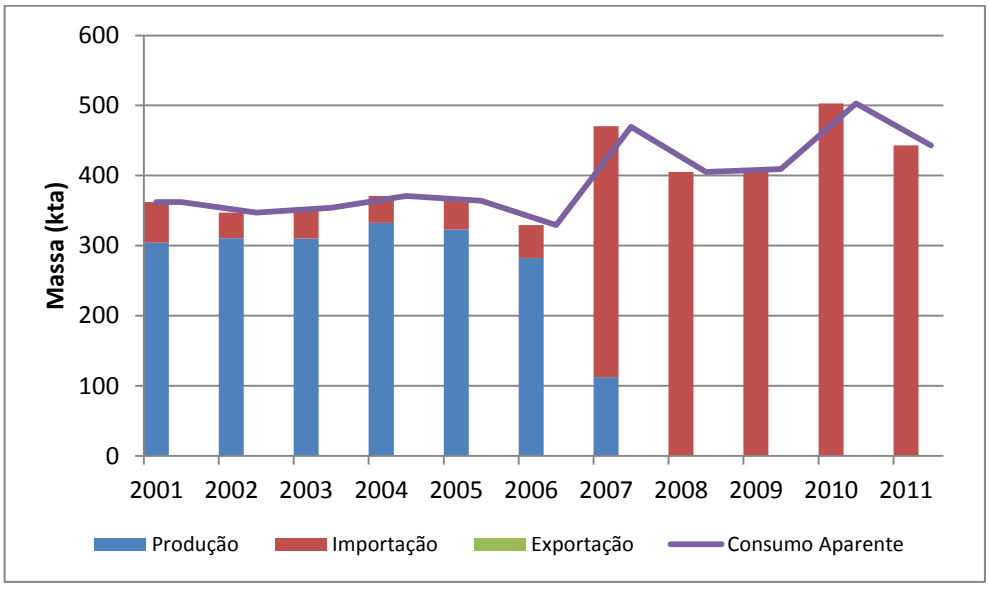

Figura 5.11: Mercado de ácido tereftálico + DMT.
Fonte: Elaborado a partir de Aliceweb (MDIC) e Abiquim (2003), (2007), (2010) e (2013)

Este comportamento indica que a cadeia à jusante do DMT e do ácido tereftálico não foi paralisada após 2008, apresentando inclusive uma tendência de crescimento. Uma figura mais representativa do consumo aparente indireto de p-xileno deve então ser obtida pela análise do mercado de PET diretamente. Esta análise apresenta algumas dificuldades pois o PET é dividido em dois mercados muito distintos: o de fibras e o de garrafa.

Os dados mais recentes dos anuários da Abiquim são referentes apenas ao PET grau garrafa, de forma que os dados de produção de PET fibra não estão disponíveis para um passado recente. Adicionalmente, os dados mais antigos são da soma das duas formas deste polímero, de maneira que não é possível obter uma continuidade dos dados em um intervalo de tempo satisfatório para análise.

Ainda assim é possível obter um panorama qualitativo através da Abiplast – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Os dados do Perfil 2012 (Abiplast, 2013b) mostram que o consumo aparente de resinas termoplásticas cresceu no Brasil a uma taxa de 4% entre 2011 e 2012. Dentre as resinas consideradas, o PET ocupa a 6ª posição, representando 9% do total de toneladas de resina consumidas, sendo que é destacado que o PET vem ganhando espaço nos últimos anos.

Adicionalmente, a Abiplast disponibilizou dados sobre balança comercial que apontam uma importação líquida de PET de em torno de 77 kta em 2012, representando um montante de US$ 115 milhões FOB (Abiplast, 2013). Desta forma, pode-se inferir que o PET é relevante no mercado nacional e que existe um déficit deste produto atualmente.

Um empreendimento petroquímico que visa lidar com esse panorama é o Complexo Industrial Químico-Têxtil de Suape, conforme foi apresentado no Capítulo 3. O consumo de p-xileno esperado para produzir os 700 kta de ácido tereftálico previstos no projeto é de pelo menos 420 kta, ou seja, maior do que o excedente exportado atualmente (Zaparrolli, 2008). Desta forma, o país se tornará deficitário em p-xileno no futuro próximo.

O projeto Comperj conforme sua concepção inicial teria a produção de 1.000 kta de ácido tereftálico, que seria mais que suficiente para alimentar o Complexo de Suape e alimentar um segundo empreendimento no setor de PET. Porém, as incertezas quanto à concretização do setor de aromáticos do Comperj geram a necessidade de se estudar alternativas para a produção de p-xileno e ácido tereftálico para substituir as futuras importações.

Capítulo 6. Prospecção Tecnológica

A prospecção tecnológica da produção de aromáticos a partir do refino visa à obtenção de um panorama das tecnologias existentes e em desenvolvimento para a produção de benzeno, tolueno e/ou xilenos. Em especial, a busca visa avaliar a disponibilidade de tecnologias que permitam o aumento da produção de aromáticos a partir do refino no contexto atual do Brasil.

Neste capítulo, são abordadas as metodologias adotadas para a prospecção tecnológica, bem como os resultados obtidos e análise crítica dos mesmos.

6.1. Metodologia de Prospecção Tecnológica

A metodologia de prospecção tecnológica adotada neste trabalho seguiu as etapas definidas pelo Núcleo de Estudos Industriais e Tecnológicos – NEITEC da Escola de Química da UFRJ. Na Figura 6.1 a seguir pode ser observado o esquema geral desta metodologia:

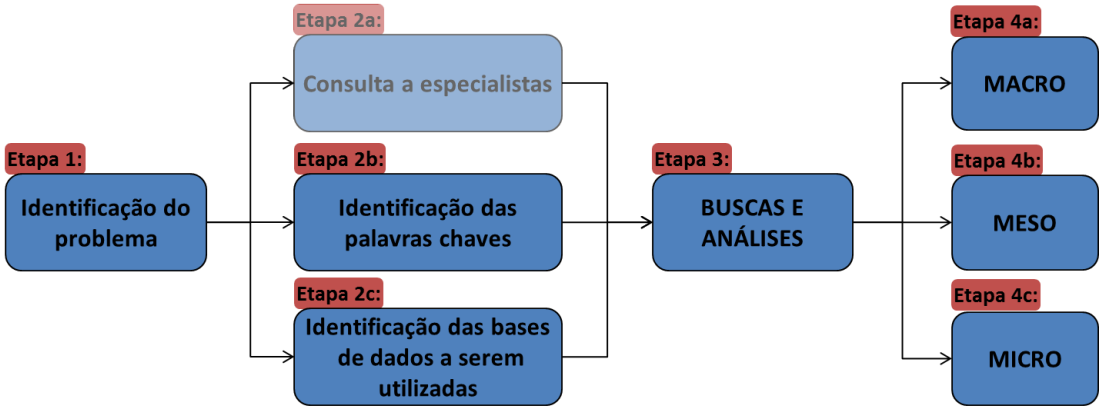

Figura 6.1: Representação esquemática da metodologia de prospecção tecnológica.
Fonte: elaborado a partir de Borschiver (2013)

De maneira geral, pode ser afirmado que as seções anteriores do presente trabalho se dedicam à Etapa 1 da Figura 6.1: Identificação do problema, o qual pode ser resumido como identificação de alternativas tecnológicas que permitam a produção de aromáticos básicos em geral, e em especial de benzeno e p-xileno, a partir de correntes de refino disponíveis no Brasil. No restante da presente seção serão elucidadas as demais etapas realizadas no estudo de prospecção tecnológica.

A Etapa 2a da Figura 6.1, a consulta a especialistas, não foi realizada na presente dissertação por se tratar de um trabalho de cunho acadêmico, enquanto que a consulta a especialistas na metodologia proposta se insere no contexto de prospecção tecnológica em empresas e institutos de pesquisa.

Em um tema abrangente como a integração refino-petroquímica, a busca pelas palavras-chave mais adequadas para identificar as inovações tecnológicas, o que é objeto da Etapa 2b da Figura 6.1, se torna um problema na prática. Isto porque, ao realizar-se uma busca com termos mais gerais, o resultado é contaminado fortemente pelas tecnologias tradicionais, obscurecendo as novas rotas. Por outro lado, uma estratégia que compreenda um conjunto de diversas buscas com termos mais específicos pressupõe um conhecimento das possíveis tecnologias empregadas com esse fim e que extrapolam o escopo do que é comumente utilizado.

Para a presente dissertação, optou-se por realizar primeiramente uma busca com termos mais consolidados sobre tecnologias de produção dos aromáticos básicos, de forma que um panorama geral dessa indústria pudesse ser obtido. Desta forma, as tecnologias menos comuns aparecem em menor destaque, porém o suficiente para delinear tendências para a evolução do setor. Em seguida, atenção especial foi dedicada às tecnologias percebidas como diferenciadas de alguma forma, por meio de leitura mais detalhada dos artigos e patentes e busca em sites de licenciadores.

Para realização da Etapa 2c da Figura 6.1 é preciso selecionar antes das bases os tipos de dados que se deseja analisar. Como fontes de dados sobre inovações tecnológicas para o presente trabalho foram utilizados artigos científicos e patentes concedidas. A pesquisa em artigos científicos foi adotada por ser esta uma fonte de informação confiável e que constitui o meio de divulgação mais imediato para grande parte da comunidade científica (Loureiro, 2010). Já as patentes concedidas foram utilizadas por serem uma das fontes mais ricas de informações sobre tecnologia. Adicionalmente, o INPI estima que 70% das informações contidas em patentes não estão disponíveis em nenhuma outra fonte (INPI, 2014).

Patentes solicitadas porém não concedidas seriam uma terceira fonte de informação, que no caso de um setor maduro como o de aromáticos, pode ser omitida no nível a que este trabalho se propõe.

Para cada uma das fontes foi então selecionada uma base de dados preferida. Para a pesquisa de artigos científicos foi utilizada a base de dados Scirus, disponível em http://www.scirus.com. Esta base de dados foi selecionada por possuir acesso a um amplo conjunto de periódicos e por ser específica para conteúdo de cunho científico, o que diminui a ocorrência de resultados que não apresentam relevância para a presente dissertação.

Para a busca de patentes concedidas foi utilizada a base de dados do USPTO – *United States Patent and Trademark Office* – disponível em http://www.uspto.gov/. Esta base de dados foi selecionada por permitir a consulta de patentes concedidas separadamente da consulta por pedidos de patentes, além de oferecer a vantagem de, por ser uma base exclusiva de um único país, não apresentar a mesma patente sob diversos números de depósito. Nesse caso, não há perda significativa de informação ao ser considerado apenas os EUA devido à sua grande tradição nas indústrias analisadas, além de sua política de propriedade intelectual respeitada, características que asseguram que inovações neste setor sejam patenteadas neste país.

Em seguida, as buscas propriamente ditas foram realizadas, conforme a Etapa 3 da Figura 6.1. As palavras-chave da pesquisa de artigos científicos foram *refinery petrochemical aromatics production* em todos os campos. Para refinar a busca, foram selecionados apenas artigos e artigos *in press*, submetidos a partir do ano 2000, disponíveis no formato .pdf e nas áreas de *Chemistry and Chemical engineering* e *Engineering and energy*.

Já nas patentes as palavras-chave utilizadas foram *production* ou *producing* nas reivindicações e *benzene* ou *toluene* ou *xylene* no título, restrito ao período de depósito do pedido entre 2000 e 2013. Optou-se por uma busca um pouco mais restrita nesse caso para substituir a restrição por assunto de diminuir o número de resultados obtidos. Na Tabela 6.1 a seguir pode ser observado um resumo das buscas realizadas:

Tabela 6.1: Parâmetros de busca da prospecção tecnológica.
Fonte: elaboração própria.

	Artigos Científicos	**Patentes**
Base de dados	Scirus	USPTO
Palavras-chave	Todos os campos: *refinery petrochemical aromatics production*	Reivindicações: *production* ou *producing* Título: *benzene* ou *toluene* ou *xylene*
Outros filtros	Documentos: artigos e artigos *in press* Data: submetidos a partir de 2000 Formato: pdf Áreas*: Chemistry and Chemical engineering* e *Engineering and energy*	Período de depósito do pedido: entre 2000 e 2013

Em seguida, ainda dentro do escopo da Etapa 3 da Figura 6.1, prosseguiu-se com a análise dos artigos por ordem de relevância, por meio da leitura do *abstract* e, quando necessário, do seu conteúdo. O mesmo foi realizado para as patentes concedidas, sendo que estas foram analisadas em ordem cronológica a partir da mais recente, por meio da leitura do *abstract*, do resumo da invenção e das reivindicações.

Esta análise visa filtrar dentre os resultados levantados, aqueles que são relevantes para o assunto tratado, ou seja, que se tratam do objeto de pesquisa que se pretende analisar. Uma vez considerados relevantes, os artigos e as patentes foram submetidos às análises na esfera macro, meso e micro, conforme as Etapas 4ª, 4b e 4c da Figura 6.1. O escopo destas análises varia em cada caso, e é descrito em maiores detalhes nas seções específicas (6.2 e 6.3).

Por fim, para destacar as oportunidades identificadas a partir das tecnologias levantadas pela prospecção tecnológica, optou-se por realizar uma análise mais detalhada das tecnologias percebidas como não tradicionais, ou seja, tecnologias que diferem daquelas apresentadas anteriormente no presente trabalho. Esta análise foi realizada por meio da pesquisa no site da instituição, quando pertinente, ou da leitura mais detalhada dos documentos levantados (patentes ou artigos).

6.2. Análise de Artigos Científicos

Os parâmetros utilizados na pesquisa de artigos científicos resultaram em 311 artigos. Por conta de os termos de busca serem muito gerais, apenas 27 resultados foram considerados relevantes para a presente dissertação. No Anexo 2 encontra-se a lista destes artigos.

6.2.1. Análise Macro

A primeira análise feita nos artigos relevantes dentro da esfera macro foi a análise temporal. Na Figura 6.2 a seguir pode ser observada a distribuição dos artigos relevantes por ano de publicação.

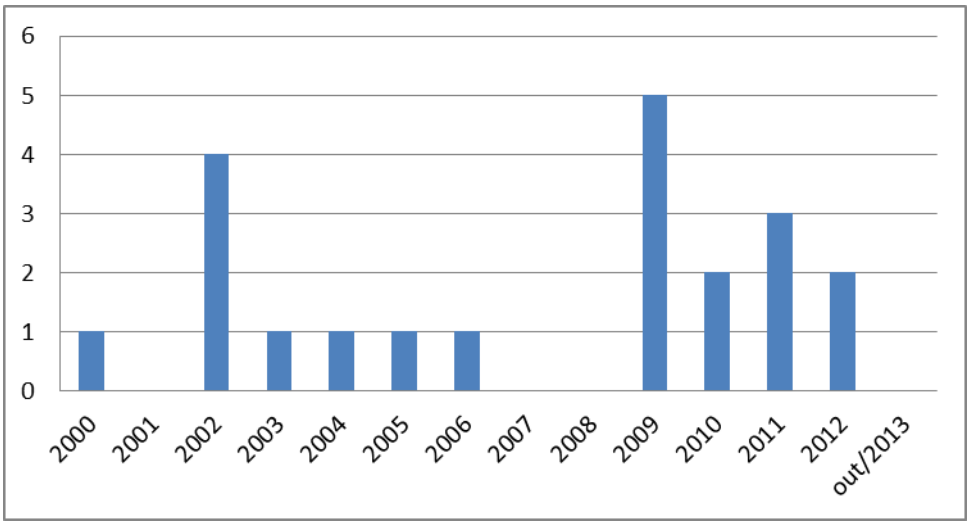

Figura 6.2: Distribuição dos artigos relevantes por ano de publicação.
Fonte: elaboração própria

A menos de um pico em 2002, pode-se observar um aumento da publicação de artigos sobre produção de aromáticos a partir do refino nos últimos 5 anos. Em especial, há uma grande concentração de artigos em 2013, ainda mais ao se considerar que os resultados só englobam artigos publicados até outubro. Esta observação leva a crer que a produção de aromáticos a partir do refino é uma questão em crescente destaque.

A distribuição geográfica dos artigos relevantes está apresentada na Figura 6.3:

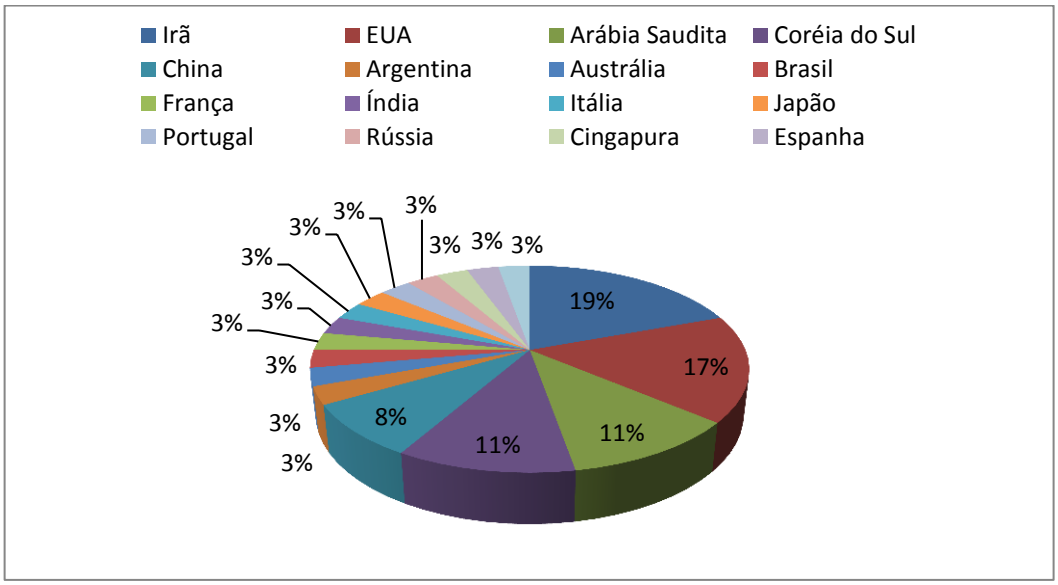

Figura 6.3: Distribuição geográfica dos artigos relevantes.
Fonte: elaboração própria

Observa-se que não há uma concentração relevante de artigos em nenhum país específico. O Irã, os EUA e a Arábia Saudita possuem o maior número de artigos publicados nessa área, e de fato, estes três países possuem atuação forte na cadeia do petróleo, o que justifica uma intensa atividade inovativa nesta área.

Dentre as organizações americanas, se destacaram a Zeolyst International, uma empresa americana de catalisadores e zeólitas, e a Universidade da Califórnia, sendo que desta, parte do trabalho foi realizado em colaboração com a Universidade de Shiraz, principal organização de destaque no Irã. Na Arábia Saudita, a organização que deteve a maioria das publicações foi a *King Fahd University of Petroleum & Minerals*. No caso da Coréia do Sul, todos os artigos publicados foram resultantes de pesquisas colaborativas entre a Zeolyst International e a SK Corporation, empresa coreana de especialidades químicas.

Os demais países aparecem em menor destaque porém é possível notar uma predominância de países europeus e asiáticos, sendo que a contribuição modesta da américa latina se dá pela participação do Brasil e da Argentina.

Dentro da análise macro foi realizada também uma análise do tipo de organização inovadora, dentre universidade, centro de pesquisa e empresa privada. Na Figura 6.4 a seguir é apresentado o resultado desta análise:

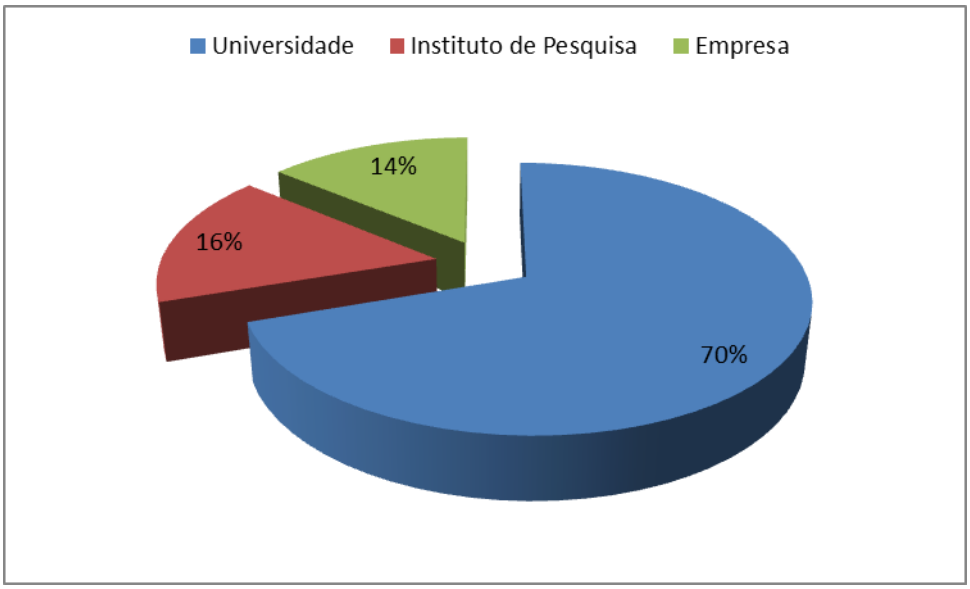

Figura 6.4: Distribuição dos artigos relevantes por tipo de instituição.
Fonte: elaboração própria

Conforme esperado, a maioria dos artigos publicados vem das universidades. Este comportamento está de acordo com o grau de sigilo normalmente adotado dentro das empresas em seu processo de inovação, que prefere a divulgação da inovação por meio da proteção concedida pela patente.

6.2.2. Análise Meso

A análise meso consiste na classificação dos artigos com relação ao principal assunto abordado, entre catalisador, processo, modelo, separação e caracterização. Dentro de catalisador foram classificados os artigos que buscam melhorias em processos existentes ou propõem novas rotas de síntese por meio do estudo de catalisadores. Os artigos que propõem melhorias em configurações, reatores, variáveis operacionais ou mesmo novas rotas foram classificados em processos.

Em modelo foram agrupados os artigos que tratam de modelagem cinética de reações, equilíbrio termodinâmico e modelos de processo por balanço material e energético. Em

separação foram reunidos artigos que tratam do problema da separação de aromáticos especificamente no contexto de produção a partir de correntes de refinaria. Por fim, os artigos que abordam a caracterização de misturas de aromáticos e que se propõem a tratar correntes especificamente produzidas a partir de processos de integração com o refino foram agrupados em separação.

Vale ressaltar que alguns artigos são classificados em mais de uma categoria pois abordam múltiplos temas. Os resultados podem ser observados na Figura 6.5 a seguir.

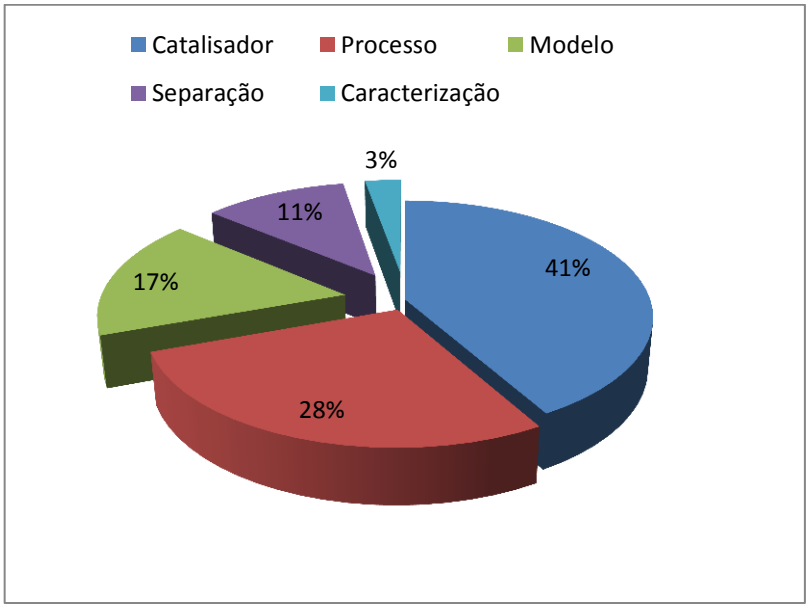

Figura 6.5: Distribuição dos artigos relevantes por assunto principal.
Fonte: elaboração própria

É possível notar que a maioria dos artigos relevantes aborda a questão dos catalisadores envolvidos nos processos de produção dos aromáticos, sendo que o segundo tema mais abordado é o processo produtivo.

Em menor destaque aparecem a modelagem e a caracterização, que são ferramentas utilizadas no desenvolvimento tecnológico mas que não trazem benefícios imediatos ao processo. Por fim, com algum destaque aparece a inovação na área de separação dos aromáticos, que representa uma parte relevante do processo produtivo.

Desta forma, observa-se que o principal fodo das pesquisas é em áreas que afetam diretamente a rentabilidade ou a viabilidade técnica do processo.

6.2.3. Análise Micro

Para a análise micro, primeiramente os artigos relevantes receberam um refinamento quanto ao assunto abordado por meio da análise de alvo da pesquisa. As categorias utilizadas nesta taxonomia foram Desenvolvimento de Catalisador, Design de reator, Modelo cinético de reação, Otimização de variáveis operacionais, Separação por membranas, Equilíbrio termodinâmico, Caracterização de misturas e Modelagem de Processo.

Na Figura 6.6 a seguir pode ser observado o resultado desta análise:

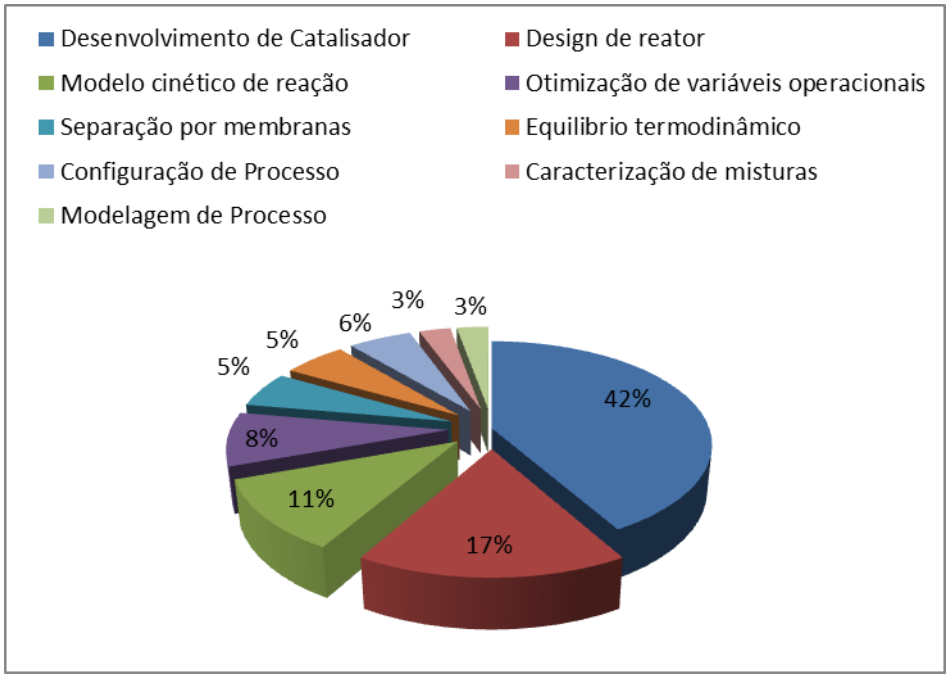

Figura 6.6: Distribuição dos artigos relevantes por alvo da pesquisa.
Fonte: elaboração própria

Nesta classificação, novamente o alvo de pesquisa de maior destaque é o desenvolvimento de catalisador. Algumas das características que na taxonomia meso estavam agrupadas em processo agora estão desdobradas em design de reator, otimização de variáveis operacionais e configuração de processo.

O grande interesse no desenvolvimento de catalisadores ocorreu no campo do processo de transalquilação, que concentrou quase 50% dos artigos com foco em catalisadores. Este processo é comumente empregado no complexo aromático para converter aromáticos mais pesados, benzeno e tolueno em xilenos, de maior valor agregado, conforme apresentado no Capítulo 3. Os demais artigos se distribuíram homogeneamente entre os diversos processos nesta área. Já na área de design de reator o único processo estudado é a reforma catalítica.

Os processos mais estudados nos artigos relevantes podem ser observados na Figura 6.7 a seguir:

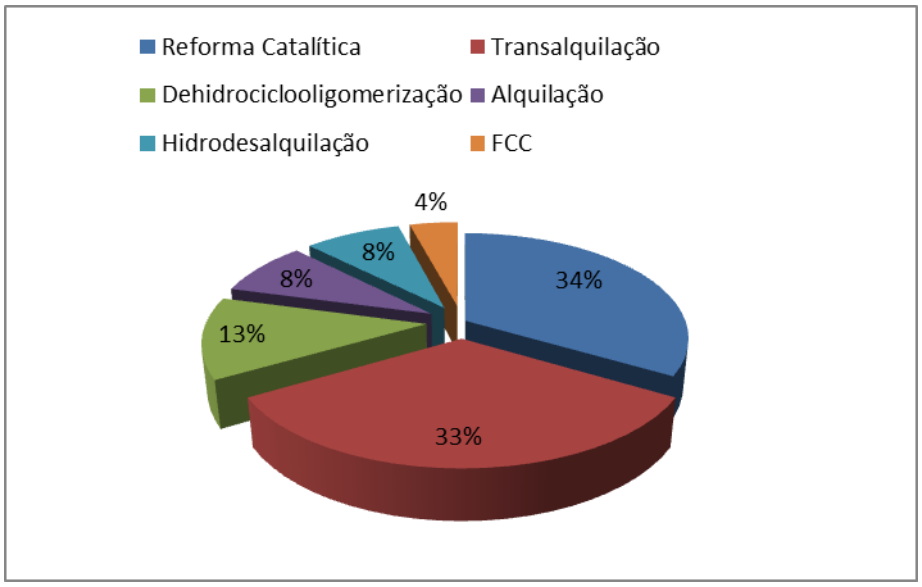

Figura 6.7: Distribuição de artigos relevantes por processo.
Fonte: elaboração própria

A reforma catalítica e a transalquilação são os processos que mais foram alvos de pesquisas na área de produção de aromáticos a partir do refino. De fato, estes processos são bem estabelecidos na indústria de refino e petroquímica e comumente constituem a base de um complexo de produção de aromáticos, conforme foi discutido no Capítulo 3.

Dentre os artigos sobre reforma catalítica, o item mais abordado foi o design de reator, seguido pelo desenvolvimento de catalisador. A tecnologia de regeneração continua de catalisador (CCR) parece dar margem à otimização de configurações de reator, em especial de internos, visando à melhoria de rendimento e diminuição de custos operacionais. Esta linha de pesquisa é a preferida pela parceria entre os pesquisadores do Iran e dos EUA.

No campo da transalquilação, o maior alvo foi o desenvolvimento de catalisador, seguido pela modelagem cinética do processo. Estas linhas de pesquisa se dedicam a melhorar o rendimento do processo de transalquilação. Nesse caso, uma melhoria de rendimento gera uma diminuição de custos, já que no complexo aromático os aromáticos mais pesados e o tolueno de forma geral são recirculados para aumentar produção de xilenos. Desta forma, quanto maior o rendimento em uma passagem pelo reator, menor deve ser a vazão de recirculação e menor o custo.

Cabe aqui uma ressalva aos processos de interconversão de aromáticos. Estes processos utilizam como matérias-primas correntes que em geral só existem em refinarias que possuem unidades de reforma catalítica voltadas para a produção de aromáticos, ou seja, que em certo sentido já estão integradas com a petroquímica. Ainda assim, esses processos apresentam relevância para a presente dissertação visto que sua existência influencia fortemente a rentabilidade da produção de aromáticos, seja em uma refinaria ou em uma central petroquímica.

O terceiro processo mais abordado nos artigos foi o processo descrito genericamente como dehidrociclooligomerização (DHCO). Este processo engloba as etapas de oligomerização, ciclização e desidrogenação, partindo de moléculas menores parafínicas ou olefínicas e resultando em aromáticos de seis a oito átomos de carbono. As matérias-primas de escolha para os artigos foram butanos (Takayuki, Mesuda, & Yashima, 2000), correntes de C_6^- ricas em olefinas (Tagliabue, et al., 2004) e a corrente de HLR (Tailleur & Platin, 2005).[6]

Os artigos que abordam este processo tratam do desenvolvimento de catalisadores para promover as reações e de forma geral apontam para uma pesquisa em nível embrionário, em especial para os artigos que partem de correntes olefínicas, cuja motivação para o estudo é a diminuição do custo de matérias-primas para a produção de aromáticos.

Vale destacar também a ocorrência do processo de alquilação, que aparece na pesquisa como uma alternativa para produzir p-xileno a partir de tolueno e metanol, no lugar do tradicional processo de alquilação com eteno para produção de etilbenzeno. Por fim, o alvo das pesquisas na área de HDA foi o desenvolvimento de catalisadores visando ao aumento do rendimento do processo.

O processo de FCC aparece pois a cinética de aromatização de olefinas sobre catalisador típico de FCC é estudada visando avaliar as condições operacionais ótimas para promover esta reação. Porém a nafta craqueada de forma geral possui teores de aromáticos que não são interessantes para seu uso como matéria-prima na produção comercial destes produtos.

Outra distinção importante é quanto ao produto de interesse da tecnologia estudada. Muitos processos visam à produção de BTX em mistura, porém outros visam maximizar ou produzir

[6] Uma outra aplicação descrita para a dehidrociclooligomerização é a produção de p-xileno renovável com base em iso-butanol proveniente de fermentação de biomassa (Matthew, Taylor, Taylor, & Manzer, 2011). Esta abordagem é aplicada em uma planta de demonstração da Gevo e visa o desenvolvimento de PET 100% renovável (Bailey, 2013).

exclusivamente apenas um dos aromáticos. A seguir (Figura 6.8) pode ser observada a distribuição dos produtos de interesse nos artigos relevantes:

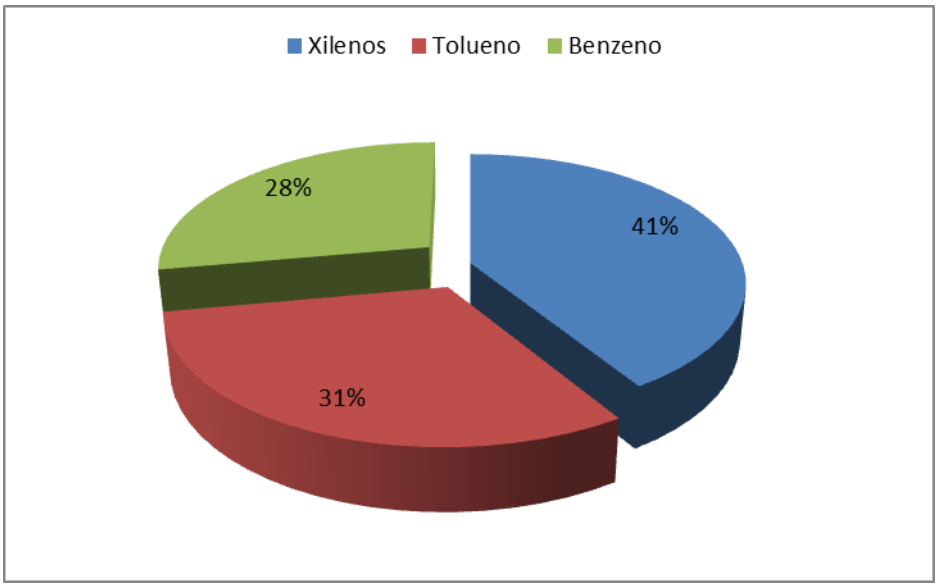

Figura 6.8: Distribuição dos artigos relevantes por produto.
Fonte: elaboração própria

A distribuição entre os aromáticos foi bastante homogênea, com alguma preferência pelos xilenos. Este resultado está de acordo com a distribuição encontrada entre os processos, que por um lado mostra uma fração relevante de artigos dedicados à transalquilação, cujos produtos são os xilenos, e por outro lado mostra processos como a reforma catalítica e dehidrociclooligomerização geram aromáticos variados, que contribuem para a distribuição mais homogênea.

6.3. Análise de Patentes Concedidas

A busca das patentes concedidas com os parâmetros apresentados na seção 6.1 resultou em 110 patentes, sendo que destas, 55 foram consideradas relevantes. Uma lista das patentes relevantes pode ser encontrada no Anexo 3.

6.3.1. Análise Macro

As patentes relevantes se distribuem de forma homogênea no período de análise, apresentando uma modesta tendência de aumento a partir de 2005, conforme pode ser observado na Figura 6.9 a seguir.

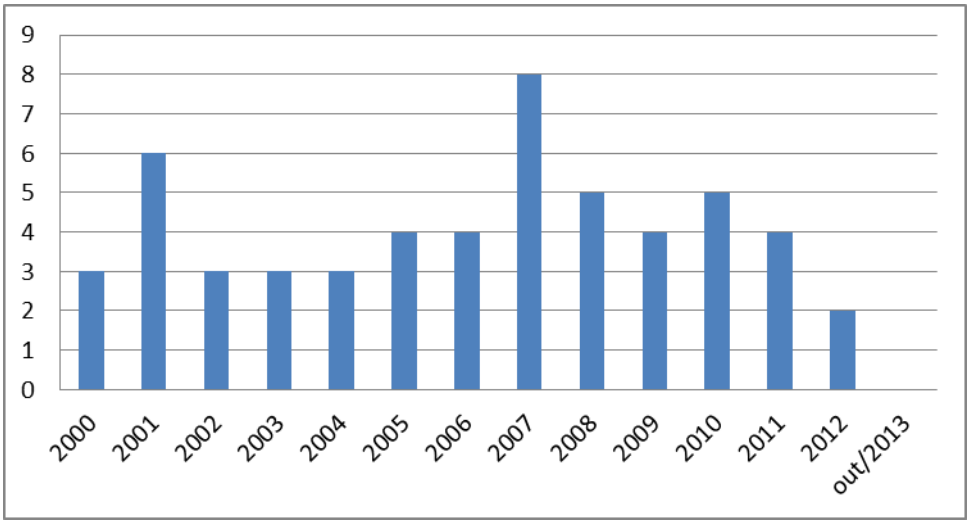

Figura 6.9: Distribuição das patentes por ano de depósito.
Fonte: elaboração própria

Vale ressaltar que o estudo abordou apenas pedidos depositados até outubro de 2013 e concedidos também até esta data, o que justifica a queda observada nos anos de 2013 e 2012.

A distribuição geográfica dos depositantes destas patentes está demonstrada na Figura 6.10 a seguir.

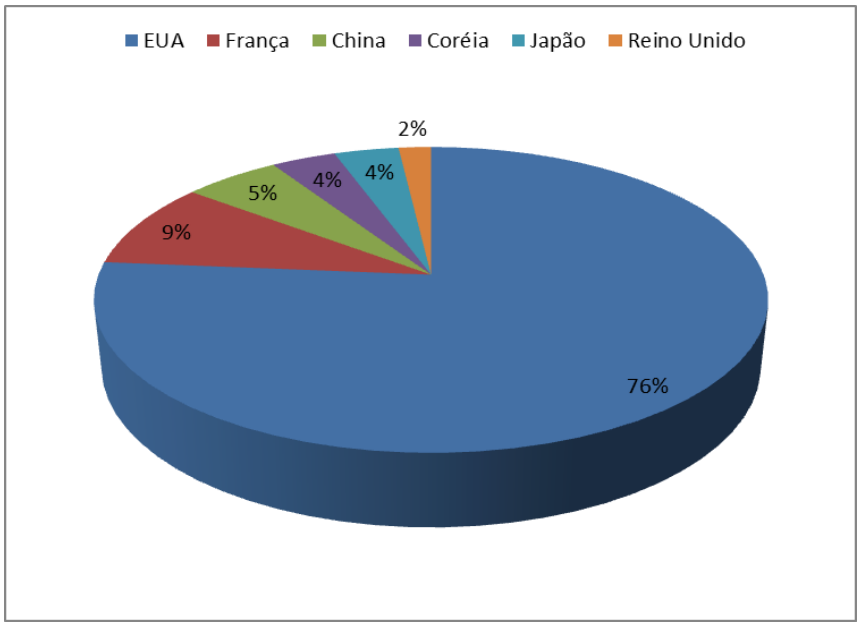

Figura 6.10: Distribuição de patentes relevantes por país.
Fonte: elaboração própria

O país que mais teve patentes concedidas nesta área foi os EUA, sendo que a distribuição dos países é bem mais concentrada para as patentes concedidas do que para os artigos publicados. Isto aponta para uma forte tendência de organizações americanas liderarem a inovação nesta área.

Dentro das organizações inovadoras com patentes concedidas nesta área, o maior percentual observado foi de empresas, conforme apresentado a seguir (Figura 6.11):

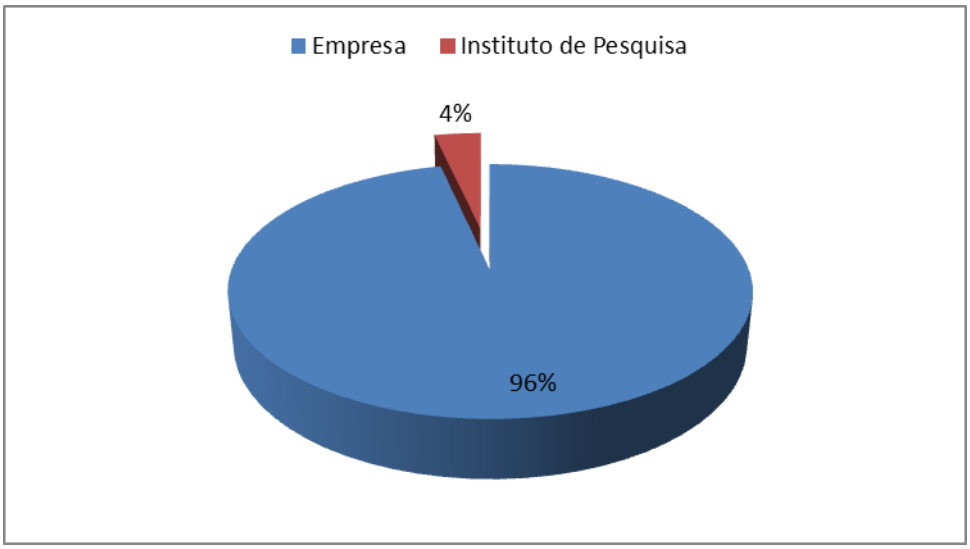

Figura 6.11: Distribuição das patentes relevantes por tipo de depositante.
Fonte: elaboração própria

As empresas que realizam inovações na área de tecnologia de maneira geral tendem a preferir a divulgação de resultados promissores através das patentes, que garantem a proteção da novidade. A ausência de universidades neste resultado indica que a inovação na área de produção de aromáticos a partir do refino não deve contar com projetos colaborativos entre empresas e universidades. Adicionalmente, como o número de patentes relevantes é mais significativo que o de artigos, pode-se inferir que a participação das empresas é a principal vertente de inovação nesta área.

As empresas com maior número de patentes relevantes na área de produção de aromáticos podem ser observadas a seguir (Figura 6.12):

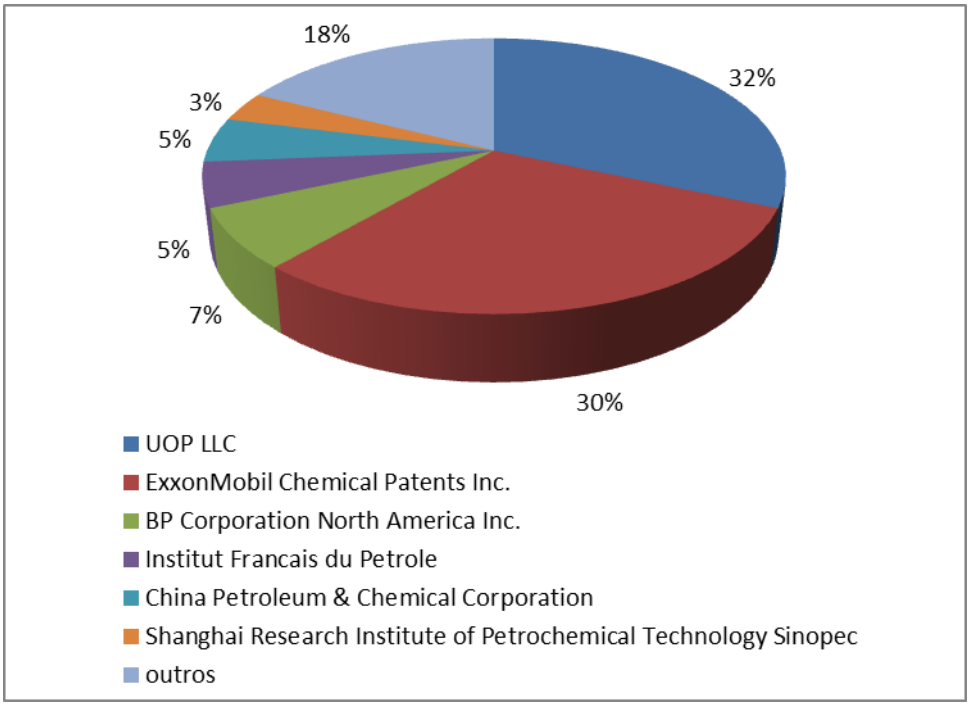

Figura 6.12: Distribuição das patentes concedidas por cessionário.
Fonte: elaboração própria

Um grande agente inovador neste setor parece ser a UOP. A UOP é uma empresa de fornecimento e licenciamento de tecnologia para as áreas de refino, processamento de gás e petroquímica, que atua também com suporte técnico, fornecimento de catalisadores e desenvolvimento de tecnologia (UOP, s.d.). Como tal, para a UOP a inovação é uma forma de diversificação do portfólio e de aumento da competitividade das tecnologias que oferece frente às tecnologias de outros agentes, ou seja, pode ser considerada inovação de produto.

Já a ExxonMobil, segunda empresa mais relevante, é uma empresa integrada da produção de petróleo à petroquímica, e a inovação em seus processos de produção é uma estratégia para aumentar a competitividade de seus processos produtivos nos diferentes setores nos quais atua (ExxonMobil, s.d.). Nesse caso, a inovação dentro da ExxonMobil pode ser considerada como inovação de processo. Por outro lado, muitas de suas tecnologias proprietárias estão disponíveis para licenciamento, e nesses casos o desenvolvimento de novas tecnologias ou melhoramento de tecnologias existentes pode ser entendido também como uma inovação de produto.

Comportamento semelhante ao da ExxonMobil ocorre para a BP, que licencia algumas de suas tecnologias prioritárias através de parceiros como a KBR (BP, s.d.), para o IFP através da Axens (Axens, s.d.), e para a SINOPEC, que engloba a *China Petroleum & Chemical Corporation* e a *Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology* (Sinopec, s.d.).

6.3.2. Análise Meso

A análise meso nesse caso consistiu na classificação das patentes relevantes nas categorias de processo, separação e catalisador. Em processo foram classificadas todas as patentes cujo objeto reivindicado é um processo novo ou melhoria de processo através de condições de operação, design de reator, esquema de processo ou conceito de aplicação de processos existentes a novas matérias-primas.

Já em separação foram classificadas as patentes que tratam da separação dos aromáticos produzidos a partir de um processo ou de uma corrente de refinaria. Por fim, em catalisador foram incluídas as patentes que tratam de melhorias em catalisadores ou de novos catalisadores para processos novos ou existentes.

Os resultados são apresentados na Figura 6.13 a seguir:

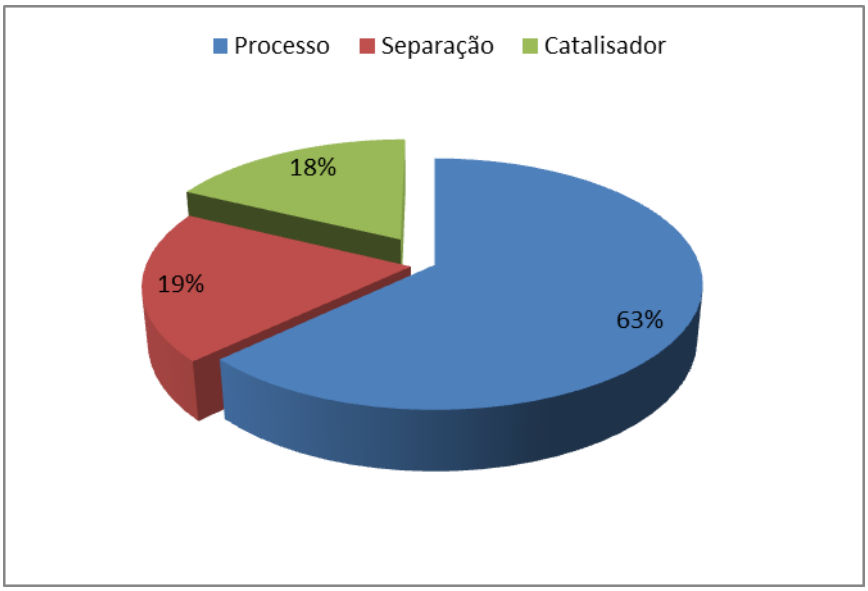

Figura 6.13: Distribuição de patentes relevantes por assunto principal.
Fonte: elaboração própria

A classificação das patentes relevantes entre as categorias gerais mostra uma predominância da inovação voltada para aspectos de processo, sendo que a separação dos produtos e o desenvolvimento dos catalisadores também apresentaram relevância.

Tanto na área de processos quanto na área de catalisadores, as principais organizações com patentes concedidas são a UOP e a ExxonMobil. Na parte de separação as empresas que se destacam são a BP, com ênfase na separação entre p-xileno e etil-benzeno através de PSA, e o IFP, com foco na separação de xilenos.

6.3.3. Análise Micro

A principal análise na esfera micro realizada nas patentes relevantes foi quanto ao processo de produção de aromáticos que a patente aborda. Vale ressaltar que algumas patentes se referem a múltiplos processos, e outras, como as de separação, não se referem a nenhum processo específico. A distribuição resultante desta análise pode ser observada na Figura 6.14 a seguir:

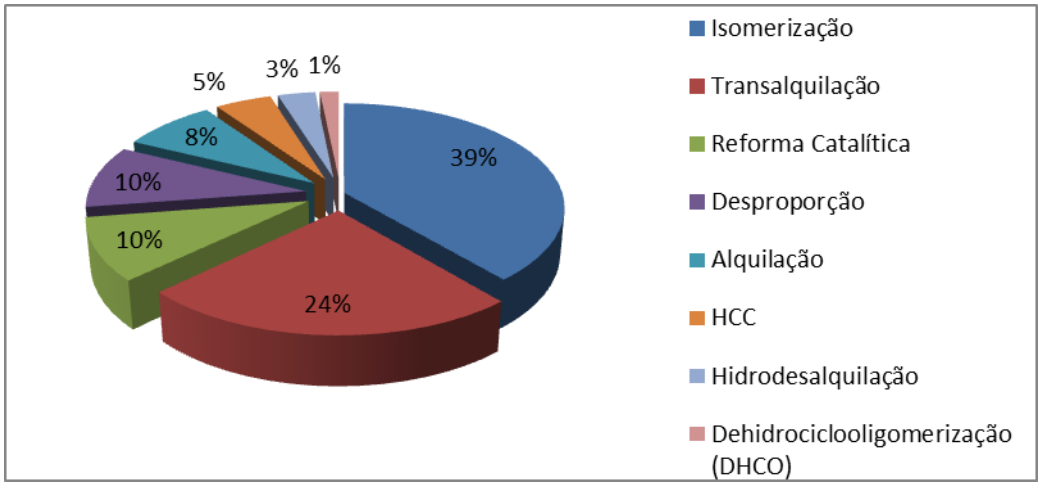

Figura 6.14: Distribuição das patentes relevantes por processo.
Fonte: elaboração própria

Os principais processos de interesse para as organizações inovadoras foram a isomerização de xilenos e a transalquilação. Ambos os processos visam maximizar a produção de xilenos específicos, e apresentam alto investimento e altos custos operacionais, conforme discutido no Capítulo 3. Conforme apresentado no Capítulo 5, o p-xileno é o aromático básico de maior valor agregado, e sua produção em escala comercial é fortemente dependente dos processos de interconversão de aromáticos, o que justifica o interesse nestas tecnologias. Dentro das patentes que abordam a isomerização, as principais organizações detentoras são a UOP e a ExxonMobil. Já na área de transalquilação, a principal organização com patentes concedidas foi a UOP.

A reforma catalítica aparece com força por ser o processo mais tradicional para produção dos aromáticos básicos. Para este processo, a ExxonMobil aparece com o maior número de patentes, seguida de perto pela UOP e em menor destaque pela Chevron. Da mesma forma, processos tradicionais que aparecem em sua forma mais usual são a desproporção de tolueno e a hidrodesalquilação. De maneira geral, pode-se comentar que as inovações realizadas nestes processos são inovações incrementais, que visam ao melhoramento do desempenho dos processos individuais ou de configurações otimizadas de conjuntos destes processos.

A presença do processo de HCC em uma primeira análise pode parecer descabida. Porém, em uma pesquisa no site da UOP, que é a organização responsável pelas patentes relevantes sobre este tópico, é possível perceber que o processo de HCC é o cerne da conversão de LCO em aromáticos no processo disponível comercialmente sob a denominação de LCO-x (UOP, s.d.), o qual será abordado em maiores detalhes na seção 6.4.

Outro processo de interesse para a integração refino-petroquímica é a dehidrociclooligomerização (DHCO). Este processo também esteve presente nos artigos relevantes analisados no item 6.2. No caso das patentes, a empresa responsável pela inovação neste processo é a UOP. Em sua patente, a UOP sugere a utilização de butanos para a produção de xileno. Uma pesquisa no site da UOP indica que um processo semelhante, que originalmente foi desenvolvido em conjunto com a BP, já está disponível comercialmente sob o nome de processo Cyclar (UOP, s.d.), o qual também será abordado em maiores detalhes na seção 6.4.

O processo de alquilação aparece novamente nas patentes concedidas. Neste caso, a ExxonMobil é a principal responsável pela inovação nesta área, com sua tecnologia que utiliza metanol e benzeno e/ou tolueno, para produzir p-xileno. Outra empresa que possui inovação no campo da alquilação é a Johnson Matthey, sendo que sua tecnologia utiliza as mesmas matérias-primas.

Quanto ao produto de interesse, a distribuição das patentes relevantes pode ser observada na Figura 6.15 a seguir:

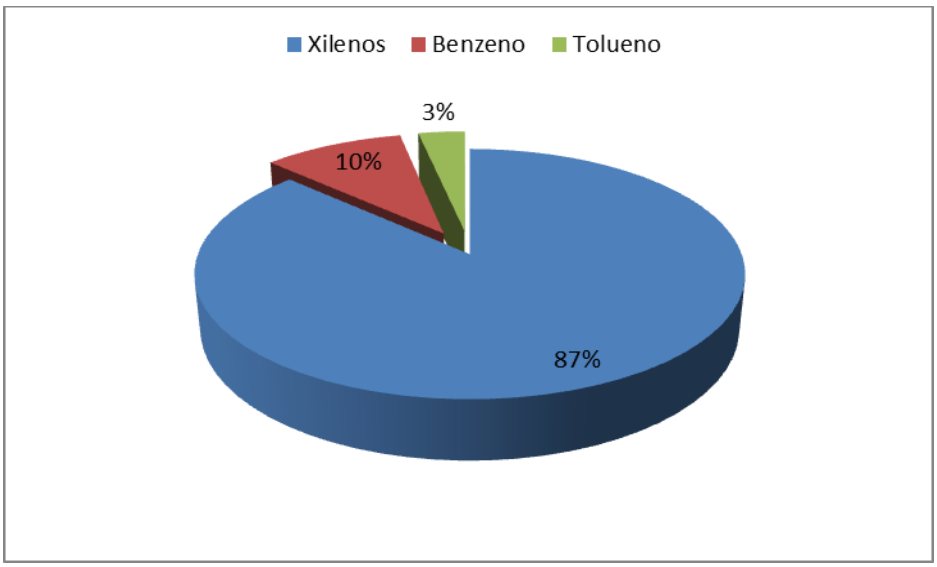

Figura 6.15: Distribuição das patentes relevantes por produto.
Fonte: elaboração própria

No caso das patentes aparece uma clara preferência das organizações pelas inovações voltadas para a produção de xilenos em detrimento dos demais aromáticos básicos. Este resultado está de acordo com o resultado observado para os principais processos abordados, que apresentou a isomerização e a transalquilação como os mais relevantes.

6.4. Análise das Tecnologias Levantadas

Dentre as tecnologias analisadas, como se poderia prever, as inovações incrementais baseadas nos processos tradicionais de reforma catalítica e interconversão de aromáticos predominam, com foco na isomerização de xilenos e na transalquilação. As inovações nesta área parecem dar foco a catalisadores e melhorias no processo produtivo com objetivo de melhorar o desempenho.

Porém, alguns processos aparecem nos artigos e nas patentes analisados que fogem desta regra geral. Para estes processos optou-se por realizar uma análise em maiores detalhes por meio da pesquisa no site da instituição, quando pertinente, ou da leitura mais detalhada dos documentos levantados (patentes ou artigos).

6.4.1. Cyclar

O primeiro processo que merece destaque é o processo de produção de aromáticos a partir de butanos, que está apresentado na patente US 7,439,409 (Jan & Frey, 2004). A UOP descreve neste documento um processo de dehidrociclooligomerização que utiliza apenas o iso-butano como carga, o que, segundo descrito na patente, aumenta a seletividade do processo para produção de p-xileno. Na mesma patente é apresentada a possibilidade da utilização da corrente de butanos mistos como matéria-prima, sendo que nesse caso é necessário adicionar etapas de separação e isomerização de butanos.

Através de uma pesquisa no site da UOP (UOP, s.d.), observa-se que esta já licencia um processo bastante semelhante, também baseado na tecnologia de dehidrociclooligomerização, o processo Cyclar. Este processo utiliza como carga não só iso-butano mas também propano e butanos em geral, ou combinações destes, o que é uma vantagem em termos de flexibilidade de carga. Por outro lado, é gerada como produto uma corrente de aromáticos mistos, que, apesar de apresentar baixíssimo teor de outros grupos de hidrocarbonetos, ainda precisa das etapas de separação e interconversão de aromáticos para gerar os produtos de interesse.

Um esquema simplificado do processo Cyclar pode ser observado a seguir (Figura 6.16):

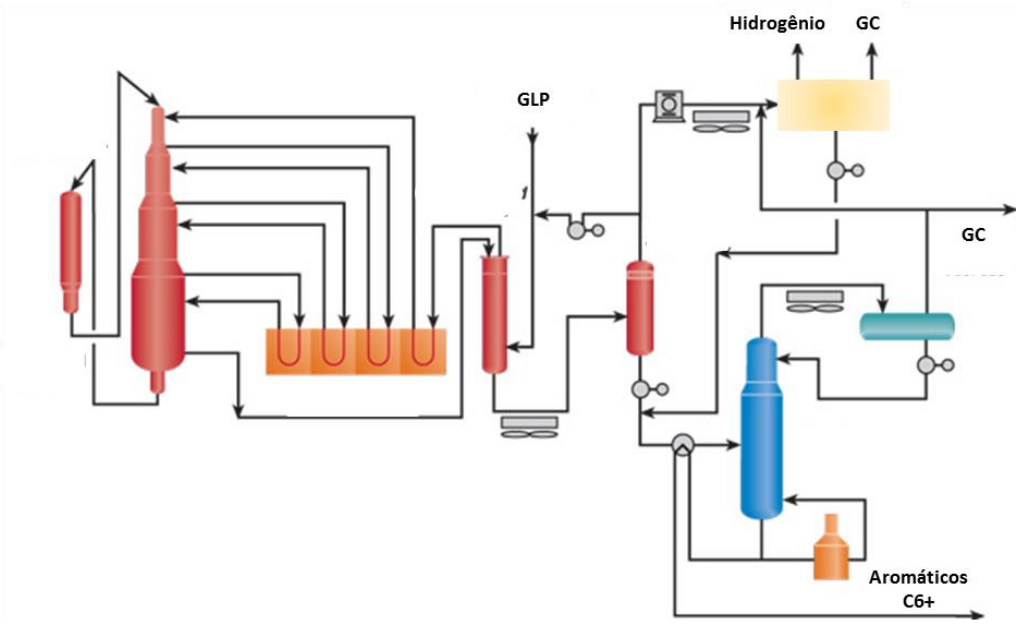

Figura 6.16: Esquema geral do processo Cyclar.
Fonte: adaptado de UOP (UOP, s.d.)

Após uma seção de aquecimento, a carga de GLP segue para uma seção de reação cuja configuração é semelhante ao processo de reforma catalítica com regeneração contínua de catalisador. A distribuição dos aromáticos obtidos por este processo, de acordo com a UOP, pode ser observada na Figura 6.17 a seguir. A UOP destaca que quanto maior o teor de C_4 na carga, maior o rendimento de tolueno e mais pesados no produto.

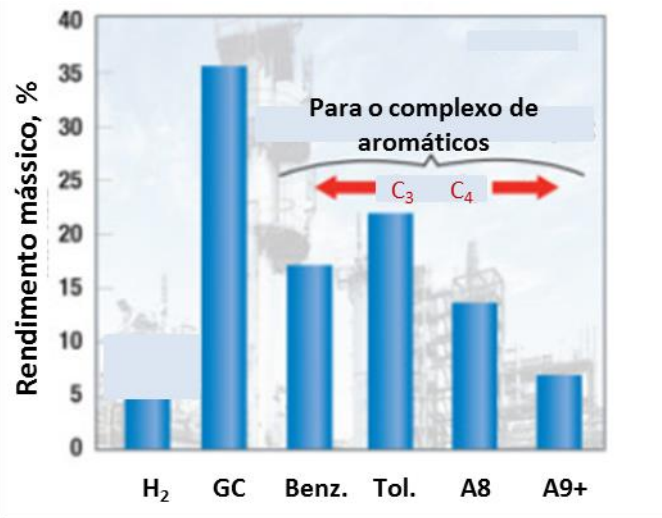

Figura 6.17: Rendimentos médios do processo Cyclar.
Fonte: adaptado de UOP (UOP, s.d.)

O processo Cyclar é um processo razoavelmente antigo porém com pouca aplicação na indústria. Segundo o site da UOP, existem em operação duas unidades, uma na Escócia e outra no Oriente Médio, que opera desde 1999 (UOP, s.d.). Isso sugere uma baixa

economicidade ou desempenho não satisfatório da tecnologia. Porém, o recente aumento da disponibilidade de líquidos de gás natural nos EUA devido ao *shale gas*, conforme discutido no Capítulo 2, traz uma possível renovação de sua atratividade.

No Brasil, com a possível situação futura do país de excedente de GLP, conforme discutido no Capítulo 2, este processo pode surgir como uma alternativa interessante para o aumento da produção de aromáticos a partir do refino.

A título de pré-quantificação, se for considerado que um volume de GLP parafínico equivalente a todo o excedente de GLP do país a partir de 2018 poderia ser disponibilizado no Comperj, como resultado do processamento das UPGNs locais ou a partir de outras regiões do país por cabotagem ou transporte rodoviário, este valor seria de no máximo 7.500 m^3/d em 2021, de acordo com os dados do MME EPE (2013). Considerando este valor e com base na Figura 6.17, o potencial de produção de aromáticos totais de uma unidade Cyclar seria de em torno de 810 kta, que parece uma quantidade baixa para justificar o investimento em um complexo aromático.

Uma segunda alternativa para a unidade Cyclar no Rio de Janeiro seria aproveitar o reformado proveniente da Reduc, que apresenta um potencial de produção de 275 kta de aromáticos baseado no complexo aromático apresentado por Perrone & Silva Filho (2013). A combinação das duas alternativas gera então um potencial de quase 1.090 kta de aromáticos. Se adicionalmente considerarmos um revamp da unidade da Reduc para a capacidade de 2.300 m^3/d, igual à capacidade da RPBC, este valor sobe para próximo de 1.165 kta. Com este potencial, um estudo mais aprofundado desta oportunidade se justifica.

6.4.2. LCO-x

Outro processo de interesse especial para a integração refino-petroquímica é o processo que produz aromáticos básicos a partir de LCO proveniente da unidade de FCC, que figura na pesquisa de patentes nos documentos US 7,265,252 (Frey, et al., 2003), US 8,481,797 (Smith & Towler, 2011) e US 8,524,961 (Haizmann & Leonard, 2011). As patentes, todas da UOP, na verdade descrevem conjuntos de processos para gerar aromáticos a partir de diversas correntes, entre elas o LCO.

Através de uma pesquisa no site da UOP (UOP, s.d.), observa-se que uma tecnologia para realizar esta conversão já é licenciada sob o nome de LCO-x desde 2008. Um esquema geral deste processo, adaptado do site da UOP, pode ser observado na Figura 6.18 a seguir:

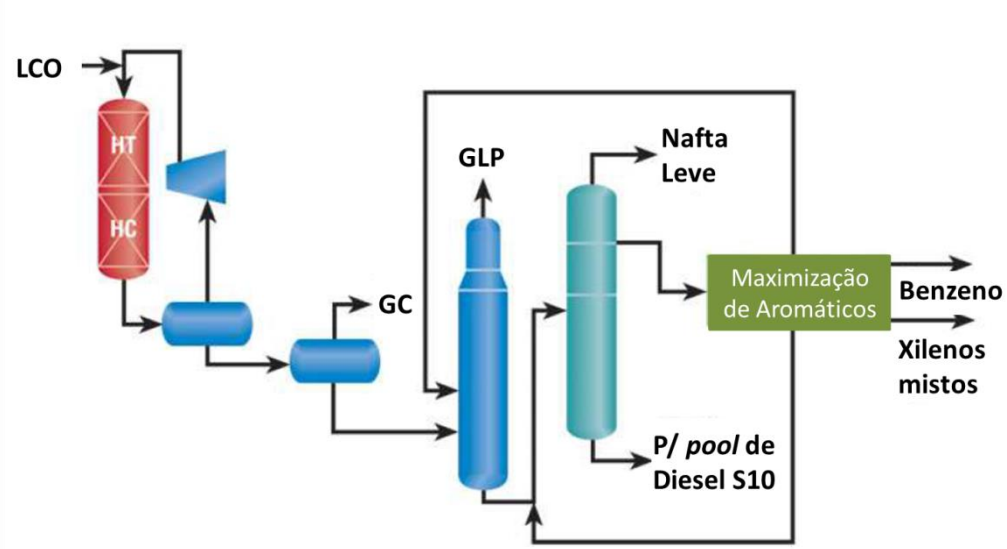

Figura 6.18: Esquema geral da unidade de LCO-x.
Fonte: adaptado de UOP (UOP, s.d.)

A carga primeiramente é processada em uma unidade de hidrotratamento para remoção de enxofre e nitrogênio e, em seguida, o LCO tratado passa por um hidrocraqueamento catalítico em condições específicas para maximização dos aromáticos BTX. Após fracionamento, o produto reagido segue para a seção de "maximização de aromáticos", descrita como uma combinação de processos de interconversão visando à maximização dos aromáticos de interesse, no caso o benzeno e xilenos (UOP, s.d.), (Frey, et al., 2003).

Com a diminuição do potencial de aproveitamento do LCO para a formulação de óleo diesel, conforme discutido no Capítulo 2, é de se esperar que esta matéria-prima se torne abundante e portanto mais barata no futuro próximo, já que seu destino alternativo sem necessidade de investimento é a formulação de óleo combustível, produto de baixo valor agregado. O aproveitamento do LCO para geração de petroquímicos se torna interessante neste cenário como forma de agregar valor ao refino.

Uma estimativa preliminar mostra que, se o rendimento de LCO no FCC for considerado 23% em base volumétrica (Johnson, Frey, & Thakkar, 2007) e as capacidades de FCC da Petrobras apresentadas na Tabela 2.2, o volume desta corrente produzido no estado de São Paulo é de aproximadamente 9.450 m^3/d. Com base em rendimentos teóricos da tecnologia da UOP (Johnson, Frey, & Thakkar, 2007), é possível estimar que o potencial de produção de aromáticos desta alternativa é de aproximadamente 910 kta de xilenos mistos e 340 kta de benzeno.

6.4.3. Novos Processos

Tem-se como potencialmente novo o processo de produção de p-xileno por alquilação de benzeno e tolueno com metanol, em desenvolvimento paralelamente pela ExxonMobil e pela Johnson Matthey. Este é o processo que parece estar em fase mais embrionária dentre os processos com patente concedida, visto que em ambas as empresas esta tecnologia não está disponível para licenciamento e não aparece nos respectivos sites.

Por meio da análise dos artigos e das patentes levantados sobre este assunto, é possível determinar que o processo é baseado na reação de alquilação em presença de ZSM-5 modificada como catalisador. Um desafio para a aplicação comercial deste processo parece ser a seletividade, já que além de produzir xilenos mistos quando o produto de interesse é o p-xileno, permite a reação paralela do metanol com ele mesmo, que produz olefinas, parafinas e coque (Lattner, et al., 2010).

Este processo usa como matérias-primas benzeno e tolueno, que em si constituem aromáticos básicos, e metanol, que não é um produto do refino. Porém, conforme comentado na seção 6.2.3, os processos de interconversão de aromáticos são críticos para a rentabilidade da produção, portanto sua análise cabe no escopo da presente dissertação. Adicionalmente, o metanol é um insumo comum na indústria de refino por ser uma das matérias-primas da produção de MTBE, aditivo comum para a formulação de gasolina em diversos países.

Outra vertente de processo que recebeu destaque na prospecção em artigos científicos foi a utilização do processo de dehidrociclooligomerização (DHCO) para a produção de aromáticos a partir de correntes ricas em olefinas, como correntes de HLR e C_6^-. Estes estudos evidenciam uma tentativa de agregar valor a estas correntes, que no refino equivalem a gás combustível e partes de GLP e nafta leve, e de produzir aromáticos mais competitivos a partir de uma matéria-prima de baixo custo.

No caso do HLR, o artigo menciona o desenvolvimento de um catalisador de PtZrGa/MCM-41 para promover a oligomerização e ciclização das olefinas leves mesmo na presença dos contaminantes e na diluição características dessa corrente, que normalmente inviabilizariam a atividade catalítica (Tailleur & Platin, 2005). Já no caso do C_6^-, os autores reportam o desenvolvimento de um catalisador a base de Ga/Nd/ZSM-5 para promover a DHCO de olefinas (Tagliabue, et al., 2004).

Nesse campo, vale destacar que tanto o processo Cyclar quanto a reforma catalítica tradicional só são adequados para converter correntes livres de olefinas, o que faz com que os avanços neste campo se configurem como uma oportunidade para a utilização de matérias-primas novas para o setor de aromáticos.

6.5. Considerações Finais

Os resultados da prospecção tecnológica de processos para produção de aromáticos a partir do refino de petróleo indicam que existe uma modesta tendência de aumento da taxa de inovação neste setor, em especial na última década.

Países que se destacam são os EUA, que possui uma forte indústria de refino e de petroquímica, Irã, Arábia Saudita e Coréia do Sul. Particularmente, os EUA se diferenciam por possuírem uma grande parcela das patentes concedidas nessa área.

Algumas tendências com relação aos processos de interesse foram observadas:

- A inovação ocorre de forma incremental em grande intensidade relativa nos processos tradicionais tanto de produção (reforma catalítica) quanto de interconversão de aromáticos, e este tipo de inovação domina os avanços tecnológicos no setor de produção de aromáticos.

- Nesta área, parecem ser prioridades o desenvolvimento de catalisadores e *design* de reatores para reforma catalítica, a separação de xilenos e os catalisadores para transalquilação e isomerização.

- Processos alternativos porém não necessariamente novos, como o Cyclar e o LCO-x, aparecem pontualmente como alvo de inovações recentes também incrementais, visando melhoria de desempenho.

- Nos artigos e patentes relevantes, aparece um novo processo para produção de p-xileno a partir de tolueno e metanol, e apenas nos artigos aparecem novos processos de produção de aromáticos a partir de correntes olefínicas, que se encontram em estágio bastante embrionário.

Os principais atores neste setor parecem ser empresas, tanto de licenciamento de tecnologia, das quais se destaca a UOP, quanto empresas integradas de refino e petroquímica, como a ExxonMobil, o IFP e a BP. Em especial a UOP e a ExxonMobil concentram boa parte das patentes relevantes analisadas.

A UOP apresenta um claro foco na área de processos de interconversão de aromáticos, em especial na transalquilação, sendo esta a área que concentrou a maioria das patentes desta empresa. Já no caso da ExxonMobil, o assunto mais abordado foi a isomerização de xilenos.

Quanto ao produto aromático de maior interesse, os artigos científicos não parecem focar nenhum aromático em especial, porém as patentes apresentam claro foco nos processos que visam à produção de xilenos, em especial o p-xileno, que tem maior valor agregado.

Capítulo 7. Conclusões

A indústria de refino no país é altamente desenvolvida, com a existência de um grande número de unidades operacionais distribuídas de forma razoavelmente pulverizada pelo território nacional, com capacidade para processar os petróleos pesados nacionais e produzir uma grande proporção dos derivados consumidos no país.

Com a perspectiva de aumento do mercado nacional de combustíveis, são previstos ainda diversos investimentos em aumento de capacidade de processamento no parque de refino. Em especial podem ser citadas a Rnest e o primeiro trem da refinaria do Comperj, já em fase de implantação, e as refinarias Premium I, Premium II e o segundo trem de processamento do Comperj, em fase de estudos. Estes empreendimentos devem tornar o Brasil autossuficiente na produção dos combustíveis gasolina A, diesel, querosene de aviação e óleo combustível e ainda devem gerar um superávit de GLP e nafta petroquímica.

No entanto, a política de preços imposta pelo governo à Petrobras faz com que a fração de combustíveis importada atualmente tenha um impacto fortemente negativo na rentabilidade do refino. Adicionalmente, as especificações ambientais cada vez mais severas impõem uma restrição nas correntes possíveis de serem utilizadas na formulação de gasolina A e diesel e geram ainda uma necessidade de investimentos em tratamentos de algumas destas correntes, o que reforça a pressão sobre o parque de refino.

A este cenário se somam as tendências atuais de substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis, como biocombustíveis, ou por outras tecnologias em substituição aos motores de combustão interna, como os motores elétricos.

Todos estes fatores geram o interesse em analisar formas de agregar valor ao refino de petróleo, através por exemplo da utilização de correntes de baixo valor agregado e que se tornarão mais disponíveis, como o LCO, para fins mais nobres, como seu destino para a petroquímica.

A indústria petroquímica nacional é um segmento de alta relevância na economia do país, já que é o quarto maior setor da indústria nacional. As centrais petroquímicas em sua maioria têm capacidade mundial e se encontram distribuídas no território nacional, o que facilita o atendimento do mercado em diversas regiões. No entanto, há uma perda de competitividade estrutural neste setor, causada principalmente pelos altos custos com a principal

matéria-prima utilizada, a nafta petroquímica, cuja importação representa aproximadamente 50% do volume total utilizado.

Ainda assim, as perspectivas para o setor petroquímico no país são animadoras. Com base na projeção de aumento da disponibilidade de matérias-primas provenientes do processamento de gás natural e no aumento da disponibilidade de nafta com as expansões do refino, espera-se uma melhoria nas condições deste setor. O primeiro empreendimento de grande porte que visa aproveitar este cenário é o Comperj, que já possui a refinaria em construção e a unidade de pirólise a vapor em estudo pela Braskem.

Estas perspectivas, no entanto, não são homogêneas para todos os setores da petroquímica. Em especial no setor de aromáticos, observa-se um panorama atual de importação de insumos da cadeia do PET, que tende a se agravar com o novo empreendimento da Petroquímica Suape, que conclui sua entrada em operação neste ano. Adicionalmente, novos investimentos na cadeia dos estirênicos e do LAB devem aumentar a demanda por benzeno, resultando na necessidade de importação também deste insumo.

Este crescimento da demanda da segunda geração petroquímica por aromáticos básicos não é acompanhada por nenhum empreendimento concreto nesta área, visto que as unidades de primeira geração concebidas originalmente para produzirem aromáticos no Comperj não tem mais previsão de serem implementadas.

Neste cenário, a integração refino-petroquímica pode surgir como uma alternativa para preencher as lacunas no fornecimento de aromáticos básicos. A integração refino-petroquímica é apontada por diversos autores como uma alternativa desejável do ponto de vista do refino e da petroquímica. Do refino, pois é uma oportunidade de agregação de valor a correntes de usos pouco nobres e de diversificação do portfolio, além de fornecer maior segurança frente às incertezas no mercado de combustíveis.

Já do ponto de vista da petroquímica, a integração com o refino pode representar o acesso a matérias-primas mais competitivas, oportunidade de integração de utilidades e a alternativa de substituição da nafta atualmente importada.

Apesar de a integração refino-petroquímica ter ganhado destaque recentemente com o aumento da produção de propeno das refinarias e com o fornecimento de HLR pela Revap e Recap para a UNIB 3 ABC da Braskem, quando se trata da aplicação desta estratégia no setor de aromáticos o Brasil pode avançar muito ainda. O único exemplo concreto neste setor é a

produção de benzeno, tolueno e xilenos mistos pela RPBC, também em São Paulo, que representa uma fração pequena deste mercado.

Uma oportunidade identificada neste contexto é o aproveitamento da concentração de capacidades de reforma catalítica no estado de São Paulo, gerada pelas unidades de reforma da RPBC, Revap, Replan e da UNIB 3 ABC. A proximidade relativa de várias fontes de reformado pode facilitar seu aproveitamento em um complexo integrado para produção de aromáticos com ganho de escala. Dificuldades para concretização desta solução incluem a logística de reformado, competição com a gasolina e a divisão dos investimentos e dos ganhos entre as duas empresas envolvidas: a Braskem e a Petrobras. O potencial de produção neste caso é de em torno de 300 kta de benzeno e 880 kta de p-xileno.

Além das possibilidades para integração refino-petroquímica com base na reforma catalítica, a inovação em processos de produção de aromáticos a partir do refino foi a estratégia que se escolheu analisar na presente dissertação para levantar as possíveis alternativas para este setor.

Os resultados da prospecção tecnológica nesta área mostraram que o processo de reforma catalítica ainda é alvo de inovações incrementais. Este processo sofreu um avanço significativo a partir da década de 70 com o advento da tecnologia de regeneração contínua de catalisador. Até a presente data, inovações em *design* de reator são estudadas visando aprimorar esta tecnologia. Outros avanços são realizados na parte de catalisadores, visando melhor rendimento e seletividade dos produtos.

Os processos de interconversão de aromáticos também são alvo de intensa atividade inovativa, em especial os processos de transalquilação e de isomerização. A motivação para a inovação incremental nestes processos é o alto valor agregado dos xilenos, em especial do p-xileno, com relação aos demais aromáticos básicos. Neste campo, a UOP lidera a inovação porém divide o palco com a ExxonMobil no campo da isomerização.

As inovações incrementais nestes processos não oferecem mudança de paradigma no setor que justifique uma mudança na análise das alternativas para o setor de aromáticos a partir do refino no país. A única ressalva que se faz é que a unidade de reforma catalítica da Braskem em São Paulo é uma unidade mais antiga, que poderia se beneficiar por uma mudança de tecnologia. Porém, mudanças deste tipo são difíceis de serem justificadas para uma unidade cujo investimento já foi depreciado e que opera de forma satisfatória.

Uma alternativa comercialmente disponível que foi levantada como resultado da prospecção de tecnologia é o processo Cyclar, da UOP. Este processo utiliza como matéria-prima propano e/ou butanos, correntes de GLP, para produzir uma corrente de altíssimo teor de aromáticos, que dispensa a etapa de extração. Este processo, apesar de antigo, não possui muitas unidades em operação no mundo, o que sugere baixa atratividade econômica.

No entanto, a alternativa de transformar GLP em aromáticos pode ser interessante no momento que será vivido pelo Brasil com o aumento da produção de gás natural proveniente do pré-sal e a partida das novas refinarias. Neste contexto, espera-se um aumento na produção de GLP, o que deve ocasionar a saturação do mercado nacional e a geração de um excedente cuja alternativa é a exportação para mercados de baixo valor agregado. Esta disponibilidade de matéria-prima barata pode dar atratividade para este processo.

Em especial, uma localização que oferece sinergias potencialmente interessantes é o Rio de Janeiro, especificamente o Comperj. No Comperj haverá uma grande produção de GLP de caráter parafínico, portanto ideal para alimentar o processo Cyclar, devido às UPGNs que serão implantadas no complexo. Esta disponibilidade fica especialmente relevante caso o projeto da pirólise a vapor da Braskem não se concretize ou adote uma configuração baseada apenas no etano. O potencial de produção de aromáticos totais de uma unidade Cyclar seria de em torno de 810 kta, que parece uma quantidade baixa para justificar o investimento em um complexo aromático.

Porém, uma unidade de produção de aromáticos pelo processo Cyclar encontraria sinergias com uma unidade de reforma catalítica e com uma pirólise a vapor de nafta no Comperj. Isto porque um complexo aromático com unidades de interconversão adequadas poderia ser instalado para o processamento da corrente aromática do Cyclar juntamente com reformado e gasolina de pirólise, configurando ganho de escala. Esta alternativa, no entanto, não parece provável com as atuais indefinições na seção de aromáticos deste complexo.

Outra opção seria aproveitar as possíveis sinergias com o reformado produzido na Reduc, o que representa um aumento do potencial de produção de aromáticos para entre 1.090 kta e 1.165 kta. Com este potencial, um estudo mais aprofundado desta oportunidade se justifica.

O LCO-x é outra tecnologia comercial que surgiu nos resultados da prospecção tecnológica. Este processo utiliza como matéria-prima o LCO, proveniente de unidades de FCC, para

produzir uma corrente rica em aromáticos que pode então ser destinada para os processos tradicionais de separação e interconversão.

Este processo pode ser uma alternativa interessante para aumentar a integração refino-petroquímica no Brasil. Com as novas especificações do diesel, a incorporação de LCO na formulação deste combustível deve ficar mais restrita, o que diminui seu valor dentro do parque de refino, visto que a alternativa para esta corrente é a formulação de óleo combustível.

Uma localização particularmente interessante para a instalação de uma unidade deste tipo é São Paulo, devido à concentração de capacidade de FCC nas refinarias RPBC, Revap, Replan e Recap. O maior volume de LCO que poderia ser destinado à unidade faz com que haja um ganho de escala, o que é determinante para a rentabilidade na engenharia química. Neste caso, estima-se um potencial de produção de em torno de 910 kta de xilenos mistos e 340 kta de benzeno.

Adicionalmente, uma unidade de LCO-x poderia encontrar sinergias na separação e interconversão de aromáticos com o complexo existente na UNIB 3 ABC, da Braskem, aproveitando suas folgas de processamento e logística, caso existam, ou investindo em novas unidades. Estas sinergias se tornam ainda maiores se considerarmos também a opção de processamento do reformado destas refinarias, unindo os volumes destas correntes com a corrente derivada do processamento de LCO e do reformado da Braskem, para processar em um grande complexo aromático.

Porém, as dificuldades logísticas, comerciais e de capital para a implementação da integração entre refino e petroquímica neste nível são imensas. As vantagens que se apresentam em favor desta oportunidade podem facilmente ser anuladas pelos custos de operação e de implantação e pela dificuldade de sua operacionalização. Além disso, os interesses das duas empresas envolvidas devem estar perfeitamente alinhados para garantir o sucesso de um empreendimento com impactos tão significativos para ambas.

Por fim, outras oportunidades que aparecem para um horizonte de tempo mais distante são os novos processos, em especial a dehidrociclooligomerização de olefinas, que poderia empregar o HLR como matéria-prima, e a alquilação de tolueno com metanol, que à primeira vista não parece oferecer sinergias particularmente interessantes no contexto do país.

Conclui-se com a presente análise que a integração refino-petroquímica para a produção de aromáticos básicos no Brasil possui espaço para desenvolvimento. Diversas oportunidades se apresentam, tanto com tecnologias maduras, como a reforma catalítica e o processo Cyclar, quanto com tecnologias novas, como o LCO-x. No entanto, estudos adicionais específicos para cada oportunidade devem ser realizados de forma a determinar a atratividade e a viabilidade de sua implementação.

7.1. Sugestões para estudos futuros:

Sugerem-se como tópicos para serem aprofundados em estudos futuros:

- Otimização de um complexo aromático visando à produção de benzeno e p-xileno em São Paulo, utilizando como carga os reformados locais da Petrobras e da Braskem. Tópicos relevantes para este estudo incluem a avaliação de sinergias logísticas e de processo com as instalações existentes e a avaliação do impacto na produção de gasolina A pelas refinarias.
- Estudo de viabilidade técnica, econômica e ambiental da implementação de uma unidade Cyclar utilizando propano e/ou butano provenientes do processamento de gás natural do pré-sal no Rio de Janeiro, visando à produção de benzeno e p-xileno. Um possível aprofundamento deste estudo seria a avaliação das sinergias com o restante do complexo aromático do Comperj, caso venha a existir, e com a reforma catalítica da Reduc.
- Estudo da viabilidade técnica, econômica e ambiental da implementação de um complexo aromático em São Paulo com base no processamento do LCO proveniente das refinarias da Petrobras em uma unidade de LCO-x.
- Estudo do complexo aromático em São Paulo com base nas alternativas combinadas de utilização de reformados e de processamento de LCO.
- Estudo das alternativas de Rio de Janeiro e São Paulo combinadas, incluindo logística, impactos nos combustíveis e balanço de mercado dos aromáticos produzidos.

Capítulo 8. Referências Bibliográficas

Abiplast. (2013). *Análise da balança comercial - principais matérias-primas.* Acesso em Jan de 2014, disponível em http://file.abiplast.org.br/download/balancacomercial/analise%20mp/analise_da_balanca_comercial__mp__201212dez.pdf

Abiplast. (2013b). *Perfil 2012.* Acesso em Jan de 2014, disponível em http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica.pdf

Abiquim. (2003). *Anuário da indústria química brasileira - Associação brasileira da indústria química.*

Abiquim. (2007). *Anuário da indústria química brasileira - Associação brasileira da indústria química.*

Abiquim. (2010). *Anuário da indústria química brasileira - Associação brasileira da indústria química.*

Abiquim. (2013). *Anuário da indústria química brasileira - Associação brasileira da indústria química.*

Abiquim. (2013b). *A indústria química brasileira.* Acesso em Jan de 2014, disponível em http://www.abiquim.org.br/pdf/indQuimica/AIndustriaQuimica-SobreSetor.pdf

Anfavea. (s.d.). *Associação nacional dos fabricantes de veículos automotores*. Acesso em Jan de 2014, disponível em Estatísticas: http://www.anfavea.com.br/tabelas.html

ANP. (2001). *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2001.* Acesso em Dezembro de 2012, disponível em Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: http://www.anp.gov.br/?pg=15280

ANP. (2003). *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2003.* Acesso em Dezembro de 2012, disponível em Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: http://www.anp.gov.br/?pg=8972

ANP. (2012). *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012.* Acesso em Dezembro de 2012, disponível em Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: http://www.anp.gov.br/?pg=62402&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1354617211420

ANP. (2013b). *Evolução do mercado de combustíveis e derivados: 2000-2012 - Estudo temático 01/2013/SPD.* Acesso em Jan de 2014, disponível em Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: www.anp.gov.br/?dw=64307

ANP. (s.d.). *Esquemas de produção no refino de petróleo*. Acesso em Dezembro de 2012, disponível em Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: http://www.anp.gov.br/?pg=7854&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1354719954849

Axens. (2011). *Technology Licensing*. Acesso em Jan de 2013, disponível em Axens IFP Group Technologies: http://www.axens.net/our-offer/by-products/technology-licensing.html

Axens. (s.d.). Acesso em Jan de 2014, disponível em http://www.axens.net/

Bailey, M. P. (2013). *Gevo to produce biobased para-xylene at newly opened biorefinery complex.* Acesso em Jan de 2014, disponível em Chemical engineering: http://www.che.com/only_on_che/latest_news/Gevo-to-produce-biobased-para-xylene-at-newly-opened-biorefinery-complex_10955.html

Bain & Company & Gas Energy. (2013). *Potencial de diversificação de indústria química brasileira.* Acesso em Jan de 2014, disponível em BNDES: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Relatorio2.pdf

BASF. (2012). *Complexo acrílico*. Fonte: http://applications.basf.com.br/complexoacrilico/complexo.htm

Basso, J. A., Feltran, M. B., Becker, P. L., & Rocha, P. L. (2008). *Produção de olefinas a partir da corrente C4.* Monografia, UERJ, Curso de especialização em engenharia de petróleo, Rio de Janeiro.

Borschiver, S. (2013). *Desenvolvimento de estudo de prospecção tecnológica para a SABESP - proposta de trabalho.*

Borschiver, S. (2013). *Notas de Aula da Disciplina de Graduação: Gestão Tecnológica e Propriedade Industrial*. Escola de Química - UFRJ.

BP. (s.d.). Acesso em Jan de 2014, disponível em http://www.bp.com/

Brasil. (1938). Decreto-Lei nº 395 de 29 de abril de 1938. Declara de utilidade pública e regula a importação, exportação, transporte, distribuição e comércio de petróleo bruto e seus derivados, no território nacional, e bem assim a indústria da refinação de petróleo... *Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]*, n. 97, página 8085, seção 1. Brasília, DF.

Brasil. (1953). Lei nº 2.004 de 3 de outubro de 1953. Dispõe sôbre a Política Nacional do Petróleo e define as atribuições do Conselho Nacional do Petróleo, institui a Sociedade Anônima, e dá outras providências. *Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]*, n. 227, sec. 1, pags 16705 a 16708. Brasília, DF.

Brasil. (1997). Lei nº 9.478 de 6 de agosto de 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. *Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]*, n. 150, sec. 1, pags. 16925 - 16932. Brasília, DF.

Brasil. (2001). Decreto nº 3.966 de 10.10.2001. Delega competência ao ministro de estado da agricultura, pecuária e abastecimento... *Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]*, n. 196, página 21, seção 1. Brasília, DF.

Brasil. (2013). Resolução nº 40 de 25.10.2013. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]*. Brasília, DF.

Braskem. (2013). *Catálogo de Produtos.* Acesso em Dez de 2013, disponível em http://www.braskem.com.br/catalogo2013outubro/

Braskem. (2013b). *Relatório da Administração 2012.* Fonte: Relacionamento com investidores: http://www.braskem-ri.com.br/

Braskem. (2014). *Histórico*. Fonte: http://www.braskem.com.br/site.aspx/historico

Castaño, A. (2007). *GLP – Novos Tempos - Potencial de desenvolvimento e necessidade de revisões legislativas.* Acesso em Jan de 2014, disponível em Evento da frente parlamenar de infra-estrutura: www.sindigas.org.br/Download/Arquivo/RPBA-026-106.ppt

Chen, D.-Z., Lin, C.-P., Huang, M.-H., & Chan, Y.-T. (2012). Technology forecasting via published patent applications and patent grants. *Journal of marine science and technology, Vol. 20, no. 4*, pp. 345-356.

Christensen, C. M. (1997). *The Innovator's Dilemma.* Boston, Massachusetts: Harvard Business Review Press.

do Brasil, N. I., Araújo, M. A., & de Souza, E. C. (2011). *Processamento de Petróleo e Gás.* Rio de Janeiro: LTC.

Editorial. (1998). *Petrochemcomplex shields refining profits: Integrating existing refinery operations into petrochemical production can improve refining profitability.* Fonte: Oil and Gas Journal, v. 96 - 31: http://www.ogj.com/articles/print/volume-96/issue-31/in-this-issue/general-interest/petrochemcomplex-shields-refining-profits.html

Editorial. (2013). *Edital para construção da UPGN do Comperj sai na próxima semana.* Acesso em Jan de 2014, disponível em Guia Oil e Gas Brasil: http://www.guiaoilegas.com.br/pt/site_extras_detalhes.asp?id_tb_extras=470959

ExxonMobil. (s.d.). Acesso em Jan de 2014, disponível em http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/default.aspx

Fadigas, C. (2012). Uma corrente de elos fortes. (J. E. Barreiro, Entrevistador) Odebrecht Informa. Disponível em: http://www.odebrechtonline.com.br/edicaoonline/2012/12/11/uma-corrente-de-elos-fortes/.

Frey, Stanley J., A., Suheil F., N., Antoine, B., Edwin P., T., Vasant P., Z., et al. (2003). *Patente Nº US 7,265,252.* UOP LLC, EUA.

Gloystein, H. (2013). *U.S. shale boom to boost LPG exports, bring down prices.* Acesso em Jan de 2014, disponível em Financial Post - Energy: http://business.financialpost.com/2013/11/04/u-s-shale-boom-to-boost-lpg-exports-bring-down-prices/?__lsa=fa6a-9302

Gomes, G. L. (2011). *Análise de integração refino-petroquímica - oportunidades econômicas, estratégicas e ambientais.* 335 f. Tese (doutorado) - UFRJ/COPPE/Programa de planejamento estratégico, Rio de Janeiro.

Haizmann, R., & Leonard, L. E. (2011). *Patente Nº US 8,524,961.* UOP LLC, USA.

Hart Energy & DeWitt. (2011). *Reformer operations and impact on aromatics supply - short and long term outlook on Atlantic Basin.* Acesso em Jan de 2014, disponível em http://208.72.1.66/UserFiles/files/PDF/RefomerOperationsOutlookwithTOC.pdf

ICIS. (s.d.). *Indicative chemicals prices*. Acesso em Jan de 2014, disponível em http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/

INPI. (2014). *Instituto Nacional da Propriedade Industrial*. Acesso em Jan de 2014, disponível em Guia - Informação Tecnológica: http://www.inpi.gov.br/portal/artigo/guia_informacao_tecnologica

Jan, D.-Y., & Frey, S. J. (2004). *Patente Nº US 7,439,409.* UOP LLC, EUA.

Johnson, J. A., Frey, S. J., & Thakkar, V. P. (2007). *Unlocking high value xylenes from light cycle oil.* Acesso em Jan de 2014, disponível em UOP LLC: http://virtu-media.com/what_we_do/web/assets/UOP_EMEA_Conference/pdfs/Papers/LCO_X_UOP_NPRA.pdf

KBR. (2012a). *Advanced Catalytic Olefins*. Acesso em Jan de 2013, disponível em KBR: http://www.kbr.com/Technologies/Process-Technologies/Advanced-Catalytic-Olefins/

KBR. (2012b). *Superflex*. Acesso em Jan de 2013, disponível em KBR: http://www.kbr.com/Technologies/Process-Technologies/SUPERFLEX/

Kim, D. K. (1999). *Patente Nº US5856607.* United States Patent.

Lattner, James R., H., Mark P., S., Christopher Gordon, S., Jon Edmond Randolph, B., Timothy Paul, S., et al. (2010). *Patente Nº US 8,399,727.* ExxonMobil Chemical Patents Inc., EUA.

Leifer, R., McDermott, C. M., O'Connor, G. C., Peters, L. S., Rice, M., & Veryzer, R. W. (2000). *Radical innovation: how mature companies can outsmart upstarts.* Harvard Business Press.

Leite, L. F. (2013). *Olefinas leves - tecnologia, mercado e aspectos econômicos.* Rio de Janeiro: Editora Interciência.

Loureiro, A. M. (2010). *O emprego do método technology roadmapping em adesivos e selantes aplicados à construção civil.* 331 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro.

Magalhães, M. V. (2009). Integrating Refining to Petrochemical. *10th International Symposium on Process Systems Engineering - PSE2009.*

Martin, B. R. (1995). Foresight in science and technology. *Technology abalysis and strategic management, Vol. 7, no. 2*, pp. 139-168.

Martins, J. B. (1994). *Innovation et organisation: le cas des polymères.* Tese (doutorado). Ecole nationale supérieure des mines de Paris, Paris.

Matthew, P. W., Taylor, J. D., Taylor, T. J., & Manzer, L. E. (2011). *Patente Nº 13/286741*. Gevo Inc., EUA.

MCT. (1993). *Estudo da Competitividade da Indústria Brasileira - Competitividade do Complexo Químico.* Ministério da Ciência e Tecnologia - MCT, Financiadora de Estudos e Projetos - Finep e Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - PADCT.

MDIC. (s.d.). Aliceweb: http://aliceweb2.mdic.gov.br/.

Meyers, R. A. (2005). *Handbook of petrochemicals production processes.* Nova Iorque: McGraw-Hill.

Ministério do Planejamento. (2014). Fonte: Programa de Aceleração do Crescimento - PAC: http://www.pac.gov.br/

MME EPE. (2011). *Plano Decenal de Expansão de Energia 2020.* Acesso em Novembro de 2012, disponível em Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética: http://www.epe.gov.br/PDEE/20120302_1.pdf

MME EPE. (2013). *Plano Decenal de Expansão de Energia 2022.* Acesso em Dez de 2013, disponível em Ministério de Minas e Energia: http://www.epe.gov.br/PDEE/Forms/EPEEstudo.aspx

Moreira, F. d. (2008). *A integração refino-petroquímica como alternativa para atendendimento do crescente mercado de petroquímicos.* 135 f. Dissertação (mestrado). Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro.

Moreira, F. d. (2008). *A integração refino-petroquímica como alternativa para atendimento do crescente mercado de petroquímicos.* 135 f. Dissertação (mestrado em tecnologia de processos químicos e bioquímicos), UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro.

OCDE. (1997). *Manual de Oslo - Diretrizes para coleta e interpretação de dados sobre inovação - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE)* (3ª ed.). (Finep, Trad.)

Odebrecht. (2006). *Ousadia e prudência na medida certa.* Fonte: Odebrecht informa online: http://www.odebrechtonline.com.br/materias/00801-00900/834/

Parkash, S. (2003). *Refining processes handbook.* Burlington: Gulf professional publishing.

Pellicci, R., & Figueiredo, I. (2013). *A indústria química e de matérias primas para a indústria de tintas.* Acesso em Nov de 2013, disponível em 8º forum ABRAFATI da indústria de tintas: http://www.abrafati.com.br/wp-content/uploads/2013/08/a-industria-quimica-e-de-materias-primas-essenciais-para-a-industria-de-tintas.pdf

Perrone, O. V. (2010). *A indústria petroquímica no Brasil.* Rio de Janeiro: IBP.

Perrone, O. V., & Silva Filho, A. P. (2013). *Processos petroquímicos* (1ª ed.). Rio de Janeiro: Synergia : IBP.

Petrobras. (2013). *Plano de Negócios e Gestão 2013-2017.* Acesso em Junho de 2013, disponível em Estratégia Corporativa - Petrobras: http://investidorpetrobras.com.br/pt/destaques/plano-de-negocios-e-gestao-2013-2017.htm

Petroquímica Suape. (2014). Fonte: http://www.pqspe.com.br/

Pinho, A. d. (2010). Oportunidades de integração refino-petroquímica. *Rio oil & gas conference - IBP*.

Refinaria Riograndense. (s.d.). *História*. Acesso em Dezembro de 2012, disponível em Refinaria de Petróleo Riograndense S.A.: http://www.refinariariograndense.com.br/refinaria/Pages/refinaria/historia/historia.aspx

Santos, P. C. (2006). *Desafios para a implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil.* 111 f. Monografia. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro.

Santos, P. C. (2008). *Recentes impactos da indústria petroquímica sobre o parque de refino.* 131 f. Dissertação (mestrado). Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro.

Schüffner, C. (2004). *Rio Polímeros já fechou três contratos de venda.* Acesso em Dez de 2013, disponível em Recicláveis: Noticias e destaques: http://www.reciclaveis.com.br /noticias/00412/0041202contratos.htm

Seidl, P. R., Borschiver, S., Leite, L. F., & Santos, P. C. (2012). *Integração Refino-Petroquímica: Tendências e Impactos.* Rio de Janeiro: Publit Soluções Editoriais.

Silva, A. G., Pontes, L. M., dos Santos, E. G., Lima, R. F., & Paranhos, T. d. (2007). Adsorção da parafina C12 em coluna de leito fixo de zeólita 5A. *4º PDPETRO*.

Sinopec. (2012). *Oil Refining*. Acesso em Jan de 2013, disponível em Sinopec: http://english.sinopec.com/products_service/License/Oil_Refining/20090908/7563.shtml

Sinopec. (s.d.). Acesso em Jan de 2014, disponível em http://english.sinopec.com/index.shtml

Smith, M. R., & Towler, G. P. (2011). *Patente Nº US 8,481,797*. UOP LLC, USA.

Tagliabue, M., Carati, A., Flego, C., Millini, R., Perego, C., Pollesel, P., et al. (2004). Study on the stability of a Ga/Nd/ZSM-5 aromatisation catalyst. *Applied Catalysis A: General*.

Tailleur, R. G., & Platin, J. B. (2005). DC and FCC dry gas valorization on PtZrGa/MCM-41. *Catalysis today*.

Takayuki, K., Mesuda, M., & Yashima, T. (2000). Aromatization of butane on Pt-Ge intermetallic compounds supported on HZSM-5. *Applied Catalysis A: General*.

Tavares, M. E. (2005). *Análise do refino no Brasil: estado e perspectivas - uma análise cross-section.* Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, D.Sc., Planejamento Energético.

Technology futures analysis methods working group. (2004). Technology futures analysis: toward integration of the field and new methods. *Technological forecasting & social change, Vol. 71*, pp. 287-303.

Torres, E. M. (1997). A evolução da indústria petroquímica brasileira. *Química nova, 20*.

Tverberg, G. (2012). *World energy consumption since 1820 in charts.* Acesso em Jan de 2014, disponível em Our Finite World: http://ourfiniteworld.com/2012/03/12/world-energy-consumption-since-1820-in-charts/

UNIDO. (2005). *Technology foresight manual - vol. 1: Organization and methods.* Fonte: United nations industrial development organization: https://www.unido.org/foresight/registration/dokums_raw/volume1_unido_tf_manual.pdf

UOP. (2012). *Processing Solutions*. Acesso em Jan de 2013, disponível em Honeywell-UOP: http://www.uop.com/processing-solutions

UOP. (s.d.). Acesso em Jan de 2014, disponível em www.uop.com

Wongtschowski, P. (2002). *Indústria química: riscos e oportunidades* (2ª ed.). São Paulo: Edgard Blücher Ltda.

Zaparrolli, D. (2008). *Pernambuco atrai cadeia do poliéster*. Acesso em Dez de 2013, disponível em Revista Química e Derivados - n. 473: http://www.quimica.com.br/revista/qd473/atual/atualidades02.html

Anexo 1

NCMs utilizados nas pesquisas de importação e exportação no sistema Aliceweb (MDIC):

Nome	NCM	Descrição
Benzeno	29022000	Benzeno
Tolueno	29023000	Tolueno
P-Xileno	29024300	P-Xileno
O-Xileno	29024100	O-xileno
Alquilbenzenos	38170010	Misturas de alquilbenzenos
	38171000	Misturas de alquilbenzenos
Anidrido Maleico	29171400	Anidrido maleico
Caprolactama	29337100	6-hexanolactama (epsilon-caprolactama)
Cumeno	29027000	Cumeno
Poliestireno	39039090	Outros polímeros de estireno, em formas primárias
	39031900	Outros poliestirenos em formas primárias

Anexo 2

A seguir se encontra a lista dos artigos científicos considerados relevantes na presente dissertação:

ID	Autor(es)	Título	Ano	Jornal	Alvo 1	Alvo 2
1	Ali, Syed A. / Ogunronbi, Kehinde E. / Al-Khattaf, Sulaiman S.	Kinetics of dealkylation–transalkylation of C9 alkyl-aromatics over zeolites of different structures	2013	Chemical Engineering Research and Design	Desenvolvimento de Catalisador	Modelo cinético de reação
2	Galiasso Tailleur, Roberto / Platin, Jose Bonilla	DC and FCC dry gas valorization on PtZrGa/MCM-41	2005	Catalysis Today	Desenvolvimento de Catalisador	Otimização de variáveis operacionais
3	Ali, S.A. / Aitani, A.M. / Ercan, C. / Wang, Y. / Al-Khattaf, S.	Conversion of heavy reformate into xylenes over mordenite-based catalysts	2011	Chemical Engineering Research and Design	Desenvolvimento de Catalisador	
4	Oh, S.H. / Lee, S.I. / Seong, K.H. / Kim, Y.S. / Lee, J.H. / Woltermann, J. / Cormier, W.E. / Chu, Y.F.	116 Heavy aromatics upgrading using noble metal promoted zeolite catalyst	2002	Science and Technology in Catalysis	Desenvolvimento de Catalisador	
5	Iranshahi, Davood / Rafiei, Razieh / Jafari, Mitra / Amiri, Shahram / Karimi, Mohsen / Rahimpour, Mohammad Reza	Applying new kinetic and deactivation models in simulation of a novel thermally coupled reactor in continuous catalytic regenerative naphtha process	2013	Chemical Engineering Journal	Design de reator	
6	Iranshahi, D. / Rahimpour, M.R. / Paymooni, K. / Pourazadi, E.	Utilizing DE optimization approach to boost hydrogen and octane number, through a combination of radial-flow spherical and tubular membrane reactors in catalytic naphtha reformers	2013	Fuel	Design de reator	

ID	Autor(es)	Título	Ano	Jornal	Alvo 1	Alvo 2
7	Iranshahi, Davood / Jafari, Mitra / Rafiei, Razieh / Karimi, Mohsen / Amiri, Shahram / Rahimpour, Mohammad Reza	Optimal design of a radial-flow membrane reactor as a novel configuration for continuous catalytic regenerative naphtha reforming process considering a detailed kinetic model	2013	International Journal of Hydrogen Energy	Design de reator	Modelo cinético de reação
8	Meng, Xianghai / Wang, Zhixi / Zhang, Rui / Xu, Chunming / Liu, Zhichang / Wang, Yadong / Guo, Qiang	Catalytic conversion of C4 fraction for the production of light olefins and aromatics	2013	Fuel Processing Technology	Otimização de variáveis operacionais	Modelo cinético de reação
9	Cheng, Xiaojing / Wang, Xiangsheng / Long, Huayun	Transalkylation of benzene with 1,2,4-trimethylbenzene over nanosized ZSM-5	2009	Microporous and Mesoporous Materials	Desenvolvimento de Catalisador	
10	Oh, S.H. / Lee, S.I. / Seong, K.H. / Kim, Y.S. / Lee, J.H. / Woltermann, J. / Cormier, W.E. / Chu, Y.F.	Heavy aromatics upgrading using noble metal promoted zeolite catalyst	2002	Studies in Surface Science and Catalysis	Desenvolvimento de Catalisador	
11	Tagliabue, Marco / Carati, Angela / Flego, Cristina / Millini, Roberto / Perego, Carlo / Pollesel, Paolo / Stocchi, Bruno / Terzoni, Giuseppe	Study on the stability of a Ga/Nd/ZSM-5 aromatisation catalyst	2004	Applied Catalysis A: General	Desenvolvimento de Catalisador	
12	Takht Ravanchi, Maryam / Kaghazchi, Tahereh / Kargari, Ali	Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review	2009	Desalination	Separação por membranas	
13	von Mühlen, Carin / Zini, Claudia Alcaraz / Caramão, Elina Bastos / Marriott, Philip J.	Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples	2006	Journal of Chromatography A	Caracterização de misturas	

ID	Autor(es)	Título	Ano	Jornal	Alvo 1	Alvo 2
14	Odedairo, T. / Al-Khattaf, S.	Comparative study of zeolite catalyzed alkylation of benzene with alcohols of different chain length: H-ZSM-5 versus mordenite	2013	Catalysis Today	Desenvolvimento de Catalisador	
15	Silva, Marta S.P. / Mota, José P.B. / Rodrigues, Alírio E.	Fixed-bed adsorption of aromatic C 8 isomers: Breakthrough experiments, modeling and simulation	2012	Separation and Purification Technology	Equilibrio termodinâmico	
16	Al-Mubaiyedh, U.A. / Ali, S.A. / Al-Khattaf, S.S.,	Kinetic modeling of heavy reformate conversion into xylenes over mordenite-ZSM5 based catalysts	2012	Chemical Engineering Research and Design	Modelo cinético de reação	Desenvolvimento de catalisador
17	D'Ippolito, Silvana A. / Vera, Carlos R. / Epron, Florence / Samoila, Petrisor / Especel, Catherine / Marécot, Patrice / Gutierrez, Laura B. / Pieck, Carlos L.	Influence of tin addition by redox reaction in different media on the catalytic properties of Pt-Re/Al 2 O 3 naphtha reforming catalysts	2009	Applied Catalysis A: General	Desenvolvimento de Catalisador	
18	Rahimpour, M.R. / Vakili, R. / Pourazadi, E. / Iranshahi, D. / Paymooni, K.	A novel integrated, thermally coupled fluidized bed configuration for catalytic naphtha reforming to enhance aromatic and hydrogen productions in refineries	2011	International Journal of Hydrogen Energy	Design de reator	
19	Halgeri, Anand B. / Das, Jagannath	Recent advances in selectivation of zeolites for para - disubstituted aromatics	2002	Catalysis Today	Desenvolvimento de Catalisador	
20	Oh, S.H. / Seong, K.H. / Kim, Y.S. / Choi, S. / Lim, B.S. / Lee, J.H. / Woltermann, J. / Chu, Y.F.	Reformate upgrading to produce enriched BTX using noble metal promoted zeolite catalyst	2002	Studies in Surface Science and Catalysis	Desenvolvimento de Catalisador	Configuração de Processo

ID	Autor(es)	Título	Ano	Jornal	Alvo 1	Alvo 2
21	Oh, S.H. / Seong, K.H. / Kim, Y.S. / Choi, S. / Lim, B.S. / Lee, J.H. / Woltermann, J. / Chu, Y.F.	117 Reformate upgrading to produce enriched BTX using noble metal promoted zeolite catalyst	2003	Studies in Surface Science and Catalysis	Desenvolvimento de Catalisador	Configuração de Processo
22	González, Emilio J. / Calvar, Noelia / González, Begoña / Domínguez, Ángeles	(Liquid + liquid) equilibria for ternary mixtures of (alkane + benzene + [EMpy] [ESO 4]) at several temperatures and atmospheric pressure	2009	The Journal of Chemical Thermodynamics	Equilibrio termodinâmico	
23	Gyngazova, Maria S. / Kravtsov, Anatoliy V. / Ivanchina, Emilia D. / Korolenko, Mikhail V. / Chekantsev, Nikita V.	Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process	2011	Chemical Engineering Journal	Modelagem de Processo	Otimização de variáveis operacionais
24	Iranshahi, D. / Rahimpour, M.R. / Asgari, A.	A novel dynamic radial-flow, spherical-bed reactor concept for naphtha reforming in the presence of catalyst deactivation	2010	International Journal of Hydrogen Energy	Design de reator	
25	Kung, Guangyi / Jiang, Lan Ying / Wang, Yan / Chung, Tai-Shung	Asymmetric hollow fibers by polyimide and polybenzimidazole blends for toluene/iso-octane separation	2010	Journal of Membrane Science	Separação por membranas	
26	Komatsu, Takayuki / Mesuda, Masami / Yashima, Tatsuaki	Aromatization of butane on Pt–Ge intermetallic compounds supported on HZSM-5	2000	Applied Catalysis A: General	Desenvolvimento de Catalisador	
27	Khosravanipour Mostafazadeh, A. / Rahimpour, M.R.	A membrane catalytic bed concept for naphtha reforming in the presence of catalyst deactivation	2009	Chemical Engineering and Processing: Process Intensification	Design de reator	Desenvolvimento de catalisador

Anexo 3

A seguir se encontra a lista de patentes concedidas consideradas relevantes para o presente estudo:

ID	nº da Patente	Inventor(es)	Título	Ano	Cessionário	Alvo
1	8,541,639	Ou; John Di-Yi Porter; John R.	Process for producing para-xylene	2012	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Melhoria de Processo
2	8,524,961	Haizmann; Robert Leonard; Laura E.	Integrated catalytic cracking and reforming processes to improve p-xylene production	2011	UOP LLC	Melhoria de Processo
3	8,502,008	Kinn; Timothy F. Knob; Kevin J.	Process and apparatus for para-xylene production	2012	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Melhoria de Processo
4	8,481,797	Smith; Michael R. Towler; Gavin P.	Processes for maximizing high-value aromatics production utilizing stabilized crude benzene withdrawal	2011	UOP LLC	Melhoria de Processo
5	8,471,083	Chen; Cong-Yan Liang; Ann Jia-Bao Miller; Stephen Joseph Ziemer; James Nathan	Process for the production of para-xylene	2013	Chevron U.S.A. Inc.	Desenvolvimento de Catalisador
6	8,399,727	Lattner; James R. Hagemeister; Mark P. Smalley; Christopher Gordon Stanat; Jon Edmond Randolph Bender; Timothy Paul Sugita; Masaaki Davuluri; Rathna P. Han; Lu	Production of para-xylene by the methylation of benzene and/or toluene	2010	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Novo processo
7	8,344,197	Lattner; James R. Hagemeister; Mark P. Stanat; Jon Edmond Randolph Ou; John Di-Yi Zheng; Xiaobo Han; Lu	Production of para-xylene by the methylation of benzene and/or toluene	2010	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Novo processo
8	8,283,510	Kinn; Timothy F. Knob; Kevin J.	Process and apparatus for para-xylene production	2011	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Melhoria de Processo
9	8,273,934	Ou; John Di-Yi	Process for	2009	ExxonMobil	Melhoria de

ID	nº da Patente	Inventor(es)	Título	Ano	Cessionário	Alvo
		Porter; John R.	producing para-xylene		Chemical Patents Inc.	Processo
10	8,138,385	Bogdan; Paula L Jan; Deng-Yang Nicholas; Christopher P Moscoso; Jaime G	Process for xylene and ethylbenzene isomerization using UZM-35HS	2011	UOP LLC	Melhoria de Processo
11	8,134,037	Bogdan; Paula L. Larson; Robert B. Rekoske; James E. Silady; Patrick J. Whitchurch; Patrick C. Sandifer; Freddie	Xylene isomerization process and apparatus	2009	UOP LLC	Melhoria de Processo
12	8,084,657	Kong; Dejin Guo; Hongli Zhong; Luping Yang; Weisheng Xiao; Jian	Integrated process for the production of P-xylene	2009	China Petroleum & Chemical Corporation	Melhoria de Processo
13	8,071,832	Yoshikawa; Takahiro Watanabe; Masatoshi Ichioka; Ryoji	Method of converting ethylbenzene and process for producing p-xylene	2009	Toray Industries, Inc.	Desenvolvimento de Catalisador
14	8,071,831	Bogdan; Paula L. Jan; Deng-Yang Nicholas; Christopher P Moscoso; Jaime G.	Process for xylene and ethylbenzene isomerization using UZM-35	2010	UOP LLC	Desenvolvimento de Catalisador
15	8,058,496	Bogdan; Paula L. Jan; Deng-Yang Nicholas; Christopher P. Moscoso; Jaime G.	Process for xylene and ethylbenzene isomerization using UZM-35	2010	UOP LLC	Desenvolvimento de Catalisador
16	8,044,253	Negiz; Antoine Boldingh; Edwin P. Rekoske; James E. Baker; Eric J.	Xylene production processes with integrated feedstock treatment	2010	UOP LLC	Melhoria de Processo
17	8,030,533	Hotier; Gerard Seo Il; Kim	Method for combined production of paraxylene and benzene with improved productivity	2006	IFP Energies Nouvelles	Melhoria de Processo
18	8,030,239	Oh; Seung Hoon Lee; Sang Il Seong; Kyeong Hak Lee; Jong Hyung Oh; Kyung Jong	Catalyst for xylene isomerization and process for preparing the same	2008	SK Energy Co., Ltd.	Desenvolvimento de Catalisador
19	7,989,672	Kinn; Timothy F. Knob; Kevin J.	Process and apparatus for para-xylene production	2008	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Melhoria de Processo

ID	nº da Patente	Inventor(es)	Título	Ano	Cessionário	Alvo
20	7,928,276	Hotier; Gerard Leflaive; Philibert Wolff; Luc	Process for producing high purity meta-xylene, comprising simulated moving bed adsorption and crystallization	2008	IFP Energies Nouvelles	Melhoria de Processo
21	7,902,414	Ou; John D. Y. Hong; Zongxuan Tan; Songsheng McMinn; Timothy E.	Para-xylene production process employing in-situ catalyst selectivation	2007	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Novo processo
22	7,847,137	Negiz; Antoine Boldingh; Edwin P. Rekoske; James E. Baker; Eric J.	Xylene production processes with integrated feedstock treatment	2007	UOP LLC	Melhoria de Processo
23	7,776,283	Negiz; Antoine Boldingh; Edwin P. Rekoske; James E.	Xylene production apparatus with integrated feedstock treatment	2007	UOP LLC	Melhoria de Processo
24	7,709,693	Gaeth; Benjamin F.Vera; Reynaldo E.	Toluene production	2007	Equistar Chemicals, LP	Melhoria de Processo
25	7,692,052	Frey; Stanley Towler; Gavin	Multi-zone process for the production of xylene compounds	2007	UOP LLC	Melhoria de Processo
26	7,683,233	Ou; John Di-Yi Reyes; Sebastian C. Kaul; Bal K. Lai; Wenyih Frank Raich; Brenda A. Paur; Charanjit S.	Process for producing para-xylene	2007	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Melhoria de Processo
27	7,626,065	Ou; John Di-Yi Helmke, Jr.; Harold W. Porter; John R.	Process for producing para-xylene	2008	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Melhoria de Processo
28	7,601,311	Casey; Edward M. Silady; Patrick J. Negiz; Antoine Werba; Gregory R.	Integrated process for producing xylenes and high purity benzene	2008	UOP LLC	Melhoria de Processo
29	7,566,810	Boldingh; Edwin P. Negiz; Antoine Rekoske; James E. Baker; Eric J. Larson; Robert B. Deak; Terrence E. Gurevich; Sergey V.	Xylene production processes employing rhenium-containing catalysts	2007	UOP LLC	Desenvolvimento de Catalisador

ID	nº da Patente	Inventor(es)	Título	Ano	Cessionário	Alvo
30	7,563,358	Stavens; Elizabeth L. Brown; Stephen H. Buchanan; J. Scott Chang; Yun-Feng Iaccino; Larry L. Keusenkothen; Paul F. Ou; John D. Y. Partridge; Randall D.	Process for the production of benzene, toluene, and xylenes	2006	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Desenvolvimento de Catalisador
31	7,553,998	Bresler; Leo Larson; Robert B.	Energy-efficient process for para-xylene production	2006	UOP LLC	Melhoria de Processo
32	7,439,412	Ou; John Di-Yi Helmke, Jr.; Harold W. Porter; John R.	Process for producing para-xylene	2007	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Melhoria de Processo
33	7,439,409	Jan; Deng-Yang Frey; Stanley J.	Process for para-xylene production from light aliphatics	2004	UOP LLC	Novo Processo
34	7,405,335	Casey; Edward M. Silady; Patrick J. Negiz; Antoine Werba; Gregory R.	Integrated process for producing xylenes and high purity benzene	2006	UOP LLC	Melhoria de Processo
35	7,371,914	Larson; Robert B. (Chicago, IL), Rekoske; James E. Silady; Patrick J. Whitchurch; Patrick C. Sandifer; Freddie	Xylene isomerization with an added benzene	2005	UOP LLC	Melhoria de Processo
36	7,321,072	Breen; John Paul Burch; Robert Collier; Paul John Golunski; Stanislaw Edmund	Process for producing paraxylene by methylating toluene with methanol at a low contacting time	2004	Johnson Matthey PLC	Novo Processo
37	7,304,195	Choi; Sun Oh; Seung Hoon Sung; Kyoung Hak Lee; Jong Hyung Kang; Sin Choel Kim; Yong Seung Lim; Byeung Soo Chang; Byoung Um	Process for increasing production of benzene from hydrocarbon mixture	2005	SK Corporation	Melhoria de Processo
38	7,297,830	Bogdan; Paula L. Rekoske; James E. Larson; Robert B. Whitchurch; Patrick C. Bauer; John E. Quick; Michael H.	Process for isomerizing non-equilibrium xylene-containing feed streams	2005	UOP LLC	Melhoria de Processo
39	7,270,792	Deckman; Harry W. Chance; Ronald Richard McHenry; James Alexander	Process for producing para-xylene	2005	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Melhoria de Processo

ID	nº da Patente	Inventor(es)	Título	Ano	Cessionário	Alvo
		Ou; John Di-Yi Reinoso; Juan Jose				
40	7,265,252	Frey; Stanley J. Abdo; Suheil F. Negiz; Antoine Boldingh; Edwin P. Thakkar; Vasant P. Zhou; Lubo	Process for xylene production	2003	UOP LLC	Melhoria de Processo
41	7,192,526	Couenne; Nicolas Wolff; Luc	Method of optimizing the operation of a xylene separation unit using simulated countercurrent	2004	Institut Francais du Petrole	Melhoria de Processo
42	6,946,583	Feng; Xiaobing Colle; Thomas H. Mohr; Gary D.	Reforming process for manufacture of para-xylene	2003	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Melhoria de Processo
43	6,878,855	Deckman; Harry W. Chance; Ronald Richard Ou; John Di-Yi McHenry; James Alexander Reinoso; Juan Jose	Process for producing para-xylene	2001	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Melhoria de Processo
44	6,867,339	Kong; Dejin Yang; Weisheng Guo; Hongli Li; Huaying	Process for producing p-xylene	2003	China Petroleum & Chemical Corporation	Melhoria de Processo
45	6,838,588	Leflaive; Philibert Methivier; Alain Hotier; Gerard	Process for co-producing para-xylene and metaxylene, comprising two separation steps	2002	Institut Francais du Petrole	Melhoria de Processo
46	6,774,273	Xie; Zaiku Yang; Weisheng Kong; Dejin Zhu; Dongmao	Process for selective disproportionation of toluene and disproportionation and transalkylation of toluene and C9+ aromatics	2002	China Petroleum & Chemical Corporation	Melhoria de Processo
47	6,689,929	Williams; Bryce A. Miller; Jeffrey T. Doyle; Ruth Ann Zoia; Giorgio	Process for the production of para-xylene using toluene feeds and pressure swing adsorption	2001	BP Corporation North America Inc.	Melhoria de Processo
48	6,653,518	Feng; Xiaobing Colle; Thomas H. Mohr; Gary D.	Reforming process for manufacture of para-xylene	2001	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Desenvolvimento de Catalisador

ID	nº da Patente	Inventor(es)	Título	Ano	Cessionário	Alvo
49	6,627,783	Doyle; Ruth Ann Miller; Jeffrey T. Kunz; Kevin A.	Pressure swing adsorption process for separating para-xylene and ethylbenzene from mixed C8 aromatics	2001	BP Corporation North America Inc.	Melhoria de Processo
50	6,600,083	Doyle; Ruth Ann Miller; Jeffrey T. Wilsak; Richard A. Roberts; Scott A. Zoia; Giorgio	Para-xylene production process integrating pressure swing adsorption and crystallization	2001	BP Corporation North America Inc.	Melhoria de Processo
51	6,573,418	Miller; Jeffrey T. Williams; Bryce A. Doyle; Ruth Ann Zoia; Giorgio	Process for production of para-xylene incorporating pressure swing adsorption and simulated moving bed adsorption	2001	BP Corporation North America Inc.	Melhoria de Processo
52	6,512,154	Magne-Drisch; Julia Hotier; Gerard Joly; Jean-Fran.cedilla.ois Merlen; Elisabeth Alario; Fabio	Production of a xylene isomer in three stages: separation, isomerization with a catalyst with an EUO zeolite base and transalkylation with recycling of C10-aromatic compounds	2000	Institut Francais du Petrole	Desenvolvimento de Catalisador
53	6,504,072	Brown; Stephen H. Mathias; Mark F. Ware; Robert A. Olson; David H.	Selective para-xylene production by toluene methylation	2002	ExxonMobil Chemical Patents Inc.	Novo Processo
54	6,359,184	Kato; Hajime Tanaka; Hitoshi Iwayama; Kazuyoshi Ichioka; Ryoji	Process for production of xylene	2000	Toray Industries, Inc.	Desenvolvimento de Catalisador
55	6,281,406	Cain; John J.	Adsorption process for paraxylene purifacation using Cs SSZ-25 adsorbent with benzene desorbent	2000	Chevron Corporation	Melhoria de Processo