PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural

Análise dos Principais Processos Críticos para Produção de Insumos Petroquímicos e sua Evolução Tecnológica

Roberta Alves Pereira

Dissertação de Mestrado

Orientador(es):

Prof°. Peter R. Seidl, Ph.D
Profª. Maria José O. C.Guimarães, D.SC

Fevereiro de 2010

Análise dos Principais Processos Críticos para Produção de Insumos Petroquímicos e sua Evolução Tecnológica

Roberta Alves Pereira

Tese 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 a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

Ana Beatriz Abreu S. Marinha, D.Sc.
(Petrobras)

Elen Beatriz Acordi V. Pacheco, D.Sc.
(IMA/UFRJ)

Estevão Freire, D.Sc.
(EQ/UFRJ)

Orientador por:

Prof^{o}. Peter R.Seidl, PhD.

Prof^{a}. Maria José O. C.Guimarães, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2010

Pereira, Roberta Alves.

Análise dos Principais Processos Críticos do Comperj e sua Evolução Tecnológica/ Roberta Alves Pereira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010. xv, p.146.

(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010. Orientadores: Peter Rudolf Seidl.e Maria José de Oliveira C. Guimarães.

1. FCC Petroquímico. 2. Destilação à Vácuo e Atmosférica. 3. Petroquímicos básicos. 4. Tese (Mestrado – UFRJ/EQ). 5. Peter Rudolf Seidl e Maria José de Oliveira O. C. Guimarães. I. Título.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Vera Lúcia e Jorge Alves, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos da minha vida, ao meu marido Fernando, meu amado, pelo incentivo na busca de mais este desafio; e aos meus irmãos eternos Jacqueline e Jorge Diogo pelo carinho e atenção.

"É graça divina começar bem. É graça maior persistir na caminhada certa. Mas graça das graças é não desistir nunca"

Dom Hélder Câmara

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me acompanhando desde o primeiro dia da minha vida e por ter me dado força, disciplina e determinação para atingir mais este desafio.

À Professora Maria José que sempre me apoio em todos os momentos desta dissertação, com suas palavras de incentivo, com sua experiência e competência.

Ao Professor Peter Seidl por ter apostado em mim e neste trabalho e pelo apoio e atenção dado ao longo do mestrado, desde as disciplinas até a dissertação.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Aos professores e funcionários do **Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro** e aos funcionários do PRH 13, em especial a Zizi pelo carinho e pela comunicação durante todo o período da tese que facilitou muito o acompanhamento do Programa.

Aos meus queridos pais por ter me dado uma excelente educação e base para que eu conseguisse ser o que sou hoje. Pelo amor infinito em todos os dias da minha vida. Pelo apoio, pelas palavras de carinho e incentivo, pela garra e companheirismo. Agradeço aos meus pais heróis por tudo que conquistei até hoje, pois vocês fazem parte deste sonho.

Ao meu marido Fernando Seixas que está sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida e através de suas palavras de amor e incentivo consegue me motivar na superação dos obstáculos da vida. Agradeço pelo imenso amor e carinho que tenho recebido ao longo destes anos e por ter me dado força suficiente para concretizar mais este sonho.

Resumo da Tese de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências, com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural.

ANÁLISE DOS PRINCIPAIS PROCESSOS CRÍTICOS PARA PRODUÇÃO DE INSUMOS PETROQUÍMICOS E SUA EVOLUÇÃO TECNOLÓGICA

Roberta Alves Pereira
Fevereiro, 2010

Orientadores: Prof. Peter R. Seidl, PhD.
Prof. Maria José O. C.Guimarães, D.Sc.

O parque de refino e a indústria petroquímica quando ligadas de forma integrada produzem grandes resultados econômicos. Cada vez mais a alternativa de integração refino-petroquímica vem sendo utilizada no mundo. No Brasil, um exemplo é o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ) que integrará processos críticos, tais como a Destilação Atmosférica, Destilação à Vácuo, FCC Petroquímico, além de Unidades Petroquímicas Associadas (UPA´s) e de Hidrotratamento, esta última tão importante para obtenção de produtos com baixo teor de impurezas. A tecnologia inovadora que será utilizada pela primeira vez no Brasil: o FCC Petroquímico possibilitará a produção de olefinas leves a partir do petróleo pesado abundante no país. Neste trabalho foi feito um estudo de prospecção tecnológica dos principais processos críticos que serão utilizados no COMPERJ. Foram utilizadas as principais bases de dados científicos: INPI, Delphion, Espacenet, USPTO e *SciFinder Scholar*. No período de estudo compreendido entre os anos 2000 a 2009 foram encontradas cerca de 400 referências na base de dados Delphion para o processo de FCC modificado para produção de insumos petroquímicos. Este número foi menor que o encontrado na análise da evolução dos processos de Destilação Atmosférica e à Vácuo. Porém, devido ao acentuado aumento da demanda por produtos petroquímicos básicos de primeira geração: eteno e propeno e de segunda geração: polietilenos e polipropileno, o número de publicações envolvendo o processo FCC modificado para produção de insumos petroquímicos (FCC Petroquímico) tenderá a aumentar nos próximos anos. Este fato pode ser comprovado através das projeções de mercado até 2020 destes produtos. Outro ponto considerado foi à utilização de matérias-primas alternativas à nafta petroquímica, tais como gás natural, gás de refinaria (HLR) e condensados. O COMPERJ tem como vantagem competitiva economias de custos administrativos e de logística, além de maior rentabilidade e eficiência dos processos. A evolução tecnológica destes processos críticos mostrou como investimentos em tecnologia são importantes para o desenvolvimento tecnológico do país.

Abstract of Thesis presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Mestre of Science with emphasis on Petroleum and Natural Gas.

ANÁLISE DOS PRINCIPAIS PROCESSOS CRÍTICOS PARA PRODUÇÃO DE INSUMOS PETROQUÍMICOS E SUA EVOLUÇÃO TECNOLÓGICA

Roberta Alves Pereira
February, 2010

Supervisors: Prof. Peter Seidl, PhD.
Prof. Maria José O.C.Guimarães, D.Sc.

The total refining and petrochemical industry when connected seamlessly produce great economic results. Increasingly, the alternative of refining-petrochemical integration is being used in the world. In Brazil, an example is the Petrochemical Complex of Rio de Janeiro (COMPERJ) that integrates critical processes such as atmospheric distillation, vacuum distillation, Petrochemical FCC, and Associated Petrochemical Units (APU's) and Hydrotreating, the latter being very important for obtaining products with low impurities. The innovative technology that will be used for the first time in Brazil: Petrochemical FCC will allow the production of light olefins from heavy oil abundant in the country. In this work a prospective study of the main technological critical processes was done. Iused the main scientific databases: INPI, Delphion, Espacenet, USPTO and SciFinder Scholar. During the time period studied, from 2000 to 2009, were found about 400 references in the database Delphion for modified FCC process for producing petrochemicals. This number was lower than that found in the analysis of the Atmospheric and Vacuum distillation processes, suggesting that the number of publications involving the petrochemical FCC will likely increase in coming years due to the great demand increase for basic petrochemical first-generation products: ethylene and propylene; and second generation products: polyethylene and polypropylene. This fact can be proven through the market forecasts to 2020 for these products. Also considered was the use of alternative raw materials to petrochemical naphtha, such as natural gas, refinery gas (HLR) and condensate. The COMPERJ has as competitive advantage reduced administrative logistics costs, and greater profitability and processes efficiency. The technological development of these critical processes shown as investments in technology are important for the technological development of the country.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 15

1.1 - Introdução 15

1.2 - Motivação 19

1.3 - Objetivos 20

1.3.1 – Objetivo Geral 20
1.3.2 – Objetivos Específicos 20

CAPÍTULO II - ANÁLISE MACRO DO DESENVOLVIMENTO DA ÁREA DE PETRÓLEO E GÁS NO MERCADO NACIONAL E SUA EVOLUÇÃO ATÉ 2020 23

2.1 - Evolução do Cenário da Área de Petróleo e Gás no Brasil 23

2.2 – A Indústria do Refino e sua Evolução 30

2.2.1 – A Refinaria do futuro e sua integração 42
2.2.2 – Processos comumente encontrados em uma refinaria e respectiva classificação: 43

2.3 – A Indústria Petroquímica e sua Evolução. 52

CAPÍTULO III - PRINCIPAIS PRODUTOS PETROQUÍMICOS BÁSICOS E DERIVADOS E SEUS RESPECTIVOS MERCADOS ATÉ 2020 60

3.1 – Petroquímicos Básicos 60

3.1.1 – Produção dos Principais Petroquímicos Básicos: Eteno e Propeno 61
3.1.2 Aplicação do eteno e propeno 64

3.2 - A questão da disponibilidade de matérias-primas petroquímicas 66

3.2.1 – A Nafta Petroquímica e sua Importância dentro da Integração Refino-Petroquímica 67
3.2.2 – Fontes alternativas de matérias-primas 70
3.2.2.1 – Condensados 71
3.2.2.2 - Gás natural 73
3.2.2.2.1 – O mercado de gás natural no Brasil e no mundo 76
3.2.2.3 – Hidrocarbonetos Leves de refinaria (HLR) 79

3.3 - A evolução do mercado dos principais produtos petroquímicos e seus derivados e possíveis impactos na balança comercial 81

3.3.1 - Projeção da Demanda de Petroquímicos Básicos 84
3.4.1.1 Demanda de eteno no período de 2006-2020. 85
3.4.1.2 Demanda de propeno no período de 2006-2020. 85
3.4.2 - Projeção da Oferta de Petroquímicos Básicos 86
3.4.3 - Balanço Oferta x Demanda de Petroquímicos Básicos..... 88

3.5 – Os Desafios do Setor Petroquímico no Brasil e no mundo 90

3.6 - As Resinas Termoplásticas e sua Evolução dentro do Mercado Nacional e Internacional 91

3.7 – Principais *Players* da Indústria Petroquímica Brasileira e Mundial 93

CAPÍTULO 4 - A IMPORTÂNCIA DO COMPERJ DENTRO DO CONTEXTO DA INTEGRAÇÃO REFINO-PETROQUÍMICA..... 95

4.1 – As Vantagens Econômicas da Integração Refino-Petroquímica 95

4.2 – O Mega Empreendimento COMPERJ 96

CAPÍTULO V - ANÁLISE DOS PROCESSOS CRÍTICOS DO COMPERJ E SUA EVOLUÇÃO TECNOLÓGICA 106

5.1 – Principais Processos Críticos 106

5.1.1 - Destilação Atmosférica..... 108
5.1.2 – Destilação à Vácuo..... 111
5.1.3 – FCC Petroquímico..... 112

5.2 – A Propriedade Intelectual e a sua Relação com a Evolução Tecnológica dos Processos Críticos do Comperj. 118

5.2.1 – Metodologia adotada..... 119
5.2.2 – Resultados da prospecção..... 120
5.2.2.1 – Os *Players* e a análise da evolução de suas publicações 126

CAPÍTULO VI - CONSIDERAÇÕES FINAIS 133

CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 135

APÊNDICE A1 – ARTIGOS PUBLICADOS.....146

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Evolução da Produção de óleo, LGN, Condensado e gás Natural no Brasil (MIL BOED).

Figura 2.2 Produção Internacional de oleo, LGN, condensados e gàs natural (MIL BOED).

Figura 2.3 Evolução das descobertas de petróleo nacional.

Figura 2.4 Investimentos da PETROBRAS para os próximos anos.

Figura 2.5 Evolução do API Médio da Produção Nacional.

Figura 2.6 Carga Fresca Processada (Brasil e Exterior) e Processamento de Petróleo Nacional (mil bpd).

Figura 2.7 Evolução do refino no Brasil.

Figura 2.8 Investimentos na área de Abastecimento.

Figura 2.9 Capacidade das refinarias brasileiras (em mil barris de petróleo por dia).

Figura 2.10 Esquema Simplificado da cadeia petroquímica.

Figura 2.11 Evolução do Refino no Brasil até 2020.

Figura 2.12 Previsão de expansão da capacidade de refino no Brasil.

Figura 2.13 Mercado de derivados de petróleo no Brasil até 2020.

Figura 2.14 Proposta de integração no futuro do refino de petróleo e biomassa

Figura 2.15: Esquema Simplificado da Cadeia Petroquímica.

Figura 2.16: Consumo per capita de plásticos no Brasil (Kg/habitante).

Figura 3.1 Produtos de 2º Geração obtidos a partir de eteno e propeno.

Figura 3.2 Capacidade Instalada dos principais produtos petroquímicos básicos por central petroquímica.

Figura 3.3 Fases da cadeia petroquímica utilizando GN e petróleo.

Figura 3.4 Projeção de consumo aparente de eteno (ton).

Figura 3.5 Projeção do consumo aparente de propeno.

Figura 3.6 Algumas aplicações do monômero eteno.

Figura 3.7 Algumas aplicações do monômero propeno.

Figura 3.8 Projeção da demanda *versus* oferta de nafta até 2020.

Figura 3.9 Cadeia de agregação de valor na aplicação do gás natural.

Figura 3.10 Evolução da produção doméstica de gás natural em milhões de m^3 por dia.

Figura 3.11: Contribuição para o consumo mundial de energia por tipo de combustível (1970-2020).
Figura 3.12 Capacidade Instalada dos Principais Produtos Petroquímicos Básicos por Central Petroquímica**.**
Figura 3.13 Distribuição da demanda de Eteno.
Figura 3.14 Distribuição da demanda de Propeno.
Figura 3.15 Projeção de demanda 2006-2020 para Eteno em mil toneladas/ano.
Figura 3.16 Projeção de demanda 2006-2020 para Propeno em mil toneladas/ano.
Figura 3.17 Projeção da Oferta para Eteno (2006-2020) em toneladas/amo.
Figura 3.18 Projeção da Oferta para Propeno (2006-2020) em toneladas/amo.
Figura 3.19 Balanço oferta e demanda de eteno no Brasil até 2020.
Figura 3.20 Balanço oferta e demanda de propeno no Brasil até 2020.
Figura 3.21 Crescente demanda doméstica por resinas termoplásticas.
Figura 3.22 Consumo Aparente de Poletilenos até 2014.
Figura 3.23 Players na Indústria Petroquímica Mundial.
Figura 4.1 Representação esquemática do provável esquema de refino do Comperj.
Figura 4.2 Comperj - Aspectos Estratégicos do Empreendimento.
Figura 5.1 Esquema de Refino composto por Destilação Atmosférica, Destilação à Vácuo e FCC convencional.
Figura 5.2 Representação esquemática do provável esquema de refino do Comperj
Figura 5.3 Esquema de separação na Destilação Atmosférica.
Figura 5.4 Fracionamento realizado na Torre de Destilação Atmosférica.
Figura 5.5 Fluxograma da Destilação à Vácuo.
Figura 5.6 Fluxograma de Processo de uma unidade de FCC Petroquímico utilizado no Brasil.
Figura 5.7 Evolução das publicações referente à Destilação Atmosférica.
Figura 5.8 Evolução das publicações referente à Destilação à Vácuo.
Figura 5.9 Evolução das publicações referente ao FCC Petroquímico.
Figura 5.10: Evolução tecnológica dos processos do Comperj
Figura 5.11 Evolução do número de trabalhos publicados da empresa PETROBRAS.
Figura 5.12 Análise comparativa das publicações das empresas Shell e PETROBRAS.
Figura 5.13 Evolução tecnológica do processo Destilação à Vácuo.
Figura 5.14 Evolução tecnológica do processo FCC Petroquímico.
Figura 5.15 Evolução tecnológica do processo Destilação Atmosférica.

Figura 5.16 Análise dos *players* para o processo de Destilação Atmosférica.
Figura 5.17 Análise dos *players* para o processo de destilação á vácuo
Figura 5.18 Análise dos *players* para o processo de FCC petroquímico

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Evolução das Descobertas de Petróleo Nacional.

Tabela 2.2 Projetos de Aumento da Capacidade das Refinarias do Brasil até 2014.

Tabela 3.1 Expectativa de matéria-prima para petroquímica-10^6t/a.

Tabela 3.3 Disponibilidade de condensados por região (Mil barris/dia).

Tabela 3.4 Aplicações da matéria-prima gás natural.

Tabela 3.5 Reserva provada de gás natural no Brasil.

Tabela 3.6 Reservas mundiais de gás natural por região/país.

Tabela 3.7 Projeção de demanda de gás natural até 2020 em milhões de m^3 por dia.

Tabela 3. Balanço Oferta e demanda de gás natural em 2006-2020 (milhões de m3/por dia).

Tabela 4.1: Projetos em desenvolvimento com integração refino-petroquímica.

Tabela 4.2: Produção dos produtos de 1° e 2 ° geração do Comperj.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 - Introdução

O desenvolvimento de tecnologias na área de Refino e Petroquímica tem contribuído muito para o aumento da quantidade de petróleo processado no país e a previsão é que haja mais investimentos para este crescimento, em conseqüência disto o número de patentes depositadas dentro desta área tem crescido proporcionalmente. Um exemplo deste crescimento é a introdução cada vez mais forte de complexos que integram o refino com a petroquímica. Isto é conseqüência da crescente demanda de petroquímicos básicos, principalmente eteno e propeno (produtos de primeira geração), assim como de poliolefinas (produtos de segunda geração).

Apesar das recentes descobertas de petróleo leve na camada do pré-sal, o petróleo brasileiro ainda é pesado (baixo ^{o}API), ou seja, ainda existe uma grande oferta de petróleo pesado nacional que precisa ser processado, a fim de aumentar o valor agregado dentro da cadeia produtiva. Desta forma, utilizar tecnologias específicas para o processamento deste petróleo pesado é de grande importância na indústria de refino e petroquímica, pois aumentará muito a quantidade de carga a ser processada. Através de melhorias nas refinarias existentes e da introdução da integração Refino - Petroquímica será possível viabilizar as metas de produção definidas no plano estratégico nacional.

Uma integração refino- petroquímica apresenta diversas vantagens competitivas, por ser mais viável economicamente e ecologicamente. A matéria-prima petroquímica, nafta, ou gás natural poderá ser produzida e processada de forma que toda a cadeia esteja interligada, diminuindo cada vez mais a dependência com o mercado externo, devido ao aumento da oferta de nafta no mercado interno.

Um exemplo desta integração poderá ser vista com a implantação do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ), cuja origem é a Bacia de Campos – RJ. Existe uma grande expectativa em relação a este empreendimento, pois espera - se conseguir

diminuir a dependência externa em relação ao suprimento de insumos petroquímicos para atender a demanda nacional de produtos petroquímicos, agregando valor ao petróleo nacional. A tecnologia do Comperj foi desenvolvida como tecnologia de processo do petróleo pesado nacional, onde a rota utilizada é através da nafta petroquímica, mas existem outras rotas como a do gás natural utilizado no pólo gás químico do Rio de Janeiro.

Como o Comperj usará tecnologia nacional, sua implantação trará crescimento para economia nacional, refletindo diretamente no mercado de produtos petroquímicos. De maneira geral, à medida que se aumenta o crescimento econômico ocorre também um aumento pela demanda por produtos petroquímicos de primeira (eteno, propeno, butadieno) e segunda geração (resinas termoplásticas). Analisando o mercado presente e fazendo projeções para o futuro verifica - se que a utilização de produtos de segunda geração crescerá bastante ao longo dos próximos anos, em contrapartida outros produtos comumente usados terão uma queda no consumo, tais como metais, vidros, entre outros.

Novas tecnologias na indústria farão com que novos produtos cada vez mais ecológicos surjam no mercado, devido a este aumento da demanda por resinas termoplásticas.

Um exemplo deste fato é o polímero verde da Braskem empresa do grupo Odebrecht, cuja matéria-prima para obtenção deste polímero é o etalnol e não a nafta petroquímica. Esta nova rota de produção muito viável ecologicamente está revolucionando o setor petroquímico trazendo grandes expectativas para o setor.

As indústrias de refino e petroquímica de uma forma geral estão cada vez mais preocupadas com os investimentos de novas tecnologias para produção de olefinas leves (eteno e propeno). O principal objetivo destes projetos é utilizar matérias-primas petroquímicas com rotas tecnológicas alternativas, diminuindo a diferença que existe hoje na balança comercial do setor petroquímico, além de permitir um melhor aproveitamento do petróleo nacional, como será explicado no capítulo 3.

Os produtos petroquímicos básicos (eteno, propeno) possuem um grande valor de mercado, devido ao fato de serem matérias-primas importantes para produção de diversos produtos finais de maior valor agregado, tais como os polietilenos e o polipropileno. Estas olefinas leves são obtidas pelo processo de *Steam Cracking* (Pirólise). Porém, existem

algumas dificuldades ao se utilizar este processo e a principal delas é a disponibilidade da nafta petroquímica.

A nafta é uma das mais importantes matérias-primas no Brasil sendo que parte é fornecida pela Petrobras e o restante é importado para suprir a necessidade do mercado interno. Porém, com o aumento da carga processada de petróleo, devido ao aumento da produção de petróleo mais pesados no Brasil e no mundo, a oferta de nafta e sua qualidade tem sido um fator crítico, propiciando uma elevação no valor agregado final da nafta, assim como dos preços dos produtos provenientes desta matéria-prima. Através do Comperj a quantidade de nafta importada diminuirá, pois a sua oferta dentro do país irá crescer, a fim de atender a balança comercial.

As inovações tecnológicas nos processos existentes dentro da área de Refino - Petroquímica são conseqüências das grandes alterações no mercado de derivados do petróleo. Isto permite também que fontes alternativas de matéria-prima sejam utilizadas, tais como o gás natural, o gás de refinaria e etanol. Investimentos em processos tanto nas centrais petroquímicas como em refinarias existentes representam outras fontes de suprimento para o mercado petroquímico futuro.

Porém, mesmo com estes investimentos, a quantidade produzida por estas fontes alternativas ainda não é o suficiente para atender toda a demanda para os próximos anos. Alguns projetos que utilizam o etano do gás natural e o propeno das correntes de refinaria estão sendo implantados com previsão de aumento no consumo, além da utilização do etanol como matéria-prima essencial para obtenção de outros derivados.

Uma outra rota alternativa no refino é a produção de propeno gerado pelo craqueamento catalítico fluido e já existem unidades que apresentam grande flexibilidade operacional, conseguindo ajustar a produção de acordo com as necessidades do mercado e suas oscilações.

Além desta existe a tecnologia de FCC muito usada nos dias de hoje para produção de petroquímicos básicos, contudo nem sempre foi desta forma. No início, esta tecnologia foi planejada para produção de gasolina e gás liquefeito do petróleo (GLP), os quais sofriam

posteriormente outras transformações até gerar frações mais leves tais como gasóleo e resíduo.

Utilizando este tipo de processo foram obtidas frações de maior valor agregado através de mudanças nas variáveis de processo, provenientes de alterações no projeto conceitual e básico. Além de alterações no direcionamento do perfil de rendimentos das unidades e maior flexibilidade operacional em relação a outros processos na busca de maior lucratividade.

O complexo Petroquímico do Rio de Janeiro utilizará a tecnologia de FCC Petroquímico onde a principal inovação é a utilização de catalisadores mais eficientes para processamento de petróleo pesado. Esta tecnologia será utilizada pela primeira vez no Brasil para esta finalidade e já existem patentes nacionais deste processo. Outra vantagem desta tecnologia é a viabilidade econômica, pois proporciona aumento de valor agregado, devido à formação produtos valorizados no mercado externo e interno.

O desenvolvimento de novas tecnologias para produção de petroquímicos básicos, assim como de outros derivados contribuem bastante para a introdução de complexos como o Comperj. Além do FCC Petroquímico, outros processos como Destilação Atmosférica onde o principal produto obtido é a nafta petroquímica e a Destilação à Vácuo também ocorrerão de forma integrada no Comperj. A análise mútua destes processos também será abordada nesta dissertação.

Outros tipo de processos para produção de petroquímicos também são conhecidos, como por exemplo, o DCC (Deep Catalytic Cracking) e o Catalytic Pyrolysis Process (CPP) desenvolvidos pela chinesa Sinopec e licenciados através da Stone & Webster.(Petro & Química, 2006).

A sinergia entre processos críticos que ocorrerão no Comperj permitirá que esta integração seja feita da melhor forma possível, produzindo de modo a atender toda demanda nacional de petroquímicos suprindo o crescente mercado de petroquímicos.

O Brasil aposta muito na Petroquímica para os próximos anos e o plano estratégico da Petrobras até 2020 neste segmento tem como maior objetivo a maximização das correntes nas refinarias, a fim de aumentar consideravelmente a produção dos produtos de primeira e

segunda geração. Está previsto também uma maior integração da cadeia produtiva petroquímica e grande investimento interno na tecnologia de craqueamento catalítico e aceleração do aumento das capacidades existentes. As matérias-primas alternativas como etanol e glicerina também terão seu espaço no setor petroquímico. Todos estes fatos mostram como investimentos em tecnologias viáveis economicamente e ecologicamente são importantes para o desenvolvimento da economia de um país e da sociedade como um todo.

De uma forma geral, as tecnologias na área de Petróleo e Gás estão voltadas cada vez mais para questão ambiental, principalmente nos segmentos de Refino e Petroquímica. E pensar no desenvolvimento de tecnologias para processar cada vez mais carga do petróleo nacional sem impactar o meio ambiente, assim como para produzir petróleo controlando a emissão de poluentes e melhorando as plantas de processo torna - se um grande desafio para as empresas desta área, assim como de outras áreas.

1.2 - Motivação

As áreas de Refino e Petroquímica sempre tiveram forte espaço na economia do país, mas ao analisar o desempenho destas áreas nos últimos anos comprovou-se ainda mais este fato. Isto porque tem - se utilizado cada vez mais produtos poliméricos nos lares, trabalhos, utensílios de lazer, esportes, entre muitos outros objetos plásticos que nos cercam cada vez mais. Seja pela leveza, ou *design*, as resinas plásticas já estão dominando todo o mercado que só tende a crescer.

Com isso, toda a cadeia produtiva tem sofrido o impacto deste aumento da demanda ao longo destes anos, havendo um crescimento na produção de petroquímicos básicos. Em conseqüência, melhorias nos processos e aumento da capacidade para melhorar o processamento da matéria-prima que dá origem às matérias - primas petroquímicas começaram a surgir.

Com o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj) o Brasil conseguirá processar o petróleo pesado nacional integrando o Refino com a Petroquímica, utilizando a tecnologia para produção de produtos petroquímicos: FCC petroquímico, nunca antes utilizada para este tipo de petróleo. Isto pode ser comprovado através do acervo nas bases de

dados de patentes e artigos científicos publicados para esta finalidade nos últimos anos no Brasil e no exterior.

1.3 - Objetivos

1.3.1 – Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo geral analisar os principais processos críticos que ocorrerão em uma refinaria petroquímica para produção de insumos petroquímicos e sua evolução tecnológica.

1.3.2 – Objetivos Específicos

1º) Conhecer a evolução tecnológica dos principais processos críticos, tais como Destilação Atmosférica, Destilação à Vácuo e FCC Petroquímico para produção de insumos petroquímicos no Comperj.

2º) Analisar os principais *players* e sua evolução dentro da área de refino e petroquímica utilizando bases científicas, tais como Delphion, USTO, Espacenet, SciFinder Scholar, entre outras.

1.4 – Estrutura da dissertação

Esta dissertação está estruturada em 8 capítulos. O capítulo 1 descreve a introdução, motivação e os principais objetivos.

O capítulo 2 aborda o desenvolvimento da área de Petróleo e Gás dentro do mercado nacional e as perspectivas da indústria de refino e da indústria petroquímica para os próximos anos no que se refere aos derivados do petróleo e aos produtos petroquímicos básicos e as Centrais Petroquímicas.

O capítulo 3 se refere ao estudo de mercado dos principais produtos petroquímicos básicos e resinas termoplásticas em relação à oferta e a demanda destes produtos, incluindo a

nafta petroquímica principal matéria-prima para a produção destas olefinas. Além disso, serão destacados os principais players dos produtos de segunda geração, além de projeções deste mercado. Este capítulo também irá descrever a evolução do mercado destes produtos petroquímicos básicos e as perspectivas do mercado interno e externo da indústria petroquímica em toda cadeia petroquímica, identificando as principais mudanças entre o cenário passado, atual e futuro.

O capítulo 4 descreve o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro e sua importância dentro do contexto de integração Refino-Petroquímica. Destacando - se as principais vantagens de uma integração refino - petroquímica e quais os impactos dentro da economia nacional. Adicionalmente, este capítulo irá descrever todos os desafios e possíveis impactos para a implantação desta refinaria petroquímica no Brasil e sua futura interface e influência no mercado dos derivados de petróleo de uma forma geral, desde os produtos de primeira geração até os produtos finais que chegam aos consumidores.

O capítulo 5 aborda os principais processos críticos que ocorrerão no COMPERJ, tais como a Destilação atmosférica, Destilação à vácuo, FCC Petroquímico e *Steam Cracker*, este último também muito essencial para que esta integração aconteça, além do desenvolvimento tecnológico destes processos críticos que ocorrerão no COMPERJ, principalmente do FCC Petroquímico comprovando o grande potencial do país em processar petróleo com grau API cada vez mais baixo. Diversas patentes e artigos são citados e análises são feitas com a finalidade de demonstrar toda a evolução tecnológica no Brasil e no mundo no que se referem a estudos de variáveis de processo, catalisadores, condições de operação, entre outros. As bases de dados de patentes selecionadas para estas pesquisas foram o *Delphion*, USPTO, INPI, *Espacenet* e *Scifender Scholar* e o capítulo 6 mostra todas as considerações finais do trabalho.

CAPÍTULO II

ANÁLISE MACRO DO DESENVOLVIMENTO DA ÁREA DE PETRÓLEO E GÁS NO MERCADO NACIONAL E SUA EVOLUÇÃO ATÉ 2020

Este capítulo tem como objetivo descrever a evolução da área de Petróleo e Gás dentro do Brasil, em especial as indústrias de refino e petroquímica.

2.1 - Evolução do Cenário da Área de Petróleo e Gás no Brasil

Com intuito de melhor entendimento do desenvolvimento do país no ramo de Petróleo e Gás desde a Exploração e Produção de óleo e gás, denominado unidades de negócio *Offshore* até as áreas referentes ao refino e a petroquímica deve-se levar em consideração alguns pontos relevantes, a fim visualizar toda a evolução desta grande área ao longo dos anos.

Um ponto marcante na evolução do país dentro da área de Petróleo e Gás foi a descoberta da Bacia de Campos a qual se estende cuja área é de 100 mil quilômetros quadrados, de Vitória (ES) a Arraial do Cabo (RJ) (PETROBRAS, 2007).

A sua participação na história da exploração de óleo no Brasil e posteriormente de gás iniciou-se em 1974, quando se deu à descoberta de petróleo na plataforma continental localizada dentro de seus limites (LOBO, 2009). A partir daí, esta região tem sido ao longo dos anos alvo de intensas pesquisas com o intuito principal de exploração de petróleo e gás natural.

A principal responsável pela exploração de óleo na Bacia de Campos, a Petrobras, realizou sua primeira extração na região em 1977 e atualmente esta Bacia contém cerca de 40 unidades de produção de petróleo, operando em torno de 500 poços abertos e/ou fechados, com uma produção média diária em torno de um milhão de barris (LOBO, 2009).

O Brasil possui reservas das quais a grande maioria se encontra em profundidades superiores a 400 metros (SICENTIFIC AMERICAN, 2003).

Essas unidades se dividem basicamente em três tipos de sistemas definitivos de produção: as plataformas fixas, as semi-submersíveis e as Unidades Flutuantes de Produção, Armazenamento e Escoamento (FPSO) (NETO, 2006).

Existe também a chamada “Bacia Petrolífea de Campos” constituída de um conjunto de dezenas plataformas de produção de petróleo e gás no alto-mar, a leste da cidade litorânea de Macaé, RJ, interligada por debaixo d` água e despachando uma parte da sua produção por oleodutos e gasodutos até a Refinaria de Duque de Caxias. A outra parte do óleo cru produzido é despachado diretamente nos navios-tanques em alto-mar, através de monobóias, sendo desembarcado depois na Bahia de Angra, Rj, ou no canal de São Sebastião, SP e eventualmente em outros terminais no país

Nas décadas de 80 e 90 do século passado, antes de ocorrer o crescimento de demanda na Índia e na China, as refinarias existentes ficaram com uma sobra de capacidade, e desta forma, nesse período, os investimentos foram muito raros. Além disso, naquele momento algumas refinarias tiveram que ficar obsoletas.

Nos anos 80, a Petrobras passa a explorar em águas cada vez mais profundas, e descobre os campos gigantes de Albacora (1984) e Marlim (1985) (BOSCO, 2008). Levando a empresa a atingir todas as metas previstas e superação de grandes desafios estabelecidos pela empresa.

A fim de alcançar desafios em águas mais profundas, a Petrobras adquiriu tecnologia disponível no exterior e desta forma foi implantada a primeira fase de produção da Bacia de Campos que fez com que o Brasil aumentasse consideravelmente a produção de petróleo (PETROBRAS, 2004).

Em relação à área de refino, durante a década de 80, o país lançou o programa denominado “Fundo de Barril” com o propósito de permitir que as refinarias processassem o petróleo nacional. Com objetivo de transformar os excedentes de óleo combustível em

derivados de maior valor agregado, tais como gasolina, diesel e gás liquefeito de petróleo (RAMOS, 2006).

Naquela época, as refinarias foram concebidas com tecnologia americana e japonesa e que não foram dimensionadas para processar petróleo pesado e o petróleo leve era importado pelo Brasil. Á medida que foram descobrindo novas jazidas houve a necessidade de processar o petróleo nacional fazendo com que as refinarias sofressem modificações nas suas unidades.

Outro ponto relevante a ser considerado nesta década foi o início da preocupação das empresas de petróleo e gás com o meio ambiente onde grandes quantidades de seus recursos eram voltadas ao treinamento de educação ambiental, assim como ao desenvolvimento de tecnologias específicas de proteção ao meio ambiente.

Já na década de 90 o mercado do petróleo começou em crise, mas que não demorou muito e durante o meado desta década, o país teve um período estável, com crescimento na economia mundial, mas logo depois houve queda nos investimentos em exploração e na área de petróleo de uma forma geral.

Dentro ainda da década de 90 os investimentos em refino foram parcialmente retomados e direcionados para a conversão e tratamento de derivados. Houve ainda mudanças no perfil de produção, que acompanhou as tendências mundiais com incremento da participação de derivados leves e médios (GLP, gasolina e óleo diesel) para atendimento ao novo perfil de demanda, aumento da capacidade das refinarias e melhoria na qualidade dos derivados para atender às exigências ambientais (MOREIRA, 2007).

Com o início do Programa de Aceleração do Crescimento (PAC) em Janeiro de 2007, a economia voltou a ficar aquecida sendo a área de Petróleo e Gás afetada positivamente. Com o aumento dos investimentos, novos projetos foram implantados dentro de todo território nacional. Houve a retomada dos grandes projetos de engenharia para empreendimentos na área da indústria do petróleo e petroquímica de uma maneira geral. Em época de recorde de preço do barril de petróleo no mercado internacional, a Petrobras deflagrou a implantação de mega projetos de modernização e ampliação das refinarias, um investimento de R$ 22,6 bilhões até 2010 (MANA, 2008).

Ao longo desses anos foram feitos diversos investimentos na área de Exploração e Produção sendo um fator relevante para descobertas de novos poços de petróleo, o mais recente é o petróleo leve da camada do pré-sal na Bacia de Santos em 2008.

Devido ao grande investimento na área de Petróleo e Gás, a previsão é que ao longo dos anos até 2020 a produção de óleo, gás natural, condensados e Líquido de Gás Natural (LGN) aumentem consideravelmente, como pode ser observado na figura 2.1

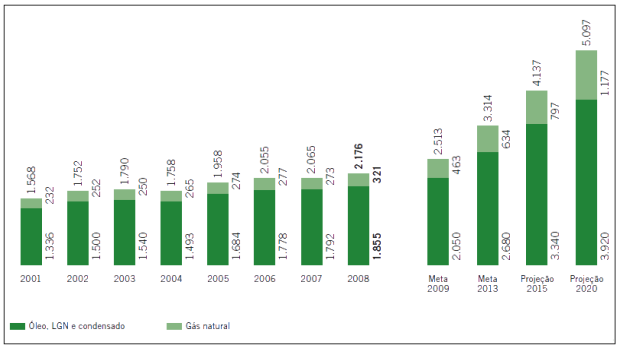

Figura 2.1: Evolução da Produção de Óleo, LGN, Condensado e Gás Natural no Brasil (MIL BOED)

Fonte: PETROBRAS, 2009

O aumento da produção também está previsto para ocorrer fora do Brasil como pode ser observado na figura 2.2.

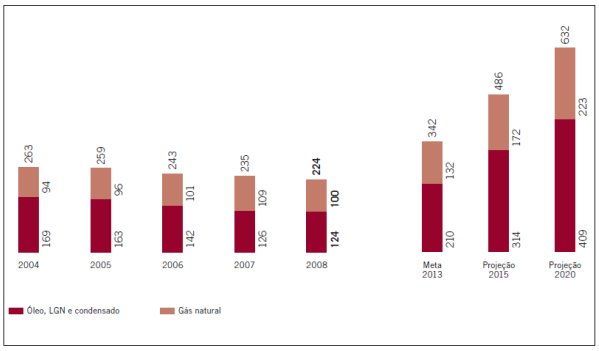

Figura 2.2: Produção Internacional de Óleo, LGN, Condensados e Gàs Natural (MIL BOED)

Fonte: PETROBRAS, 2009

Das reservas existentes hoje no país, a Bacia de Campos é a que possui a maior fatia em relação às reservas totais de petróleo e gás natural do Brasil, sendo a principal área de

produção e extração de petróleo até o momento. Porém, este fato tende a ser mudado, quando as plataformas da UN - Rio estiverem a todo vapor e quando a produção da Bacia de Santos, bloco do Pré – Sal, começar a ser significativa.

A camada do pré-sal é uma camada de reservatórios que abrange o litoral do Espírito Santo a Santa Catarina, cujo comprimento é de aproximadamente 800 quilômetros de extensão por até 200 quilômetros de largura em lâmina d`água que varia entre 1,5 mil e 3 mil metros e soterramento entre 3 mil e 4 mil metros (FUZÉR, 2008).

Esta camada é um dos maiores blocos de petróleo encontrados até o momento e estima-se que o Brasil possa dar um grande salto no ranking dos países com as maiores reservas de óleo e gás no mundo. Em termos de incremento das reservas, este fato representaria um aumento considerável na economia do país. (DAMÉ, 2008).

A tabela 2.1 mostra a evolução na área de Exploração e Produção ao longo dos anos, desde a perfuração em águas rasas (Enchova) em 1997 até chegar às camadas mais profundas do Pré-Sal (Bacia de Santos) em 2007. Observa-se que cada vez mais se consegue perfurar em profundidades cada vez maiores, mostrando o grande potencial do país no desenvolvimento de tecnologias *Offshore.*

Tabela 2.1: Evolução das Descobertas de Petróleo Nacional

Ano	Profundidade (m)	Campo
1997	124	Enchova
1983	293	Piraúna
1998	492	Marimbá
1992	781	Marlim
1994	1.027	Marlim
1999	1.853	Roncador
2003	1.886	Roncador
2006	2.140	B. de Santos
2007	7.000	B. de Santos

Fonte: Elaboração própria

O Brasil, após a descoberta do pré-sal tem investido maciçamente no segmento de Exploração e Produção, principalmente na Bacia de Santos, pois sua prioridade no momento é atingir a sua meta de produção. Dos novos projetos no Segmento E&P, cerca de US$ 28 bilhões relacionam-se com o desenvolvimento do Pré-Sal (PETROBRAS, 2009). Após a

descoberta deste campo a prioridade da Petrobras para os próximos anos será a Exploração e Produção, conforme pode ser observado na figura 2.4.

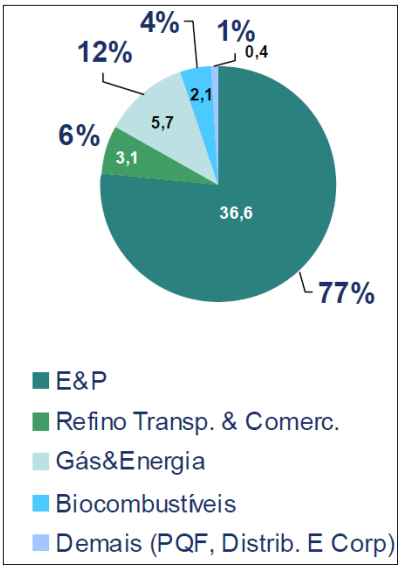

Figura 2.4: Investimentos da Petrobras para os próximos anos

Fonte: PETROBRAS, 2009

Mesmo com a descoberta de novos poços contendo óleo leve como citado anteriormente, a maior parte do óleo nacional apresenta baixo grau API[1]. O petróleo do tipo mais leve, com grau API superior a 30 ^{o} custa menos para ser refinado, pois produz os chamados derivados claros (gasolina, GLP, queronese e diesel) em maior quantidade em etapas preliminares de refino. Por esta razão é muito mais valorizado no mercado internacional. Cada campo de petróleo produz um óleo diferente dos demais e as referências mundiais para preços de petróleo são os óleos tipo WTI-West *Texas Intermediate* produzido nos Estados Unidos que representam grau API entre 38° e 40° e o teor de enxofre de 0,34% (BRAGA et al, 2005).

Desta forma, o petróleo nacional pode ser considerado ainda pesado e a tendência é que o API médio da produção nacional diminua ao longo do tempo, tornando-se cada vez mais pesados, conforme figura 2.5.

[1] O grau API – *American Petroleum Institute* é uma escala utilizada para medir a densidade relativa de líquidos. A escala API varia inversamente com a densidade relativa do líquido, portanto, quanto maior a densidade relativa do petróleo, menor o grau API.

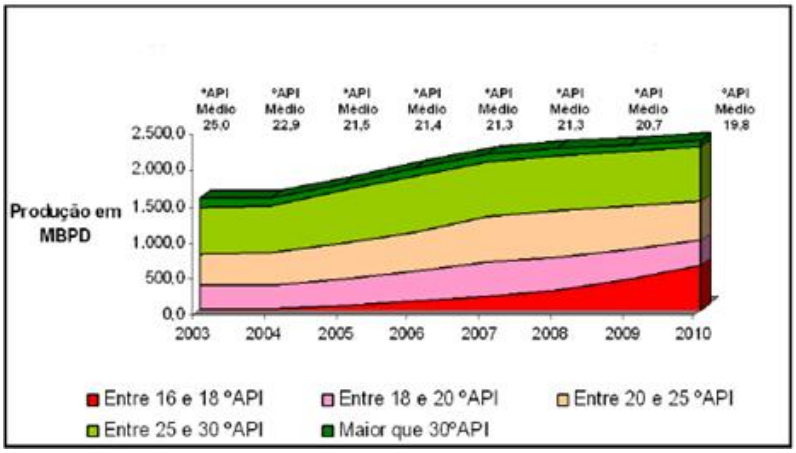

Figura 2.5: Evolução do °API Médio da Produção Nacional

Fonte: BRIA, 2004

O Brasil ainda extrairá muito petróleo considerado pesado, pois a previsão é que só daqui a cinco anos o país começará a produção de petróleo leve na camada de sal da Bacia de Santos, mesmo assim utilizando misturas de óleo leve com óleo pesado.

Com objetivo de buscar sempre a auto - suficência, o país tem investido cada vez mais no desenvolvimento de novas tecnologias dentro dos segmentos *downstream* e *upstream*, além do melhoramento nas tecnologias de processo para aproveitamento de todo petróleo produzido dentro do território nacional.

Até 2020, o Brasil pretende ser um dos países com a maior integração de energia do mundo com crescimento em diversos segmentos e dimensões, tais como biocombustível (etanol e biodiesel) e gás para as termoelétricas.

Para os próximos anos existe uma enorme capacidade de investimento da Petrobras, assim como de diversas empresas do ramo de petróleo e gás. Ao mesmo tempo em 2020 o ambiente de negócio será mais demandante e complicado e as pressões climáticas e ambientais como a liberação de enxofre se tornarão mais críticas (AZEVEDO, 2007).

Outras empresas brasileiras, como a Odebrecht Óleo e Gás também tem se aperfeiçoado na Exploração e Produção, a qual descobriu recentemente petróleo num campo em Angola. Por causa destas descobertas e de outras que irão surgir, o Brasil está entre os

grandes produtores de petróleo da América Latina. A evolução das descobertas de poços de petróleo tem mostrado o imenso potencial do país no ramo de petróleo e gás e derivados.

Com a abertura do mercado, novas empresas internacionais foram atraídas para o mercado nacional e hoje cerca de 59 novas empresas de óleo estão ativa no segmento de exploração e pesquisa, das quais 32 são empresas domésticas e 27 são companhias estrangeiras (VIGLIANO, 2007).

2.2 – A Indústria do Refino e sua Evolução

A indústria de refino, como a indústria petroquímica que será mostrada adiante são considerados setores estratégicos dentro da economia brasileira. O Brasil importa e exporta derivados do petróleo, ao mesmo tempo em que importa e exporta óleo cru. Isto ocorre em função do perfil de consumo e derivados do mercado brasileiro, da limitada capacidade de processamento de diferentes tipos de petróleo pelas refinarias nacionais e da qualidade do petróleo no país.

As diferentes refinarias foram inicialmente projetadas e construídas para refinar o petróleo importado do Oriente Médio que em geral caracteriza-se por ser um petróleo leve, considerado de alta qualidade enquanto no Brasil o óleo é pesado considerado de menor qualidade (SANTOS et al, 2006). A maior parte das refinarias brasileiras foi projetada na década de 1970, quando nem se pensava em auto-suficiência (CTC, 2009).

Em função do perfil de refino das instalações brasileiras e das características do óleo nacional, embora a Petrobras já tenha produzido grande volume de barris por dia para o consumo diário de derivados foi necessário ainda importar mais petróleo leve para ser misturado ao petróleo nacional e facilitar o refino.

Mas hoje, quando os volumes de produção ultrapassaram a demanda, não faz sentido o país exportar óleo cru e importar derivados, ou até mesmo petróleo leve já que a oferta aumentou muito e o desenvolvimento tecnológico para processar o petróleo nacional está estabelecido. A Petrobras planeja refinar o máximo de volume possível de óleo pesado (PETROBRAS, 2007).

O segmento *downstream* (refino, transporte e comercialização) tem crescido bastante e o Brasil pretende expandir a sua atuação até 2020 de forma integrada com a Petroquímica, Comercialização e Logística. E para atingir este objetivo é necessário aumentar a capacidade de refino, processando o máximo de petróleo nacional produzido, além de expandir a capacidade de processamento dentro e fora do país, buscando sempre o equilíbrio com o crescimento da produção de óleo. Além disso, o país também precisa adequar o parque existente e as expansões de refino no país e exterior para atender aos padrões e tendências de qualidade de produtos dos mercados-alvo (AZEVEDO, 2007).

A figura 2.6 indica que até 2015, o Brasil pretende aumentar a carga de petróleo nacional a ser processada. Desta forma, a tendência é que o processamento de petróleo nacional também aumentará até 2015, passando de 1.444 mil bpd em 2008 para 2.445 mil bpd em 2015, a fim de atender toda demanda nacional e internacional.

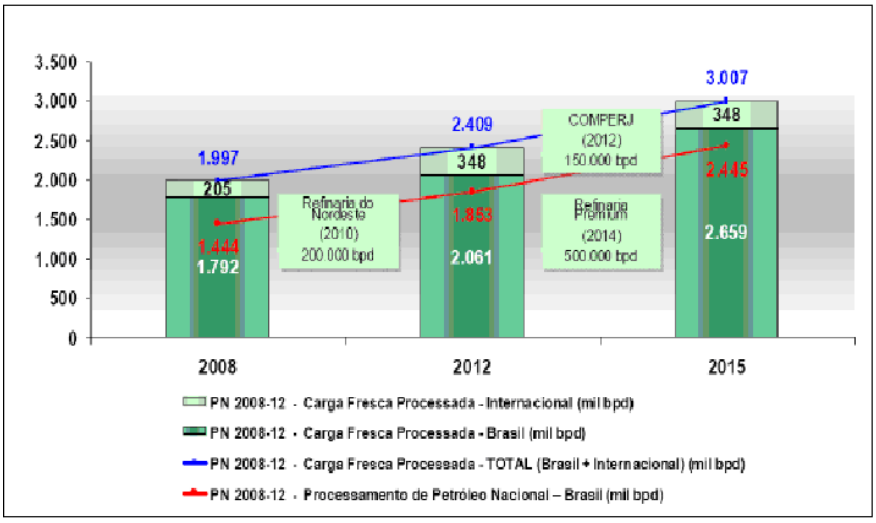

Figura 2.6: Evolução do processamento do petróleo no Brasil e exterior (mil bpd)

Fonte: AZEVEDO, 2007

Nos últimos anos, as refinarias aumentaram muito o volume de petróleo pesado processado e o mercado da nafta, por exemplo, tem apresentado uma demanda crescente, a diferentes taxas, e atualmente, a produção doméstica desse derivado não é capaz de suprir toda a necessidade do mercado, gerando uma balança deficitária desse produto.

A preocupação em termos de qualidade dos derivados do petróleo em relação à emissão de enxofre aumentará muito nos próximos anos. A energia do petróleo continuará forte, porém as energias consideradas limpas e renováveis, tais como biocombustíveis também serão de grande relevância.

A modernização das refinarias que envolvem melhorias no processo, tais como mudanças de catalisadores, pureza das matérias-primas, controle, lógica do processo serão totalmente voltadas para a questão ambiental, na qual o principal objetivo é a eliminação/diminuição de poluentes nos processos das refinarias.

A figura 2.7 mostra todo o histórico do refino no Brasil, desde o programa "Fundo de Barril", já citado anteriormente e a tendência para os próximos anos, com um refino mais ecológico, preocupado com a eliminação de poluentes e com produtos finais obtidos a partir de tecnologias limpas.

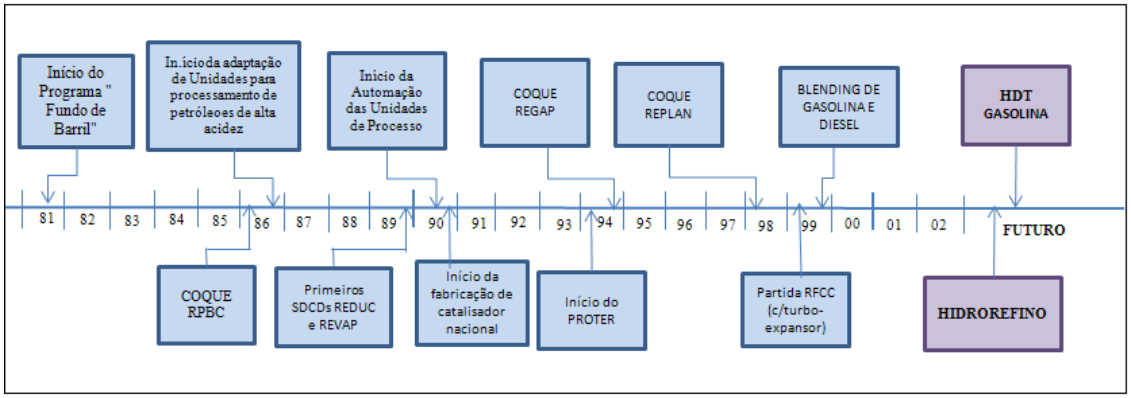

Figura 2.7: Histórico do Refino no Brasil

Fonte: Adaptado de Gomes, 2007

Para os próximos anos haverá um aumento da capacidade de processamento das refinarias, este fato já pode ser observado nos dias de hoje através dos diversos projetos de ampliação de refinarias, tais como ampliações em unidades de coque, hidrotatamento, entre outras unidades, a fim de aumentar a capacidade instalada destas refinarias para suprir toda demanda futura.

Além disso, também está previsto um aumento da distribuição de derivados no Brasil e no exterior e o aumento do Brasil em outros mercados antes não conquistados. A capacidade

exploratória importará mais do que o custo das reservas existentes. Em relação ao refino, a quantidade de diesel e de destilados leves aumentará significativamente (AZEVEDO, 2007).

A maior parte dos projetos e investimentos nas diversas áreas são feitos dentro do Brasil, somente cerca de 13 % são investidos fora do Brasil, sendo a maior parte na área de Refino, cerca de 29% (AZEVEDO, 2007).

Diante do crescimento da demanda mundial e da restrição de oferta de petróleo leves, o aumento da complexidade no refino, sobretudo através da implantação de unidades de conversão de resíduos e de hidrotratamento/hidrocraqueamento (GOMES, 2008). Desta forma, a conversão de cargas mais pesadas e consequentemente mais baratas podem ser transformadas em produtos de excelentes qualidades, aumentando a rentabilidade das refinarias consideradas mais complexas.

Os investimentos no parque de refino brasileiro têm como objetivo agregar valor ao petróleo pesado doméstico e produzir derivados, como diesel e gasolina nos padrões internacionais. Além disso, os investimentos estarão focados na qualidade dos combustíveis, na conversão e expansão da capacidade. Outro ponto importante a ser considerado será a sinergia entre os processos e a integração refino - petroquímica que será abordada no capítulo 4.

Ao analisar os investimetos no segmento de Abastecimento, obervou-se que os investimentos na área de Refino serão bem maiores do que nas outras áreas , em torno de 73%, como pode ser observado na figura 2.8

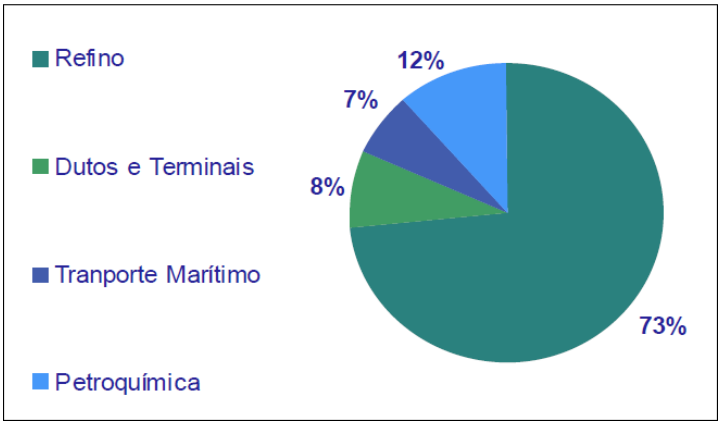

Figura 2.8: Investimentos na área de Abastecimento

Fonte: PETROBRAS, 2009

No plano atual de negócios da Petrobras o país tem reservado em torno de US$ 14 bilhões para investimento na área de refino que engloba ampliação, conversão, manutenção e melhoria da qualidade dos derivados do petróleo na sua totalidade. Ao fim desta modernização, a companhia almeja atingir a capacidade de processamento de aproximadamente 2,1 milhões de barris dentro do Brasil e no exterior. Este fato significará um aumento médio de 3,1 % ao ano em relação à atual capacidade (AZEVEDO, 2007).

O ponto fundamental é que esta melhoria será quantitativa ao se aproveitar ao máximo o petróleo extraído dentro do país para produzir derivados que serão consumidos mais internamente, diminuindo a exportação de certos derivados, como por exemplo, a nafta petroquímica que atualmente exporta-se cerca de 30 %. Também será qualitativa, pois cada vez mais os produtos finais atenderão às exigências ambientais em relação aos teores de compostos prejudiciais ao meio ambiente e à sociedade, como por exemplo, os compostos que contenham enxofre.

O desenvolvimento econômico será notório à medida que a matéria-prima será mais barata e os produtos finais, no caso produtos de primeira e de segunda geração apresentarão maior valor agregado no mercado externo, podendo ser vendidos com um preço mais elevado.

Logo, para se obter produtos cada vez mais rentáveis do ponto de vista econômico e ecológico é necessário realizar diversas etapas de processamento que são constituídas da separação, conversão e tratamento das frações. As especificidades de cada tipo de petróleo e as técnicas empregadas para o seu processamento fazem com que os perfis dos derivados sejam diferentes.

As diversas unidades de processamento combinadas com as características dos vários petróleos processados dentro da refinaria e a necessidade de suprir-se de derivados em quantidade e qualidade de uma determinada região fazem com que o processo como todo seja mais viável economicamente dentro de um esquema de refino.

As refinarias podem ser utilizadas basicamente para produção de lubrificantes básicos e parafinas e para produção de combustíveis e matérias - primas petroquímicas, já que a demanda por combustíveis e matérias primas petroquímicas é muito maior do que a de outros produtos.

O custo de uma refinaria aumenta à medida que cresce a sua complexidade, em contrapartida ela processa uma matéria-prima mais barata que as outras. Uma refinaria que só tem destilação apresenta uma margem menor em relação às mais complexas. Desta forma, uma refinaria que apresenta unidades de destilação, craqueamento e coque, por exemplo, apresenta um custo maior, porém a margem de lucro é muito maior porque compra petróleo de menor valor de mercado e transforma os derivados em produtos de maior valor agregado, reaproveitando os subprodutos.

O país tem investido na conversão de suas refinarias para retirar o máximo de derivados leves e médios do pesado petróleo nacional, adaptando o mix de produção à demanda do mercado. Pequenos Revamps nas unidades de destilação e as novas unidades de reforma e Coqueamento permitirão aumentar a parcela de petróleo nacional no volume processado da carga.

Também está avaliando oportunidades de novas refinarias em outros lugares como Estados Unidos, Europa, Ásia e até mesmo na América latina. Atualmente o Brasil fornece petróleo para Europa e Ásia e o objetivo é refinar e vender nesses continentes, onde já se exporta óleo cru, avaliando sempre as oportunidades de negócio.

O Plano Nacional de Energia 2030, elaborado pela empresa de Pesquisa Energática, indica que o páis precisará construir pelo o menos mais sete grandes refinarias até 2030. (Petro e Química, 2008)

Existem estudos que envolvem outras rotas como a avaliação da instalação de uma unidade de hidrocraqueamento para produção de lubrificantes na Reduc e outra na Repar. Além de avaliar as tecnologias de outros países, como a tecnologia *Slurry* da Itália que a Eni pesquisa em escala piloto, além de buscar parceria na Europa, Ásia, ou EUA, onde já possui 50% da Refinaria de Pasadena, a fim de capturar ganhos de escala e agregar valor com os derivados. Esta última refinaria receberá investimento e US$ 370 milhões em conversão (SOUZA, 2007)

Mesmo com tanto investimento o país ainda terá um excedente de petróleo bruto e para conseguir eliminar este excedente o país poderá ampliar a sua capacidade de refino ou

vender o petróleo no mercado internacional. Como a segunda alternativa não tem muito valor agregado, o país deverá construir, ou adquirir novas refinarias, ou ampliar as refinarias existentes, pois os novos Revamps em unidades antigas não são mais viáveis, já que ficaram com uma sobre - capacidade em relação à sua capacidade de refino.

Este fato não tem afetado somente as refinarias do Brasil, mas de outros paises também, como os Estados Unidos, pois com o aumento na demanda, algumas unidades existentes já se tornaram obsoletas e outras pararam a operação para manutenção com mais freqüência. Com isso, as refinarias americanas tem trabalhado com sua menor capacidade ociosa das últimas décadas. Isso tem levado o refino a se tornar um negócio lucrativo – e com perspectivas de aumento na capacidade mundial.

Uma delas será a Refinaria Abreu e Lima (PE), com capacidade para processar 200 mil barris diários. O investimento orçado em US$ 4,5 bilhões que faz parte de um conjunto de projetos em parceria com outros países, neste caso com a Venezuela (RITTNER, 2009).

Atualmente a capacidade das refinarias brasileiras está dividida entre 11 refinarias e a figura 2.9 mostra como está esta distribuição em relação à capacidade de cada uma delas.

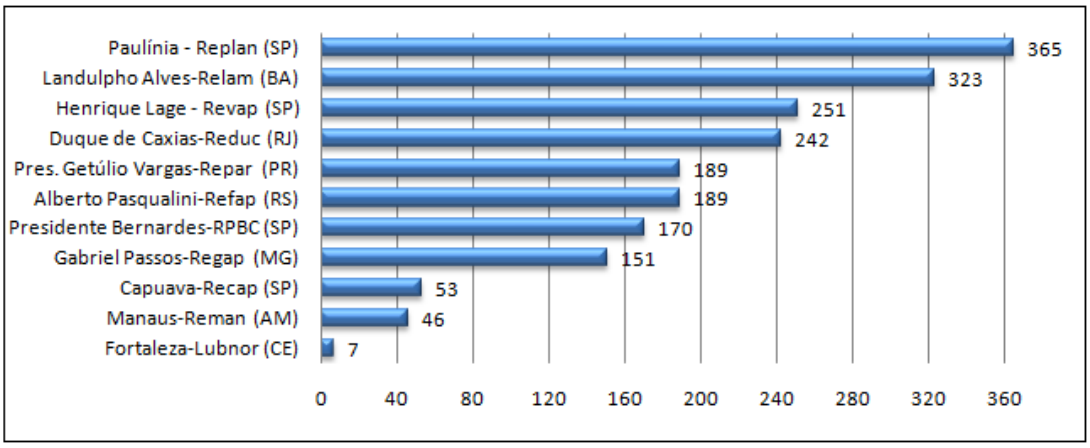

Figura 2.9: Capacidade das Refinarias Brasileiras (em mil barris de petróleo por dia)

Fonte: Adaptado a partir de RITTNER, 2009

A figura 2.10 mostra o parque atual de refino brasileiro e suas respectivas cargas de processamento.

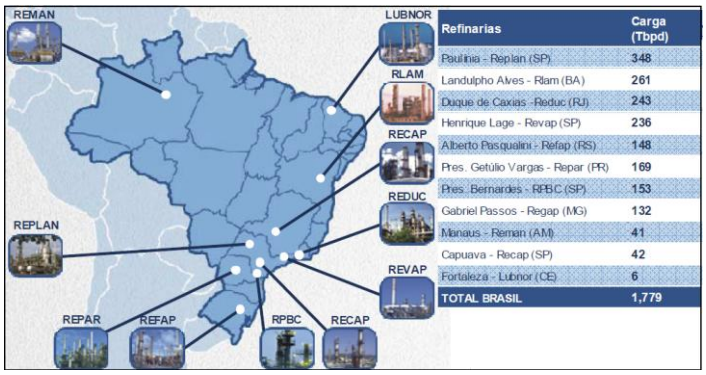

Figura 2.10: Investimento no parque atual de refino

Fonte: Adaptado de PETROBRAS, 2009

A capacidade irá aumentar nos próximos anos, a fim de atender a crescente demanda do mercado. Diversos projetos já estão sendo feitos, alguns já finalizaram e outros começarão nos próximos anos. A tabela 2.2 mostra os principais projetos previstos para as refinarias existentes até 2014, a fim de aumentar as suas capacidades de produção nos próximos anos.

Tabela 2.2: Projetos de Aumento da Capacidade das Refinarias do Brasil até 2014

Refinaria	Unidade	Capacidade Adicionada (m3/d)	Partida
Reduc	Revamp FCC	1.200	2008
	Coqueamento	5.000	2007
	HDT (nafta)	2.000	2008
	HDS (gasolina)	5.000	2009
	HDT (instáveis)	5.000	2011
	HCC	5.000	2013
Regap	HDS (gasolina)	4.000	2009
	HDT (nafta)	3.000	2009
	HDT (diesel)	4.500	2011
Refap	HDS (gasolina)	8.000	2009
	HDT (instáveis)	2.500	2010
Rlam	HDS (gasolina)	8.000	2009
	HDT (nafta)	2.500	2012
	HDT (instáveis)	8.500	2010
	Reforma Catalítica	2.000	2014
Repar	Revamp da U-2000	5.000	2008
	HDT (instáveis)	6.000	2009
	Coqueamento	5.000	2009
	HDT (nafta)	3.000	2009
	HDS (gasolina)	5.000	2009
Revap	Coqueamento	5.000	2009
	HDT (instáveis)	6.000	2009
	HDT (nafta)	3.000	2009
	HDS (gasolina)	7.000	2009
	Reforma Catalítica	1.500	2009
Replan	Revamp da U-2000	5.000	2008
	Coqueamento	5.000	2011
	HDT (instáveis)	10.000	2011
	HDS (gasolina)	8.000	2009
	Reforma Catalítica	2.500	2009
RPBC	HDS (gasolina)	5.000	2008
	Revamp Reforma Catalítica	550	2008
	Coqueamento	2.700	2011
	HDT (nafta)	2.200	2008
Recap	HDS (gasolina)	2.000	2010
	HDS (diesel)	4.000	2010
Lubnor	Ampliação destilação	1.000	2009
Reman	Reforma Catalítica	n.d	2011
	HDT (diesel)	n.d	2011

Fonte: Petro & Química, 2007

Os principais investimentos realizados até o momento foram à adaptação das unidades e a instalação de unidades de conversão profunda (coqueamento retardado) para aumentar a utilização e o rendimento de petróleos pesados e ácidos em produtos de alta qualidade, aprimorada em unidades de hidrotratamento e demais facilidades (GOMES, 2008).

As unidades de Hidrocraqueamento e craqueamento catalítico também constam no Plano Nacional de Energia 2020. Em relação à Refinaria de Duque de Caxias Reduc, além destes projetos também foi liberado a Licença de Instalação para as obras de ampliação de sua unidade de processamento de líquido de gás natural. (REID, 2008)

Contudo, não adiantaria nada estes investimentos se as empresas não tivessem a preocupação com o meio ambiente. Com isso, o principal objetivo de modernização de algumas refinarias do país visa fabricar derivados do petróleo menos agressivos ao meio ambiente e atender grandes demandas do mercado.

Como exemplo, pode-se citar a Refinaria Presidente Getúlio Vargas, onde novas unidades serão construídas, dentre elas: Geração de hidrogênio, HDT de nafta de coque, fracionadora de nafta, reforma catalítica, DEA gasolina, HDS de nafta craqueada, HDT de instáveis e DEA coque (PETRO & QUÍMICA, 2008). Elas contemplam desde a geração de hidrogênio para a retirada de enxofre dos produtos derivados do petróleo até a produção de gasolina com alto teor de octanagem

Desta forma, é necessário que no refino se reduza cada vez mais o teor de substâncias indesejáveis no óleo, como por exemplo, o enxofre nos derivados do petróleo, principalmente a gasolina e o diesel, combustíveis tão utilizados no mercado nacional. Uma das maneiras de diminuir estes resíduos é através da construção de unidades de hidrotratamento que é pré-requisito para atender à legislação ambiental brasileira (índice máximo 50 ppm de enxofre na gasolina e de 500 ppm limite máximo para o diesel) como também a internacional (PETROBRAS, 2008).

Para dar início a esta nova fase de diminuição de resíduos, nos próximos cinco anos a Petrobras colocará em operação 17 novas HDTs, oito delas para limpar a gasolina e nove para o diesel. Em termos de investimentos significa US$ 4,4 bilhões em tratamento, sendo US$ 2,7 bilhões para a gasolina e US$ 1,7 bilhão para o diesel.

Através da redução de enxofre na gasolina, por exemplo, o excedente poderá ser exportado para outros países, tais como os Estados Unidos, principal mercado deste combustível que já chegou a responder por 90 % das exportações da Petrobras, mas que atualmente limita o teor de enxofre a 80 ppm (PETROBRAS, 2008).

Este excedente da gasolina no mercado interno pode ser explicado através do aumento das frotas de veículos movidos a Gás Natural Veicular (GNV) e a biocombustíveis, provocando uma retração na demanda interna do país.

Outra refinaria que também está nos investimentos dos projetos futuros de ampliação do parque de refino do país é a Refinaria Premium, a qual estará voltada para a produção de óleo diesel de altíssima qualidade, a fim de enfatizar a questão ambiental que vai ficar mais forte ainda nos próximos anos. Além disso, esta refinaria estará atendendo todos os padrões exigidos pelos países ricos onde o processamento será feito utilizando um *mix* de petróleo pesado da Bacia de Campos e de petróleo leve a ser extraído da camada do Pré-Sal e sua previsão de operação está prevista para 2014.

A refinaria Premium será construída no Maranhão e o valor estimado é de R$ 20 bilhões e será capaz de processar 600 mil barris de petróleo por dia. O primeiro módulo com 300 mil barris deve ficar pronto em 2013 e o segundo em 2015 (RITTNER, 2009).

A refinaria Abreu e Lima e a refinaria Premium são partes dos planos para reduzir o déficit de consumo de óleo combustível no nordeste e servir o mercado internacional, principalmente à Bacia Atlântica. (VIGLIANO, 2007).

Dentro deste mesmo contexto de desenvolvimento na área de Refino, deve-se citar o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro composto de uma refinaria integrada à Petroquímica, cujo orçamento previsto está em torno de US$ 8,5 milhões e a previsão de operação da primeira unidade (unidade petroquímica básica) será em 2012 (VALENÇA, 2008).

Esta refinaria terá perfil petroquímico e processará o petróleo pesado com objetivo de gerar matérias-primas petroquímicas de primeira e segunda geração e será o foco deste trabalho e será detalhada no capítulo 4.

Através da soma das capacidades das refinarias e do Complexo Petroquímico, o Brasil terá um grande aumento da capacidade de processamento, com um refino mais renovado em termos das tecnologias utilizadas nas diversas refinarias do país.

A rapidez da implantação de refinarias muito mais robustas e de alta tecnologia e os processos viáveis ecologicamente e economicamente tem sido características marcantes nas empresas de petróleo e gás de uma forma geral.

A figura 2.11 mostra a evolução que o setor de refino terá nos próximos anos, devido ao aumento dos investimentos seja aumento da capacidade das refinarias existentes, ou melhorias nas plantas de processo.

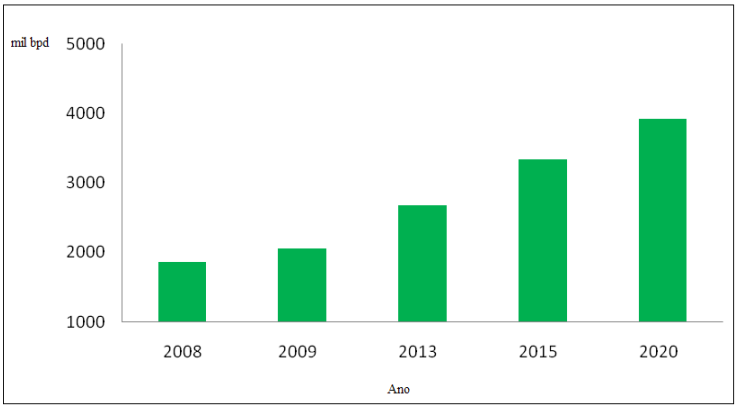

Figura 2.11: Evolução do Refino no Brasil até 2020

Fonte: Adaptado de RITTNER, 2009

Atualmente a PETROBRAS tem uma capacidade total de refino de 2 milhões de barris de petróleo por dia dividida em 11 refinarias e 73% do total de US$ 47,8 bilhões previstos no plano 2009-2013 para o setor de abastecimento serão destinados ao refino (RITTNER, 2009).

A figura 2.12 mostra a previsão de expansão da capacidade de refino no Brasil até 2030 em relação às refinarias destinadas somente à produção de derivados do petróleo e aquelas cujo objetivo principal é a produção de insumos petroquímicos

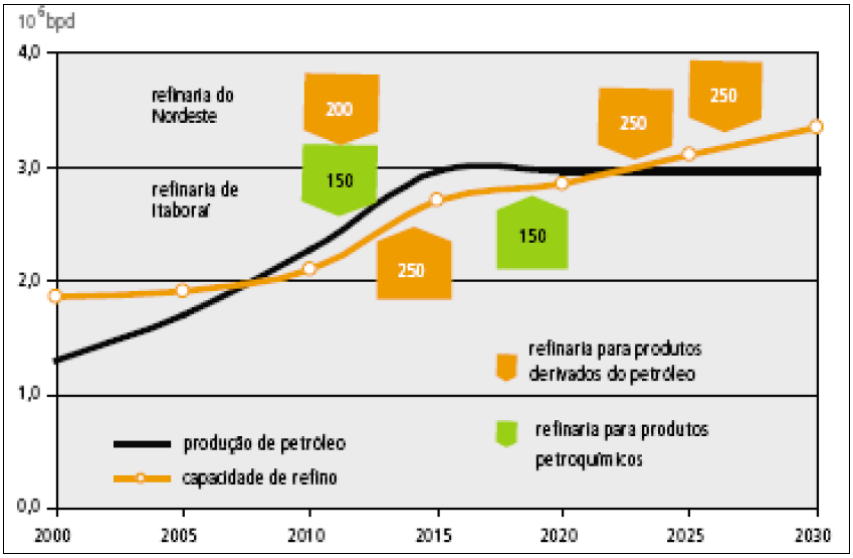

Figura 2.12: Previsão de expansão da capacidade de refino no Brasil

Fonte: GOMES, 2008

Logo, devido à esta evolução no refino, o mercado dos derivados de petróleo no Brasil tenderá a crescer até 2020 numa taxa de 2,9% a.a, como pode ser observado na figura 2.13.

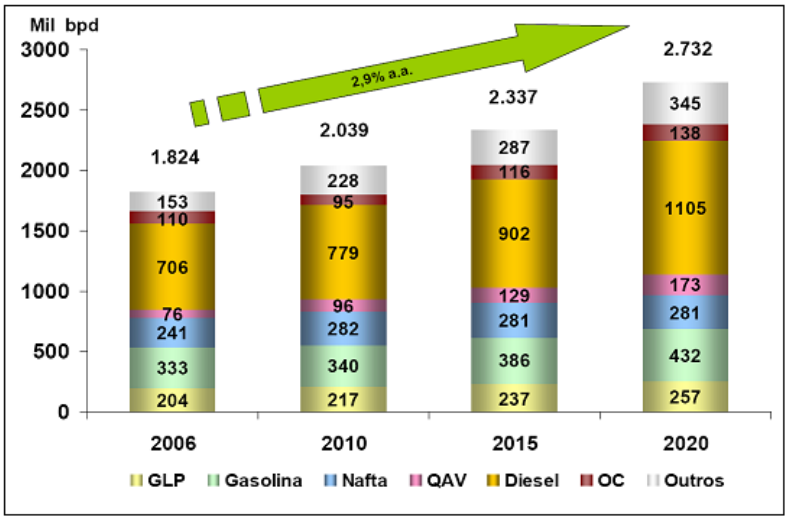

Figura 2.13: Mercado de derivados de petróleo no Brasil até 2020

Fonte: AZEVEDO, 2007

2.2.1 – A Refinaria do futuro e sua integração

Uma biorefinaria é similar em conceito a uma refinaria convencional exceto pelo fato de que as tecnologias utilizadas transformam biomassa renovável ao invés de petróleo. Existem diferentes processos de conversão de biomassa que podem produzir combustíveis, petroquímicos e energia, sendo que alguns são economicamente viáveis e outros não. Estes processos podem ser categorizados de acordo com a rota selecionada.

A realização de estudos sobre integração do refino de petróleo e biomassa também é interessante, devido a fatores como elevação do preço do petróleo e uso de matérias-primas renováveis, que permitam aliar crescimento na produção e desenvolvimento sustentável (SANTOS, 2008).

A figura 2.14 mostra uma proposta pro futuro das refinarias com a integração de processos e de tecnologias para produzir combustíveis, insumos petroquímicos, polímeros e energia com competitividade e sustentabilidade.

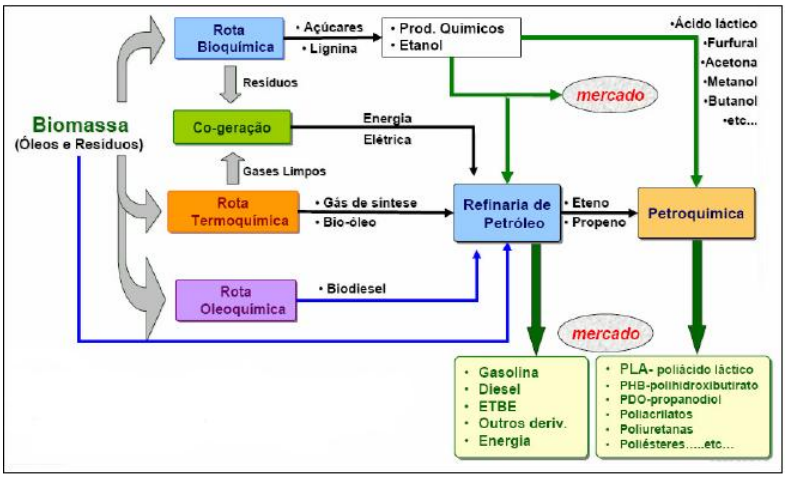

Figura 2.14: Proposta de integração no futuro do refino de petróleo e biomassa

Fonte: PALOMBO, 2008

Neste esquema proposto são empregados três processos principais de bio-refino, que fornecem os seguintes produtos: álcool de lignocelulose, combustíveis e um "booster de cetano". Além disso, podem ser produzidos insumos para produção de petroquímicos. Os processos aqui descritos serão limitados àqueles que seriam mais viáveis, pela maturidade dos

mesmos, para implantação a médio prazo, dentro do grande espectro de opções baseadas nas diversas matérias-primas e nos processos de refino convencional (BAPTISTA, 2008).

2.2.2 – Processos comumente encontrados em uma refinaria e respectiva classificação

São descritos alguns processos comumente usados em uma refinaria, a fim de se obter frações do petróleo com o teor de impurezas cada vez menor, através da melhoria contínua nos processos. Os processos de refino classificam-se da seguinte forma: Processos de Separação, Processos de Conversão, Processos de Tratamento e Processos Auxiliares (GOMES, 2009). Todos estes processos são essenciais para a obtenção de derivados de petróleo de alta qualidade e maior valor agregado.

Dentre estes processos serão dados maior destaque aos processos críticos que ocorrerão no COMPERJ, tais como a Destilação Atmosférica, Destilação à Vácuo e o FCC Petroquímico que serão detalhados no capitulo 5.

I) Processos de Separação:

Os Processos de Separação são processos físicos que tem como objetivo separar o petróleo em diversas frações básicas através de modificações das variáveis temperatura e/ou pressão, ou através da relação de solubilidade do petróleo e suas frações. Este tipo de processo apresenta normalmente altos investimentos e nem sempre com baixo tempo de retorno sobre o capital investido, em alguns casos pode chegar a mais que cinco anos. são exemplificados alguns tipos deste processo:

a) Destilação Atmosférica e à Vácuo:

O processo de Destilação é o primeiro processo do refino e o único que apresenta como carga de alimentação o petróleo. É de extrema importância em qualquer refinaria de petróleo e praticamente todos os processos na refinaria dependem de alguma saída da Destilação, desta forma as Unidades de Destilação, seja Destilação Atmosférica, ou Destilação à Vácuo sempre estarão presentes numa refinaria de petróleo. Estes processos serão mais detalhados no capítulo referente aos processos críticos do COMPERJ, capítulo 5 e será o foco desta dissertação no que se refere à evolução tecnológica destes processos.

b) Desasfaltação a Propano:

Trata-se de um processo relativamente simples, formado por três seções principais: extração, recuperação de extrato e recuperação de rafinado, a fim de obter óleo desasfaltado.

c) Desaromatização a Furfural:

Este processo é bastante semelhante à desasfaltação, contendo seções de extração, recuperação de solvente do extrato e recuperação de solvente rafinado. Em particular, observa-se uma etapa prévia de desaeração, em que se promove a retirada de oxigênio da carga aquecida antes de seu envio às torres extratoras. O produto principal é óleo desaromatizado que é armazenado para processamento posterior e como subproduto tem-se um extrato aromático, na forma de um óleo pesado e viscoso (NETO et al, 2003)

d) Desparafinação e Desoleificação a Solvente:

A Desparafinação tem como objetivo obter o óleo desparafinado através da utilização do solvente metil-isobutil cetona (MIBC) que é submetido à posterior hidroprocessamento e a parafina olesosa que pode ser adicionada ao gasóleo como carga de craqueamento catalítico ou sofre desoleificação para produção de parafinas comerciais. A Desoleificação é um processo idêntico à Desparafinação, porém as condições são mais severas e o produto após o tratamento da fração oleosa com o solvente MIBC e posterior filtração é a parafina mole usada para produção de geléias, vaselina, produtos farmacêuticos, entre outros (NETO et al, 2003).

e) Extração de Aromáticos:

Na unidade de extração ou recuperação de aromáticos (URA) procuram-se extrair compostos aromáticos da carga por meio de solventes. Os aromáticos leves, como benzeno, toluenos e xilenos (BTX´s) presentes na gasolina atmosférica ou na corrente proveniente da unidade de reforma catalítica, possuem um alto valor de mercado na indústria petroquímica e são comercializados a preços duas ou três vezes superiores ao da nafta (NETO et al, 2003).

f) Adsorção de Parafinas Lineares (n-parafinas):

A unidade de adsorção de n-parafinas tem como objetivo a remoção de cadeias parafínicas lineares existentes no corte de querosene obtido na destilação. As parafinas removidas são importantes por constituírem matéria-prima para a indústria petroquímica e na produção de detergentes sintéticos biodegradáveis (NETO et al, 2003).

II) Processos de Conversão:

Os Processos de Conversão são processos que apresentam natureza química e tem como objetivo transformar uma determinada fração através de reações específicas em concomitância da temperatura e pressão sobre os cortes, sendo frequentemente utilizado catalisadores. Estes tipos de processos na maioria das vezes apresentam elevada rentabilidade, devido ao fato de conseguir transformar frações de menor valor comercial, tais como gasóleos, resíduos, entre outros em frações com alto valor comercial, tais como GLP, naftas, querosene e diesel.

O FCC Petroquímico que será utilizado como tecnologia do COMPERJ pioneiro no Brasil, está relacionado a este tipo de processo. são descritos alguns exemplos deste tipo de processo:

a) Craqueamento Térmico:

Este processo é um dos mais antigos e apresenta como objetivo quebrar as moléculas de frações maiores em moléculas de frações menores através de elevada temperatura e pressões visando à formação de gasolina e GLP como produtos principais e gás combustível, óleos leves e residual e coque como subprodutos com rendimento maior em coque e gás combustível. Ele tem sido substituído pelo craqueamento catalítico, já se tornando um processo obsoleto nas refinarias.

b) Viscorredução:

Tem como objetivo reduzir através de ação térmica a viscosidade de um resíduo que será usado como óleo combustível por meio da quebra de suas moléculas mais pesadas,

tornando-se desnecessária a adição de frações intermediárias para acerto da viscosidade. As condições operacionais são brandas em relação às do craqueamento térmico convencional para evitar a formação excessiva de coque, porém esta se tornando um obsoleto em função do alto custo operacional e sua baixa rentabilidade.

c) Coqueamento Retardado:

A unidade de coqueamento retardado (UCR) é responsável por converter o óleo de fundo de barril, de menor valor agregado, tais como resíduo de vácuo (RV), resíduo atmosférico (RAT) e óleo decantado (OD) em produtos de maior valor comercial, principalmente coque de petróleo muito usado na indústria de produção de alumínio e na metalurgia de uma forma geral.

Entenda-se por fundo de barril a fração residual correspondente a aproximadamente 59% da matéria-prima que tem baixo valor comercial. Fazem parte desse percentual as cargas para aplicação em asfalto, fontes de geração de calor, em caldeiras, ou como óleo combustível para navios, quando misturado a diluentes de baixa viscosidade. Os 41% restantes são formados por produtos com maior demanda de mercado, como a nafta (que depois de hidrotratada é incorporada ao *pool* de gasolina), destilados médios, diesel e gasóleo. O grande mérito da UCR é fazer com que, em média, 75% dos resíduos de menor valor agregado se transformem em derivados mais nobres para o consumidor (MOREIRA, 2008).

d) Craqueamento Catalítico:

Processo de desintegração que serve para transformar frações mais pesadas em outras mais frações leves através da quebra de moléculas dos compostos reagentes, utilizando catalisadores como agentes promotores da reação.

A Unidade de Craqueamento Catalítico tem como carga uma mistura de gasóleos de vácuo produzidos na Unidade de Destilação (GOMES, 2007).

A unidade de craqueamento catalítico é uma das unidades de maior rentabilidade, pois pequenas melhorias podem proporcionar grandes lucros. Através deste processo consegue-se obter GLP e gasolina a partir do resíduo da destilação. (BUENO, 2003).

e) Hidrocraqueamento Catalítico:

Este processo é de craqueamento catalítico realizado sob pressões parciais de hidrogênio elevadas que consiste na quebra de moléculas existentes na carga de gasóleo por ação complementar de catalisadores e altas temperaturas e pressões. É um processo de grande versatilidade, pois pode operar com cargas contendo cortes que variam da nafta ao gasóleo pesado, ou mesmo resíduos leves, maximizando assim as frações desejadas na refinaria.

As unidades de Hidrocraqueamento aumentam a quantidade de matérias-primas que uma refinaria pode destinar para a produção de olefinas em um forno de pirólise (VON VELSEN *et al*, 2003).

f) Hidrocraqueamento Catalítico brando:

Este processo é uma variante do HCC, porém opera em condições bem mais suaves com relação à variável pressão. Ele é vantajoso por permitir a produção de grandes volumes de óleo diesel sem gerar grandes quantidades de gasolina, a partir de uma carga de gasóleo convencional. Apresenta elevado investimento, porém mais barato do que o HCC.

g)Isomerização e Alquilação Catalítica:

A Isomerização visa converter parafinas lineares em iso-parafinas e a Alquilação visa obter hidrocarbonetos de maiores massas moleculares e ramificações, a partir de olefinas leves e ambos processos são usados na geração de gasolinas de alta octanagem (GOMES, 2009).

h) Reforma Catalítica ou Reformação:

Este tipo de processo é de síntese e de rearranjo molecular e tem como objetivo transformar a nafta rica em hidrocabonetos parafínicos em hidrocarbonetos aromáticos (nafta de reforma). Este processo de aromatização de compostos parafínicos e naftênicos visa primordialmente à produção de gasolina de alta octanagem e produtos aromáticos leves (BTX´s) de elevada pureza para posterior utilização na indústria petroquímica.

III) Processos de Tratamento:

Os Processos de Tratamento também apresentam características químicas, mas diferentemente dos Processos de Conversão, este tipo de processo não provoca alterações profundas nas frações, mas melhorias na qualidade dos produtos finais obtidos, reduzindo, ou eliminando qualquer tipo de impureza presente na constituição dos cortes, principalmente quando existe enxofre, devido ao seu alto grau de corrosividade. Este processo é de extrema importância, pois além de obter frações de melhor qualidade também previne o meio ambiente através de eliminação de impurezas prejudiciais. Estes tipos de processos não possuem alta severidade operacional e os investimentos envolvidos também não são muito altos.

As frações que mais utilizam os processos de tratamento são os gases, GLP, naftas e frações mais leves. Para frações médias como o querosene e o diesel, ou frações mais pesadas como os gasóleos, lubrificantes, e resíduos, os processos de tratamento não são tão eficazes, sendo utilizados outros processos de maior eficiência para atingir a qualidade desejada, porém na maioria das vezes em condições mais severas, os custos operacionais são maiores, assim como os investimentos necessários.

a) Tratamento Cáustico:

Este processo de tratamento consiste na utilização de hidróxido de sódio (NaOH), ou de hidróxido de potássio (KOH) para lavar uma determinada fração de petróleo. Desta forma, é possível eliminar compostos ácidos de enxofre, tais como H_2S e mercaptanas (R-SH) de baixos pesos moleculares. Como carga, trabalha-se apenas com frações leves: gás combustível, GLP e naftas (NETO, 2003).

b) Tratamento Merox:

Também conhecido como tratamento cáustico regenerativo, tem a vantagem de possibilitar a regeneração da soda cáustica consumida no processo, reduzindo consideravelmente seu custo operacional. Permite a produção de dissulfetos, podendo ser operado como processo de dessulfurização ou adoçamento e pode ser aplicado a frações leves (GLP e nafta) e intermediárias, tais como querose e diesel. Utiliza um catalisador

organometálico (ftalocianina de cobalto) em leito fixo ou dissolvido na solução cáustica, de forma a extrair as mercaptanas dos derivados e oxidá-las a dissulfetos (NETO, 2003).

c) Tratamento Bender:

Este processo visa transformar compostos de enxofre (S) que são agressivos em compostos menos nocivos. É essencialmente um processo de adoçamento para redução da corrosividade, desenvolvido com objetivo de melhorar a qualidade do querosene de aviação e aplicável a frações intermediárias do petróleo. Consiste na transformação de mercaptanas corrosivas em dissulfetos menos agressivos, através de oxidação catalítica em leito fixo em meio alcalino, com catalisador à base de óxido de chumbo convertido a sulfeto (PbS) na própria unidade. Não é eficiente para compostos nitrogenados, e atualmente é pouco utilizado. (NETO, 2003).

d) Tratamento DEA / MEA:

Este processo de tratamento tem como objetivo a absorção de H_2S e CO_2 da mistura gasosa, a fim de eliminar estas impurezas prejudiciais ao processo. O processo é baseado na capacidade de soluções de etanolaminas, como a dietanolamina (DEA), de solubilizar seletivamente a H_2S e o CO_2. O tratamento é obrigatório em unidades de craqueamento catalítico em função do alto teor de H_2S presente no gás combustível gerado. A operação é realizada sob condições suaves de temperatura e pressão. A DEA apresenta grande capacidade de regeneração, e pode ser substituída por MEA (Monoetanolamina) em unidades cujas correntes não contenham sulfeto de carbonila (SCO).

e) Hidrotratamento (HDT) ou Hidroacabamernto:

Neste processo o agente responsável pela remoção de impurezas é o hidrogênio, dos derivados do petróleo, o qual atua na presença de catalisador, provocando acentuada melhoria na qualidade dos produtos. O primeiro objetivo é eliminar o enxofre. Mas, paralelamente, ocorrem algumas melhorias no produto, tais como estabilidade e remoção de nitrogênio. No caso do óleo diesel, o HDT melhora o índice de cetona.

IV) Processos Auxiliares:

Os processos auxiliares têm como objetivo disponibilizar insumos necessários aos processos de Separação, Conversão e Tratamento, ou tratar rejeitos obtidos através destes processos. Seguem abaixo alguns exemplos:

a) Geração de Hidrogênio (Steam Forming):

Este processo auxiliar apresenta a finalidade de fornecer gás hidrogênio como matéria – prima para as unidades de Hidroprocessamento. Uma unidade de geração de hidrogênio é subdividia em três secções principais:

Seção de Pré-Tratamento: remove o enxofre através de hidrogenação em um reator constituído de quatro leitos de catalisadores (ZnO, $CoO-MoO_3$) e alumina ativada.

- ✓ Seção de Reformação: opera com fornos e conversores de alta e baixa temperatura para transformação do gás de síntese gerado e os catalisadores empregados são à base de $NiO-K_2O$, $Fe_3O_4-Cr_2O_3$ e CuO-ZnO.

- ✓ Seção de Absorção de CO_2: promove a remoção do CO_2 através de absorção por MEA (monoetanolamina) produzindo correntes de H_2 com pureza superior a 95%.

b) Recuperação de Enxofre:

A unidade de recuperação de enxofre (URE) utiliza como carga as correntes de gás ácido (H_2S) produzidas no tratamento DEA (di-etanolamina) ou em outras unidades, como o hidrotratamento, hidrocraqueamento, reforma catalítica e coqueamento retardado. Na URE mais de 93% do H_2S é recuperado como enxofre líquido de pureza superior a 99,8%. (NETO et al, 2003).

c) Utilidades/Offsites:

Como exemplos de utilidades pode – se citar: o vapor, água, energia elétrica, ar comprimido, distribuição de gás, óleo combustível, tratamento de efluentes e sistema de tocha que mesmo não sendo unidades de processo são fundamentais para que toda a integração dos processos seja feita da melhor forma possível.

Cada um destes processos apresenta sua própria característica, por exemplo, a rota que possui maior rendimento na faixa de médios é o coqueamento retardado e algumas unidades podem ser combinadas com uma unidade de craqueamento catalítico fluido, proporcionando maior flexibilidade à produção de diesel ou gasolina. A tecnologia de coqueamento também apresenta a vantagem de ser menos sensível à carga e mais flexível ao tipo de consumo do que os processos catalíticos.

Alguns tipos de processos como o Craqueamento Catalítico Fluido de Resíduos (RFCC) e Hidrotatamento Catalítico (HCC) são severos para lidar com resíduos, mas outros são menos severos. O mais importante do que as diferenças e peculiaridades de cada processo é produção de produtos com o menor impacto possível ao meio ambiente.

Atualmente, o processo de Hidrorrefino vem assumindo um papel cada vez mais relevante numa indústria altamente competitiva como o refino de petróleo. As refinarias que não contam com condições adequadas para a remoção de enxofre dos derivados, tratamento de correntes instáveis ou até mesmo, conversão de frações pesadas em produtos de maior valor agregado, notadamente óleo diesel, tem experimentado crescentes dificuldades de sobrevivência.

As unidades de Hidrorrefino são divididas em unidades de Hidrotratamento e de Hidrocraqueamento. As primeiras são voltadas para a remoção de contaminantes, basicamente enxofre e nitrogênio, e hidrogenação de olefinas e aromáticos com o objetivo de adequar a qualidade destas correntes (nafta, querosene, diesel, instáveis, etc) às especificações exigidas. Em geral, no hidrotratamento não há expressiva variação na faixa de destilação entre a carga e produto. Já o hidrocraqueamento tem como foco a redução do ponto final de ebulição com o conseqüente aumento da produção de derivados de maior valor agregado, notadamente, óleo diesel a partir de cargas mais pesadas, normalmente gasóleo (PERISSE, 2008).

2.3 – A Indústria Petroquímica e sua Evolução.

A indústria petroquímica brasileira atual é conseqüência do planejamento iniciado em 1965 com a instalação do GEIQUIM, responsável pelas orientações básicas na concepção dos três pólos petroquímicos existentes que iniciaram-se as suas atividades ao longo de um período de dez anos: pólo de São Paulo (Capuava/Santo André), em 1972; pólo da Bahia (Camaçari), em 1978 e pólo do Rio Grande do Sul (Triunfo), em 1982 (PEREIRA, 2007).

Ao longo da década de 90 até início do século XXI diminuiu bastante o apoio estatal ao setor petroquímico que foi muito observado no período de implantação da indústria através de financiamentos de bancos, participação da Petroquisa (subsidiária da PETROBRAS), nos empreendimentos e do fornecimento de nafta.

Devido às privatizações dos anos 90, iniciadas no governo Collor, abertura comercial repentina e redução das proteções tarifárias não sendo possível o favorecimento de novos investimentos na indústria petroquímica, sendo praticamente estagnado na última década entre 1990 e 1997 (em torno de 9%) comparado a um aumento do PIB aproximadamente de 21% nesta fase economicamente turbulenta do país. Ao longo deste período, a Petroquisa deixou de ser planejadora da política industrial do setor e teve de alienar a maior parte de suas participações societárias.

No ano 2000 houve uma interrupção do subsídio à nafta recebida da PETROBRAS impactando negativamente na competitividade das empresas nacionais, sobretudo às indústrias de segunda geração, mais vulneráveis à concorrência de produtos similares importados.

Em 2001 no pólo de São Paulo, representado por unidades de Capuava, Santo André e Paulínia existiam nada menos do que vinte e quatro diferentes empresas de segunda geração em Camaçari estavam instaladas dezenove empresas de segunda geração, além da Copene que é como era chamada a atual Unidade de Insumos Básicos da Braskem; e em Triunfo, a Copesul abastecia sete empresas de segunda geração.

Em 2002 houve à incorporação da Copene aos ativos petroquímicos dos grupos controladores (Odebrecht e Mariani) formando a Braskem que deu início ao processo de reestruturação empresarial na direção de obter os resultados esperados na indústria petroquímica brasileira abrindo novos horizontes. A Braskem, com seu modelo de negócio, que integra a primeira e a segunda geração petroquímica, destaca-se em âmbito regional e destaca-se também como a terceira maior empresa petroquímica das Américas. (ODEBRECHT, 2009).

A Petrobras expressou no seu planejamento estratégico de 2005 a intenção de aumentar seletivamente sua participação no setor petroquímico. Além da diversificação de suas atividades, a atuação no setor petroquímico agrega valor aos produtos de refino e permite um melhor aproveitamento de petróleo nacional pesado, exportado com deságio pela empresa. Houve estagnação do setor petroquímico durante 10 anos que está sendo revertida através de investimentos neste setor (TARABE, 2005).

Mesmo após estas mudanças, a indústria petroquímica no Brasil encontra-se ainda pulverizada em um grande número de empresas apresentando um nível de verticalização extremamente baixo ao contrário do que ocorre no resto do mundo. Enquanto que as empresas de capital estrangeiro são totalmente controladas por suas matrizes e atuam segundo uma estratégia mundial, as empresas de capital nacional, limitadas pelo seu porte, pautam por atender quase que exclusivamente ao mercado interno (PEREIRA et al, 20007).

Tendo em vista este quadro, o segmento nacional constituído de diversas participações acionárias envolvendo um pequeno conjunto de investidores, dos quais os mais importantes dentro deste mercado são o grupo Odebrecht, Ultra, Mariani, Unipar, Petroquisa, Ipiranga e Suzano.

Atualmente, os produtos petroquímicos estão cada vez mais presentes na economia mundial, sendo fundamentais no acompanhamento dos ciclos econômicos dos países industrializados. Os materiais poliméricos constituem o principal segmento do setor petroquímico, por demandar grandes quantidades de matérias-primas básicas, mas também pela sua enorme penetração nos mais diversos setores da economia. (Petro & Química, 2009).

Nos últimos anos houve um aumento de consumo de diferentes tipos de utensílios, principalmente aqueles constituídos de materiais poliméricos. Devido a esta procura, o desenvolvimento tecnológico na indústria petroquímica responsável pela produção de polímeros é notório. A cada ano novas embalagens plásticas, novos *designs* de máquina de lavar, cadeiras, recipientes, talheres, copos, tampa da caneta, entre outros objetos plásticos são desenvolvidos.

Este desenvolvimento tecnológico tem permitido a substituição de produtos como os derivados do carvão, vidro, metais, cerâmica, pelos produtos petroquímicos mais viáveis economicamente e muitas vezes viáveis ecologicamente.

A cadeia petroquímica é composta de unidades ou empresas de primeira geração que são as produtoras de produtos petroquímicos básicos, tais como as olefinas que englobam os monômeros: eteno, propeno e butadieno e os aromáticos: benzeno, tolueno e xilenos. Estas unidades também são conhecidas como centrais petroquímicas de matéria-prima.

Além dessas existem também as unidades ou empresas de segunda geração dentro do contexto da indústria petroquímica que são, sobretudo, as produtoras de intermediários e resinas termoplásticas através dos produtos formados nas unidades de primeira geração, matérias-primas principais.

Na grande maioria das vezes as unidades de segunda geração se localizam próximo às centrais petroquímicas, devido à questão logística. As empresas de terceira geração mais conhecidas por empresas de transformação plástica são os Clientes da indústria petroquímica que transformam os produtos da segunda geração e intermediários em materiais e artefatos utilizados por diversos segmentos como o de embalagens, construção, civil, elétrico, eletrônico e automotivo.

Estes materiais poliméricos constituídos por derivados petroquímicos, matérias-primas básicas, apresentam muitas vantagens em relação aos outros tipos de materiais, por isso os produtos petroquímicos estão cada vez mais presentes no mercado nacional e mundial, sendo de extrema importância dentro do ciclo da economia de diversos setores de países desenvolvidos e/ou em desenvolvimento.

A quebra do monopólio no setor de petróleo fez com que as centrais petroquímicas pudessem transformar em produtos as correntes de processo que até então eram obrigadas a devolver à PETROBRAS. Com isso, o país ganhou mais três "produtores". Em 2008, a Braskem também aproveitou um momento mais favorável do mercado externo para exportar um lote de 30 mil m³, enquanto comercializou no mercado interno 352 mil m³ de gasolina. (BRASKEM, 2008).

A primeira central petroquímica autorizada a comercializar diesel foi a Copesul – que chegou a comercializar 43 mil toneladas em 2005, retraindo para três mil toneladas no ano de 2008, quando direcionou o processamento de condensado para a Refinaria Ipiranga (Copesul, 2005).

A indústria petroquímica global assim como a nacional se organizam em pólos para aproveitar as sinergias logísticas, de infra-estrutura e de integração operacional e com isso minimizar os custos. As unidades que formam um pólo petroquímico são principalmente as de primeira geração que pode estar empresarialmente integradas ou não. Do ponto de vista histórico e mundial as empresas petroquímicas de uma forma geral procuram se estruturar integrando a central de matérias-primas com as unidades produtoras de materiais petroquímicos finais. Um esquema simplificado da cadeia petroquímica pode ser observado na figura 2.15.

Figura 2.15: Esquema Simplificado da Cadeia Petroquímica

Fonte: ABIQUIM, 2007

O setor petroquímico brasileiro encontrava-se distribuído basicamente em quatro grandes pólos: PQU em São Paulo, Braskem em Camaçari (Bahia), Copesul em Triunfo (Rio Grande do Sul), pólo gás químico do Rio de Janeiro e futuramente o Comperj (Rio de Janeiro).

As três petroquímicas de primeira geração são Petroquímica União, Braskem – Unidade de Insumos Básicos e Copesul, as quais possuem capital predominantemente nacional, assim como a grande maioria das de segunda geração: Braskem, Oxiteno, Lanxess[2] e Ipiranga. No entanto, empresas mundiais como, por exemplo, Dow Química, Rhodia, Solvay e outras possuem grande presença nas de 2ª e na 3ª gerações através de suas filiais instaladas antes do surgimento dos pólos petroquímicos (PEREIRA et al, 2007).

As empresas globais se distinguem das nacionais pelos produtos de maior valor agregado, atuando destacadamente na área de especialidades químicas, com forte conteúdo tecnológico, constantemente atualizado e ampliado através do apoio dos centros de P&D localizados nos países de origem (PEREIRA et al, 2007).

Em 2008 ocorreu a consolidação dos ativos correspondentes ao antigo Rio Polímeros, hoje Braskem, da Suzano Petroquímica União, da Petroquímica União (PQU) e da Unipar formando uma nova empresa petroquímica denominada Quattor e que recentemente foi adquirida pela Braskem.

A grande maioria dos pólos utiliza nafta petroquímica, parte produzida pela Petrobras (cerca de 70 %) e parte importada diretamente (cerca de 30 %), mas futuramente a quantidade de nafta importada diminuirá, devido ao aumento da valorização do mercado nacional e disponibilidades de outras matérias – primas petroquímicas.

A indústria petroquímica que tradicionalmente utiliza o etano oriundo do gás natural como matéria – prima está sendo levada a buscar novas alternativas tecnológicas para gerar os produtos petroquímicos básicos e seus derivados. Dentre essas alternativas pode ser citada a

[2] Em 2008, o grupo Lanxess AG de especialidades químicas, com sede em Leverkusen, adquiriu aproximadamente 70 % de participação na Petroflex S.A., a maior produtora de borracha da América Latina (LANXESS, 2009).

utilização de frações pesadas de petróleo como matéria – prima petroquímica (PEREIRA et al, 2009).

Com a Rio Polímeros (atual Braskem) inaugurada no segundo semestre de 2005, o Brasil tem um empreendimento petroquímico centrado apenas na produção de eteno e polietilenos, no Rio de Janeiro, diferenciando-se dos demais por utilizar como matéria-prima o etano e propano contidos no gás natural extraído pela Petrobras da Bacia de Campos.

Outra fonte de produção de produtos petroquímicos básicos, principalmente propeno e em menor escala eteno é o aproveitamento de correntes gasosas das refinarias, ainda não utilizadas plenamente. O gás de refinaria era utilizado como fonte de energia, mas hoje tem-se aproveitado esta matéria-prima como fonte para produção de produtos petroquímicos, uma alternativa bastante viável.

No cenário atual, o setor petroquímico vem ganhando destaque, devido ao aquecimento das economias nacional e internacional que estimulou muito a procura por produtos petroquímicos de uma forma geral (MANA, 2008).

A Petrobras expressou no seu planejamento estratégico de 2005 a intenção de aumentar seletivamente sua participação no setor petroquímico. Além da diversificação de suas atividades, a atuação no setor petroquímico agrega valor aos produtos de refino e permite um melhor aproveitamento de petróleo nacional pesado, exportado com deságio pela empresa.

A demanda exigida pelos diversos segmentos de plásticos vem crescendo a cada ano e uma projeção para os próximos 10 anos do consumo per capita de plásticos é mostrada na figura 2.16.

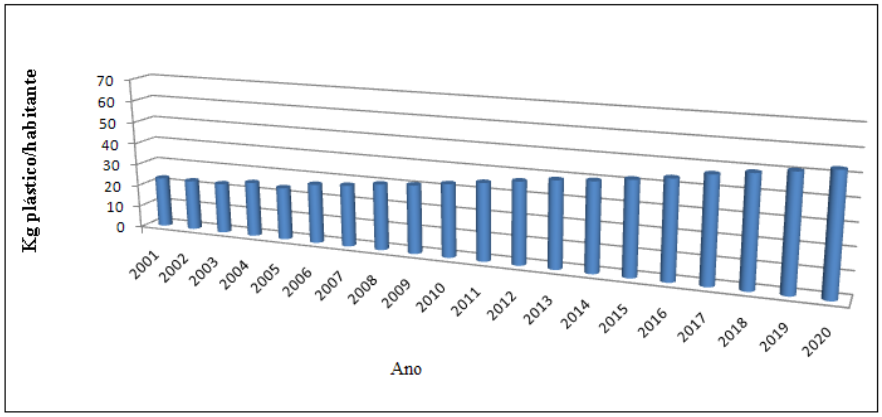

Figura 2.16: Consumo *per capita* de plásticos no Brasil (Kg plástico/habitante)

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da PETROBRAS, 2008

Observa-se na figura 2.16 que o consumo per capita de plásticos no Brasil em 2006 foi em torno de 27 Kg e a previsão é que este número salte para aproximadamente 53 Kg até 2020.

Dentre as empresas do ramo petroquímico, a Braskem é a maior empresa petroquímica da América Latina. A ação verticalizada na 1ª e 2ª gerações, o foco no segmento de termoplásticos (PE´s, PP`s e PVC) com plantas modernas de economia de escala, e a disposição de investimentos em tecnologias e inovações, conferem à esta empresa um alto grau de competitividade e um lugar de destaque nas futuras reorganizações do setor que serão inevitáveis (PEREIRA et al, 2007).

O Brasil deve se preocupar em utilizar cada vez mais as fontes de energia e de produção de matérias- primas essenciais para a cadeia petroquímica brasileira. (MANA, 2008). As matérias-primas muitas das vezes representam uma grande parte do custo total da produção, desta forma é importante valorizar os recursos nacionais.

A indústria petroquímica no futuro terá mudanças substanciais motivadas pela escassez na oferta de nafta e altos preços do barril do petróleo. (BOSCO, 2007).

A demanda global por insumos petroquímicos, principalmente pelas olefinas leves (eteno e propeno), apresenta perspectiva de acentuado crescimento, o que estimula tanto investimentos na capacidade produtiva quanto a busca por novos processos produtivos e pela otimização de tecnologias tradicionais. Neste movimento revitalizante da indústria

petroquímica, identifica-se uma nova reaproximação com o refino, de modo a aproveitar o sinergismo existente entre as atividades (SANTOS, 2008).

As refinarias petroquímicas integradas apresentam a vantagem de ser muito viáveis economicamente permitindo o equilíbrio da crescente demanda por produtos petroquímicos e seus respectivos derivados.

Esta dinâmica do mercado de petroquímicos básicos afeta tanto o setor petroquímico como também o refino de uma forma geral e desta forma o mercado está se adaptando a esta nova realidade.

Com isto, as empresas relacionadas ao setor de petróleo e gás estão ampliando seus ramos de atuação não se limitando ao segmento *usptream*, mas atuando também no *downstream*, com o objetivo de alcançar benefícios como a oportunidade de alavancar as margens de refino, aumentar a otimização global da refinaria e produzir derivados de maior valor agregado gerando maior rentabilidade.

CAPÍTULO III

PRINCIPAIS PRODUTOS PETROQUÍMICOS BÁSICOS E DERIVADOS E SEUS RESPECTIVOS MERCADOS ATÉ 2020

Este capítulo descreve os principais produtos petroquímicos e os seus mercados, assim como seus principais derivados e sua evolução ao longo dos anos. Descreve também as principais matérias-primas utilizadas para obtenção dos produtos petroquímicos de primeira geração.

3.1 – Petroquímicos Básicos

Os produtos petroquímicos básicos conseguiram alcançar um espaço bastante significativo na economia nacional e até 2015 estima-se que a demanda por eteno aumentará para cerca de 6,5 milhões de toneladas, enquanto a demanda por propeno será de 4,3 milhões de toneladas, tendo como base um crescimento médio do PIB de 3,1 % a.a (ABIQUIM, 2005). Porém, o cenário previsto para 2020 mostra a variação média do PIB brasileiro em cerca de 4,4% a.a, valor bem da média das últimas décadas (ABIQUIM, 2007).

Tanto os monômeros eteno quanto o propeno são olefinas de grande interesse comercial, pois podem ser utilizados para produção de uma ampla gama de produtos, entre eles os polietilenos e polipropileno. Estes polímeros abastecem o mercado alimentício, agroquímico, de papel e celulose, mercados de higiene, agronegócio, utilidades domésticas, entre outros.

Durante o processo petroquímico, outras olefinas são produzidas, tais como o butadieno, além dos aromáticos benzeno, tolueno e xileno (BTX´s), porém neste trabalho o enfoque principal será nos produtos petroquímicos eteno e propeno. A figura 3.1 apresenta os produtos de 2º geração que podem ser obtidos dos intermediários básicos eteno e propeno respectivamente:

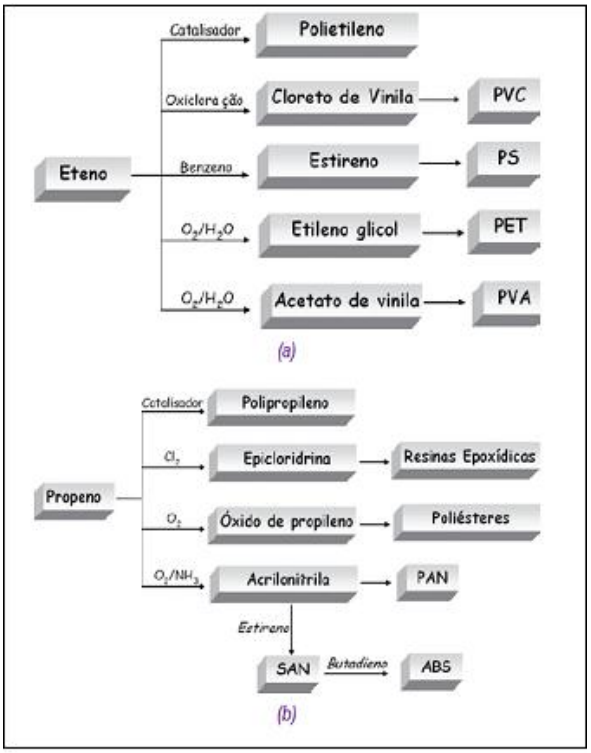

Figura 3.1: Produtos de 2º Geração obtidos a partir de (a) eteno e (b) propeno

Fonte: **MOREIRA et al, 2009**

Observa-se na figura 3.1 o grande número de derivados provenientes destas matérias-primas, comprovando o grande potencial destes petroquímicos para a indústria nacional.

A indústria petroquímica, assim como a maioria das indústrias do mercado nacional são atividades econômicas que têm crescido consideravelmente, com elevada elasticidade de renda (MOREIRA, 2008). A demanda por produtos petroquímicos têm contribuído muito para este fato. Esta por sua vez apresenta forte relação com o crescimento, ou estagnação da economia por ser dependente do Produto Interno Bruto (PIB).

3.1.1 – Produção dos Principais Petroquímicos Básicos: Eteno e Propeno

Os produtos petroquímicos básicos podem ser obtidos de diversas maneiras, mas os principais processos de produção são o Craqueamento a Vapor, o Craqueamento Catalítico Fluido (FCC), Desidrogenação do Propano, o Processo de Transformação de Metanol em Olefinas e a Conversão de Olefinas.

O craqueamento a vapor é a maior fonte de petroquímicos básicos com um rendimento de aproximadamente 15% em massa de propeno e 30% em massa de eteno, apresentando assim uma relação mássica propeno/eteno de aproximadamente 0,5. Esta relação pode ser alterada dependendo da carga a ser utilizada, tais como a nafta, o gás natural, condensados, entre outras matérias-primas (HOUDEK *et al*, 2005).

Dentre estas rotas de produção, a segunda maior é o Craqueamento Catalítico Fluido, onde a principal função é a produção de gasolina e o propeno é produzido como sub-produto em quantidades consideráveis. A figuras 3.2 mostra algumas rotas para obtenção de petroquímicos básicos partindo das matérias-primas gás natural e petróleo.

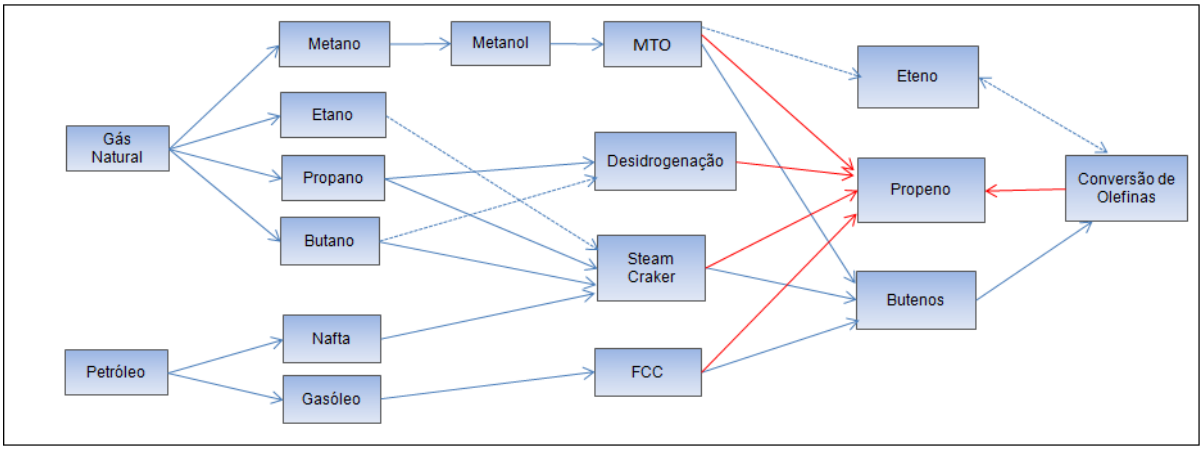

Figura 3.2: Principais rotas de produção para os petroquímicos básicos

Fonte: Adaptado de MOREIRA,2008

Já a figura 3.3 mostra as diferentes fases envolvidas na produção petroquímica a partir das matérias-primas gás natural e petróleo. Os produtos petroquímicos básicos são predominantemente produzidos via carga líquida de nafta, rota que representa cerca de 60% da produção global em relação ao produto petroquímico eteno (UNIPAR, 2009). Porém, a tendência é que o gás natural consiga aumentar a sua fatia no mercado sendo uma alternativa bastante viável.

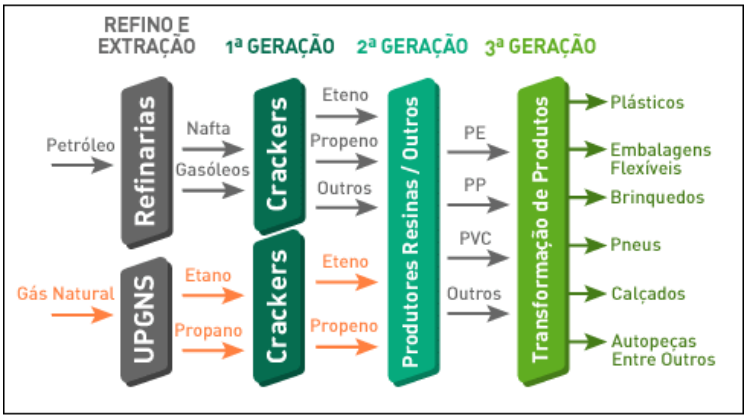

Figura 3.3: Fases da cadeia petroquímica utilizando GN e petróleo

Fonte: Unipar, 2009

A produção de um produto está diretamente relacionada com seu consumo aparente, porém as importações e exportações também afetam o consumo aparente (Equação 3.1).

Consumo Aparente = Produção + Importações – Exportações (3.1)

As figuras 3.4 e 3.5 mostram a projeção de consumo aparente para os petroquímicos básicos eteno e propeno, respectivamente.

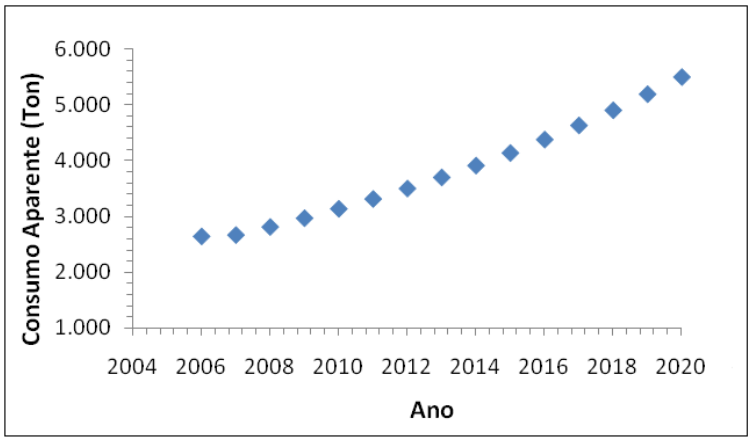

Figura 3.4: Projeção de consumo aparente de eteno (ton)

Fonte: Elaboração Própria a partir dos dados da ABIQUIM, 2007

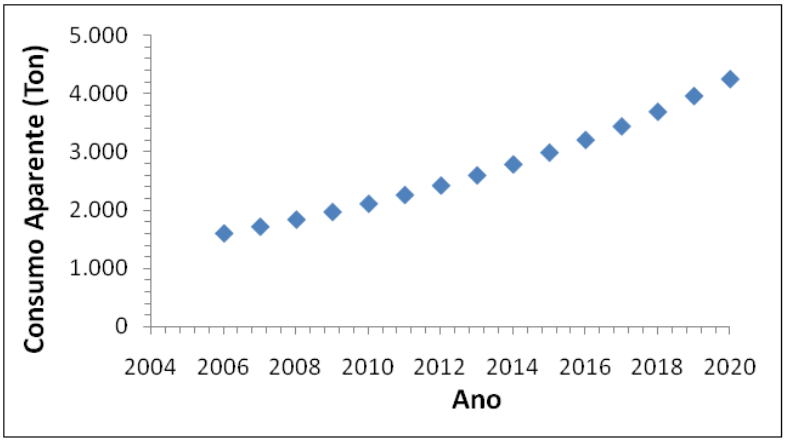

Figura 3.5: Projeção do Consumo Aparente de propeno (ton.)

Fonte: Elaboração Própria a partir dos dados da ABIQUIM, 2007

Em relação ao consumo aparente dos produtos petroquímicos básicos mostrado nas figuras 3.4 e 3.5 pode-se dizer que haverá um aumento considerável para os próximos 10 anos, considerando uma taxa de 5,7% a.a para o eteno e 7,2 % a.a para o propeno.entre os de 2008 a 2020.

Quanto maior o consumo aparente de um produto significa que ao longo dos anos haverá uma aumento da produção e/ou concomitante aumento das importações com diminição das exportações, já que o volume interno estará atendendo a crescente demanda.

3.1.2 Aplicação do eteno e propeno

Existem diferentes tipos de aplicação do eteno e propeno, mas a principal é a para produção de resinas termoplásticas. Os dados históricos dos últimos cinco anos revelam que da produção total de eteno, grande parte é destinada à produção das resinas termoplásticas derivadas de eteno (PE´s, PVC, PET e PS), e o restante destinam-se à produção de intermediários para fibras sintéticas.

No caso do propeno, nos últimos anos, 71% da produção total destinou-se à produção de polipropileno, e os outros 29% destinaram-se à produção de outros produtos derivados (ABIQUIM, 2007). A figura 3.6 mostra algumas das diversas aplicações do eteno com destaque para o polietileno, principal derivado deste monômero.

Figura 3.6: Algumas aplicações do monômero eteno

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados de PEREIRA et al, 2007

A figura 3.7 apresenta as diversas aplicações do propeno, monômero que tem se destacado muito nos últimos anos, devido ao aumento considerável da demanda do derivado polipropileno.

Este crescimento foi estimulado pelo advento dos catalisadores de PP de alta produtividade e o relativo baixo custo do propeno (SANTOS, 2007).

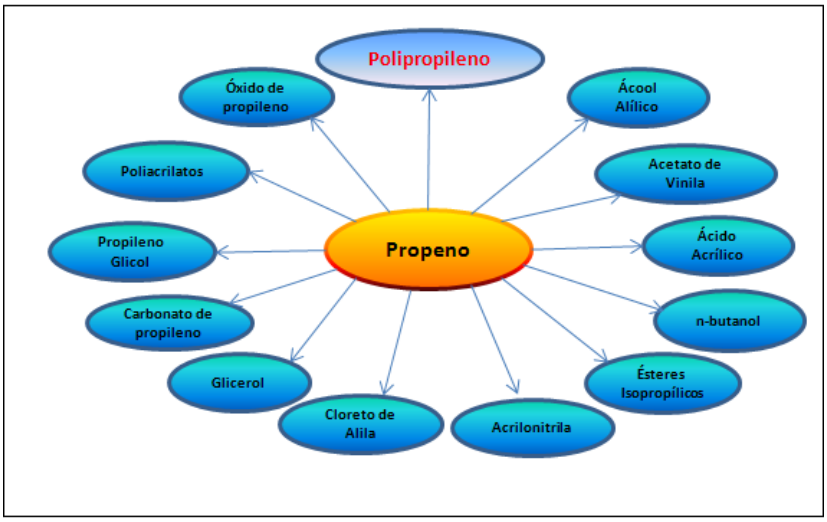

Figura 3.7: Algumas aplicações do monômero propeno

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados de PEREIRA et al, 2007

3.2 - A questão da disponibilidade de matérias-primas petroquímicas

A competitividade da indústria petroquímica, principalmente nas empresas de primeira geração está diretamente relacionada com a disponibilidade de matérias-primas. É fortemente importante equacionar a questão da matéria-prima para viabilizar as expansões de capacidade, fundamental para a manutenção da competitividade da indústria e para atender ao crescimento da demanda interna, evitando uma ampliação do déficit da balança comercial.

Na petroquímica, de maneira geral, os pesos dos preços das matérias-primas na formação dos custos industriais são maiores do que nos demais setores industriais (ANTUNES, 1987). A crescente demanda por produtos petroquímicos básicos estimula um maior suprimento de matérias-primas petroquímicas, como é exemplificado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Expectativa de matéria-prima para petroquímica -10^6t/a

Matéria-Prima\Ano	2002	2005	2010	2020
Etano	35,3	41,4	55,6	74,6
Propano	19,2	26,8	32,1	34,5
Butano	7,7	9,7	10,9	10,0
Nafta	178,1	196	236,2	378,7
Gasóleo/Condensado	21,9	27,5	38,1	72,5
Outros	0,8	0,8	1,3	1,4
Total	**263**	**302,2**	**374,2**	**571,7**

Fonte: Adaptado de Santos, 2008

A principal matéria-prima do setor petroquímico nacional atualmente é a nafta, cujo consumo das três centrais petroquímicas Camaçari, Triunfo e PQU é da ordem de 10 milhões t/ano, sendo cerca de 7 milhões t/ano fornecidas pela Petrobras e 3 milhões t/ano supridas por importações feitas diretamente pelas centrais, com um significativo gasto de divisas, da ordem de US$ 600 milhões/ano. A Petrobras fornece ainda cerca de 400 mil t/ano de propeno, gerados nas refinarias, para a produção de polipropileno e óxido de propeno (PETROBRAS, 2008).

O preço dos derivados tem uma estreita ligação com o preço do barril de petróleo, que é sensível à uma série de fatores, principalmente os de cunho geopolítico. Os preços do barril de petróleo oscilam bastante e o preço da nafta está atrelado ao do petróleo.

Logo, neste sentido, é necessário que mais projetos sejam feitos utilizando diversificações das matérias-primas, tais como a Braskem no pólo gás-químico do Rio de Janeiro e o pólo gás - químico na fronteira com a Bolívia que utilizam correntes C_2 e C_3 do gás natural.

A expansão da PQU para fornecimento de gases de refinaria e os projetos de expansão de polipropileno utilizam propeno de refinaria como matéria-prima. Contudo, estas soluções são limitadas pela quantidade disponível de matérias-primas e pela pequena diversidade de produtos que podem ser disponibilizados como matérias-primas.

3.2.1 – A Nafta Petroquímica e sua Importância dentro da Integração Refino-Petroquímica

A nafta petroquímica é uma matéria-prima em potencial, mesmo com o aumento no mercado de outras matérias-primas que não provém diretamente do refino, a nafta ainda é uma alternativa bastante viável economicamente para encadeamento da cadeia petroquímica do Brasil e de outros países. Em relação à balança comercial, o Brasil ainda continua dependente da importação da nafta, contudo este quadro será mudado quando o complexo petroquímico do Rio de Janeiro e outras refinarias forem implementadas.

A parafinicidade é um parâmetro de qualidade para a nafta petroquímica. Quanto maior a parafinicidade, maior será a qualidade da nafta para os fins petroquímicos. As cargas mais leves são responsáveis pela produção das naftas mais parafínicas, enquanto os petróleos mais pesados produzem naftas de baixa qualidade (MOREIRA, 2008). Na tabela 3.2 são mostradas as parafinicidades de nafta em relação à carga utilizada.

Tabela 3.: Parafinicidades de nafta em % Massa

Petróleos/Condensados	Parafinicidade % Massa
Petróleo Nacional - Pesado	55,00%
Petróleo Importado - Leve	65,00%
Condensado - Leve	70,00%

Fonte: ABIQUIM, 2007

É importante ressaltar que o mercado de combustíveis é o principal concorrente da petroquímica na utilização da nafta brasileira. O alto teor de etanol viabiliza o atendimento da octanagem mínima da gasolina A, mesmo com a utilização de um volume de nafta significativamente superior ao empregado em outros países. Este deslocamento da nafta para a formulação da gasolina interfere diretamente na disponibilidade do produto para a petroquímica. (ABIQUIM, 2007).

Dentro do mercado de refino, a nafta é uma das principais matérias-primas, devido à sua grande utilização dentro da indústria petroquímica. Ela provém da primeira etapa do refino, que é a Destilação Atmosférica a qual será detalhada mais adiante no capítulo 5 e sua importância se dá em razão de ser a ponta de toda cadeia de produção de resinas plásticas. Em razão disto, esta matéria-prima é utilizada nas três centrais petroquímicas: a PQU em São Paulo; a COPESUL no Rio Grande do Sul; e a antiga COPENE[3] na Bahia.

A entrada em operação do Pólo Gás Químico do Rio de Janeiro com produção de eteno e propeno, não altera a demanda de nafta porque o empreendimento usa gás natural. Desta forma, o aumento do consumo de nafta estará intrinsecamente ligado aos planos de expansão daquelas centrais.

A nafta apresenta expressiva representatividade na importação dos derivados do petróleo no país. Este cenário indica que realmente é um bom momento para instalação da nova refinaria com a utilização do petróleo pesado. Através da implantação na nova refinaria petroquímica, o suprimento da nafta conseguirá atender a necessidade do mercado. (ANP, 2005).

[3] Em 2002, a Copene passou a chamar-se Braskem S.A., quando os grupos Odebrecht e Mariani integraram seus ativos no ramo petroquímico à Copene (COPENE, 2002).

Este aumento de suprimento da nafta estará atrelado também ao aumento da qualidade deste derivado, assim como de todos os outros derivados. A nafta é hoje a principal matéria-prima para a indústria petroquímica e uma diminuição do teor de enxofre no processo agregaria muito valor à qualidade do produto final e dos outros produtos formados dentro da cadeia petroquímica.

Com base nos dados de estudo da ABIQUIM "Demandas de matérias-primas petroquímicas e provável origem 2005 a 2020" foi possível elaborar um gráfico (Figura 3.7) da projeção da demanda e oferta de nafta petroquímica para os próximos anos até 2020 e fazer um balanço entre a oferta e demanda desta matéria-prima.

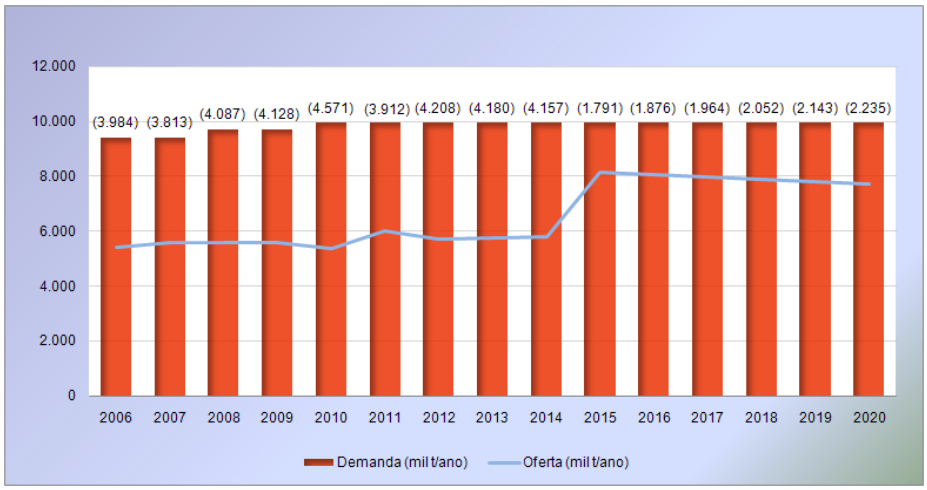

Figura 3.8: Projeção da demanda *versus* oferta de nafta até 2020

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados de ABIQUIM, 2008

Segundo as projeções mostradas na figura 3.7, para ser possível atender a demanda atual e futura de nafta petroquímica no mercado nacional seria necessário um incremento em torno de 2,2 milhões de toneladas até 2020, valor menor do que a projeção realizada pela ABIQUIM em 2006. Mesmo havendo uma diminuição no déficit de nafta petroquímica em comparação com as análises anteriores, ainda existe uma grande diferença que impacta diretamente na balança comercial. Esta diferença poderá ser parcialmente coberta através da importação de nafta petroquímica e/ou utilização de outras fontes de matérias-primas, tais como condensados, gás natural e hidrocarbonetos leves de refinaria.

O maior déficit está previsto para ocorrer em 2010 (4,6 milhões de toneladas) e o menor em 2020 (2,2 milhões de toneladas) quando está previsto a entrada em operação da Refinaria Premium.

O aumento de processamento de petróleo nacional, em substituição ao petróleo importado, resultará em um decréscimo no rendimento de nafta de 12%. Além disso, a parafinicidade média da nafta apresentará uma queda de dois pontos percentuais entre 2006 e 2020, segundo a metodologia de ponderação desta projeção podendo afetar a qualidade deste derivado, pois o aumento da produção deste derivado está diretamente relacionado à qualidade do petróleo processado, como mostrado anteriormente (ABIQUIM, 2007).

Em razão da utilização de altos teores de nafta na formulação da gasolina nacional, estima-se que, em 2020, haverá 5,2 milhões de toneladas de nafta contida na gasolina, ou seja, cerca de 40% da produção nacional de nafta (ABIQUIM, 2007).

Mesmo com o cenário mais provável para o período de 2006 a 2020 ser de aumento da produção de nafta brasileira, devido principalmente pelo aumento da capacidade de refino nacional, o volume estimado de nafta poderia ser bem maior. Isto tem ocorrido devido ao maior processamento do petróleo nacional, mais pesado, em substituição ao importado.

Desta forma, o déficit de nafta para uso petroquímico continuará nos próximos anos, devido à sua utilização na formulação da gasolina competindo com o mercado petroquímico. Outras fontes de matérias-primas têm sido utilizadas para tentar suprir esta deficiência em nafta.

3.2.2 – Fontes alternativas de matérias-primas

Atualmente, os preços elevados do petróleo, a baixa disponibilidade de matéria-prima tradicional (nafta petroquímica e gás natural), o reconhecimento cada vez maior da importância da preservação da natureza e a redução das emissões de poluentes têm aberto caminho para a indústria petroquímica buscar matérias-primas alternativas provenientes de fontes renováveis (SILVÉRIO, 2008).

As matérias-primas usuais para a produção de olefinas leves podem ser divididas em cargas líquidas ou gasosas. Além da nafta petroquímica, carga líquida, outras matérias-primas, tais como líquidos de gás natural (LGN´s), gasóleos (oriundos da destilação atmosférica e a vácuo), correntes de FCC e de HCC (*Hydrocatalytic Cracking*) também podem ser utilizadas. Exemplos de cargas gasosas são o etano, o propano, mistura de etano e propano, gás de refinaria e gás liqüefeito de petróleo (GLP) (RABELLO, 2007).

Novos projetos utilizam matérias-primas alternativas à nafta, como C_2 e C_3, extraídos do gás natural (caso do pólo gás químico do Rio de Janeiro), e correntes de refinarias (caso da PQU).

O aproveitamento das correntes de eteno e etano para fins petroquímicos depende da instalação de novas unidades de processamento (UPGN). Entretanto a viabilidade técnica e econômica destes empreendimentos depende da escala de produção da corrente C_2 (etano e eteno), e ainda da disponibilidade local e preço do gás natural necessário para substituir a demanda energética das refinarias com a retirada do eteno e etano do gás de refinaria (MAINENTI *et al*, 2006).

Mesmo com estas alternativas de matérias-primas, no Brasil tradicionalmente as principais matérias-primas petroquímicas ainda continuam sendo o gás natural e a nafta petroquímica.

3.2.2.1 – Condensados

Os condensados[4] não estão disponíveis no Brasil para comercialização e sua produção está diretamente associada à exploração do gás natural. Desta forma, regiões com alto índice de produção de gás natural também são grandes produtores de condensados, tais como o Oriente Médio e a África, mas a América do Norte, a Austrália e o Mar do Norte estão prevendo aumentos significativos em sua produção.

Os condensados não são utilizados somente para fins petroquímicos, mas também em refinarias ou misturados em petróleo. Esta matéria-prima tem tratamento semelhante ao

[4] Condensados são frações líquidas de gás natural obtidas no processo de separação normal de campo, mantidas na fase líquida na condição de pressão e temperatura de separação.

petróleo, sendo processada em refinarias, logo mesmo com possíveis expansões na importação de condensado não alterará muito no setor petroquímico. A tabela 3.3 mostra a disponibilidade de condensado por região em mil barris por dia.

Tabela 3.3.: Disponibilidade de condensados por região (mil barris/dia)

Ano/Regiões	2003 (Exportação)	2005 (Exportação)	2007 (Exportação)	2010 (Exportação)	2015 (Exportação)	Variação 2015/2005
Ásia e Pacífico	300	260	210	220	260	0,00%
Oriente Médio	433	520	690	830	1.020	96,20%
África	467	490	540	620	700	42,90%
Europa e Ásia Central	213	200	180	220	310	55%
América do Norte	11	10	10	0	0	-100,00%
América do Sul	6	6	5	4	14	133,30%
TOTAL	1.430	1.486	1.635	1.894	2.304	55,00%

Fonte: Poten & Partners, 2006

De modo geral, o rendimento em condensado a partir do processamento de gás natural não é alto, sendo esta corrente misturada com petróleo como carga de refino. Porém, com a tendência de rápida expansão da produção, uma parte desta corrente poderá ser disponibilizada como produto.

Da mesma forma que o petróleo, as novas reservas de condensado também têm apresentado características mais pesadas e com maior teor de contaminantes, tais como enxofre e mercúrio.

Logo, existe um aumento da disponibilidade de condensado no mercado nacional e mundial, principalmente por causa das novas descobertas de campos de exploração de gás natural. Porém, este aumento poderá ser convertido em nafta e diesel com grandes quantidades de contaminantes em condensados mais pesados não se adaptando a atual tecnologia da petroquímica brasileira.

Pela análise da Tabela 3.3 é possível notar que existe a perspectiva de que a produção de condensado cresça substancialmente, atingindo a marca de 5 milhões de barris por dia (bpd) em 2020.

Há um esforço de *marketing* ocorrendo, mas muitos produtores acreditam que é melhor processar o condensado e exportar a nafta obtida. Isto ocorre devido à baixa capacidade de separação por destilação na Ásia (grande importador de matéria-prima líquida),

além do elevado teor de enxofre contido no condensado, bem como de outros contaminantes como o mercúrio (ABIQUIM, 2003).

Espera-se que o mercado de condensado cresça à medida que os produtores de olefinas encontrem dificuldades para garantir seu suprimento de nafta. O condensado, então, poderia tornar-se uma opção para aqueles que têm flexibilidade operacional de carga. No Brasil, alguns condensados já são processados para fins petroquímicos, existindo uma competição de uso como carga das refinarias ou diretamente pelas próprias centrais petroquímicas, em menor escala. Evidentemente, a efetiva utilização dos condensados dependerá do seu preço relativo no mercado e disponibilidade de infra-estrutura e logística de transporte (MAINENTI et al., 2007).

3.2.2.2 - Gás natural

O gás natural pode ser encontrado de forma associada a campos produtores de petróleo denominado gás associado ou de forma isolada, gás não-associado. Nesse último caso, uma parte do gás é reinjetado nos poços para aumentar a percentagem de recuperação de óleo cru.

No primeiro caso, mais comum nas reservas brasileiras, o gás extraído costuma apresentar maior teor de hidrocarbonetos pesados (C^{3+}, por exemplo), já o gás não-associado apresenta basicamente na sua composição o componente metano (CH_4).

O gás natural para comercialização, de uma forma geral, é alimentado nas UPGN's, nas quais será separado em duas frações:

a) uma gasosa, denominada gás seco, constituída principalmente de metano;
b) uma líquida denominada líquido de gás natural (LGN), que poderá ser posteriormente fracionada em etano e propano, além de servir de base para o GLP e o condensado de gás natural, também chamado de gasolina natural (fração C^{5+}).

A fração C^{5+} vem ganhando importância para a produção de petroquímicos, sendo que a rota de produção de petroquímicos de primeira geração a partir desta corrente baseia-se principalmente no craqueamento catalítico sobre a zeólita ZSM-5.

Após o processamento, o etano e o propano são encaminhados a produtores de segunda geração, para serem usados como insumos petroquímicos (NOVA PETROQUÍMICA, 2008). Para a separação comercial de etano petroquímico, atualmente utiliza-se o processo de turboexpansão, que também possui bom rendimento na recuperação de propano (VAZ et al., 2008).

O condensado de gás natural apresenta elevado teor de parafinicidade e possui faixa de destilação próxima à da nafta petroquímica obtida pelo refino do petróleo, sendo excelente carga para a produção de petroquímicos.

No Brasil, o destino da corrente C^{5+} é diferenciado para cada unidade produtora em função de sua localização geográfica. Ocorre que, na maioria dos locais onde é produzida no país, esta corrente não é utilizada diretamente, sendo simplesmente misturada ao petróleo. Entretanto, com o aumento da produção e do processamento do gás natural projetado para os próximos anos, o volume desta corrente C^{5+}deve aumentar de forma significativa, bem como o interesse em seu beneficiamento, com a separação dos compostos mais pesados presentes no gás (VAZ et al., 2008; TOLEDO et al., 2008).

O gás natural pode ser caracterizado por suas diferentes aplicações que compreendem o mercado de combustíveis (uso energético) e o mercado de bens de consumo finais (uso não energético), como matéria-prima para a indústria química e petroquímica que será o foco desta dissertação. A tabela 3.4 mostra algumas das aplicações da matéria-prima gás natural.

Tabela 3.4 Aplicações da matéria-prima gás natural

Setor	Aplicações
Industrial	Geração de calor de processo/Energia elétrica
Residencial/Comercial	Cocção/Aquecimento de água
Transporte	GNV - Gás Natural Veicular

Fonte: Elaboração própria

Dentre as aplicações citadas anteriormente, a principal utilização do gás natural é para fins energéticos nas termelétricas e nos sistemas industriais para produção de calor, em geral.

Porém, seu uso de maior valor é como matéria-prima para a indústria química e petroquímica para a produção de eteno, metanol, uréia, amônia, hidrogênio, entre outros produtos finais, como pode ser observado na figura 3.8.

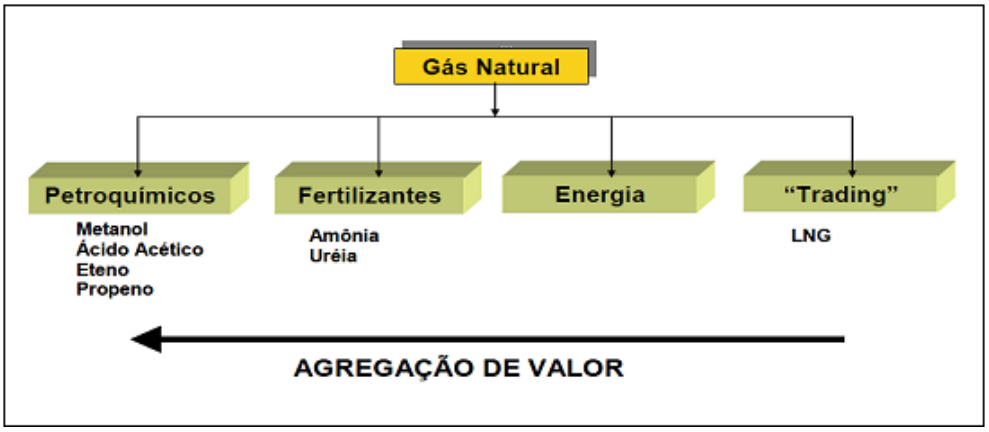

Figura 3.9: Cadeia de agregação de valor na aplicação do gás natural

Fonte: ABIQUIM, 2007

A oferta de eteno proveniente do gás natural está diretamente relacionada com qualidade e quantidades de eteno no gás, ou seja, é necessário um adequado teor de etano contido no gás a fim de viabilizar a produção do petroquímico básico eteno. As reservas provadas[5] de gás natural no Brasil são detalhadas na tabela 3.5 .

Tabela 3.5: Reserva provada de gás natural no Brasil

Região	Volume (Bilhões de m3)	%
Norte	53,2	15,3
Nordeste	50,9	14,6
Sul-Sudeste	243,8	70,1
Total	347,9	100

Fonte: ABIQUIM, 2007

Fazendo uma comparação com as reservas mundiais de gás natural, o Brasil ainda precisa caminhar bastante para alcançar um valor de reserva provada considerável, como pode ser comprovado na tabela 3.6.

[5] Reservas provadas são aquelas que, com base na análise de dados geológicos e de engenharia, estima-se recuperar comercialmente com elevado grau de certeza (ANP, 2007)

Tabela 3.6: Reservas mundiais de gás natural por região/país

Região/País	Volume (Trilhões de m3)
Oriente Médio	72,13
Europa/Ex-União Soviética	64,01
África	14,9
Ásia Pacífico	14,4
América do Norte	7,46
América Central e Sul	7,02
Argentina	0,5
Bolívia	0,74
Brasil	0,31
Colômbia	0,11
Peru	0,33
Trinidad e Tobago	0,55
Venezuela	4,32
Outros	0,17
Total OPEP	88,58
Total não OPEP	91,25
Total mundo	**179,83**

Fonte: Adaptado de BP-Amoco/ANP

Devido a este baixo valor de reserva provada em comparação com outros países, a expansão da demanda no Brasil do gás natural, principalmente para a utilização como matéria-prima petroquímica fica prejudicada.

3.2.2.2.1 – O mercado de gás natural no Brasil e no mundo

A participação do gás natural na Matriz Energética tem sido crescente tanto nos mercados brasileiro quanto no internacional. Os mercados apresentam diferentes estágios de maturidade e suas aplicações diferem de acordo com as ligadas a disponibilidade desse consumo.

A produção brasileira de gás natural não é suficiente para atender toda demanda doméstica deste produto, com isso é necessário fazer importação, principalmente da Bolívia. (Abiquim, 2007). Recentemente novas ofertas de gás natural foram obtidas por meio da importação de GNL – Gás Natural Liquefeito e esta nova alternativa de suprimento

possibilitará o atendimento à demanda das unidades térmicas, além de cobrir déficit na importação, ou na produção nacional.

No Plano Estratégico até 2020 no Brasil, a previsão de oferta de gás natural para 2012 é de 134 milhões de m3/dia. Neste total, estão considerados 72,9 milhões de m3/dia ofertados pela área de Exploração & Produção, 30 milhões de m^3/dia importados da Bolívia e 31,1 milhões de m^3/dia de GNL importado. A Empresa de Pesquisa Energética, do Ministério de Minas Energia fez uma previsão de oferta interna um pouco superior, considerando já a participação do desenvolvimento de recursos não-descobertos a partir de 2016, conforme pode ser visto no na figura 3.9.

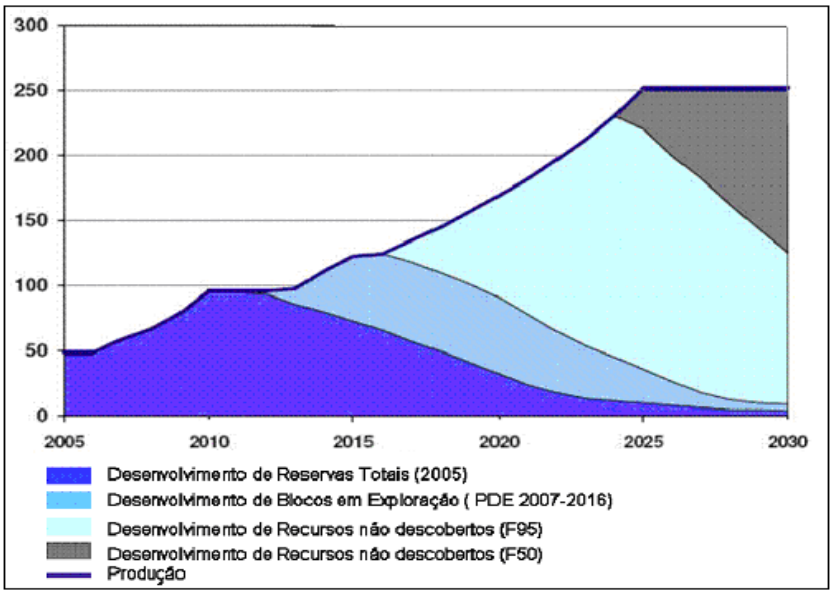

Figura 3.10: Evolução da produção doméstica de gás natural em milhões de m^3 por dia

Fonte: ABIQUIM, 2007

Existem dois cenários de demanda para a geração térmica a partir de gás natural: o médio, que corresponde a condições normais de geração de energia elétrica; e o máximo, no caso da necessidade do despacho máximo das termelétricas. Com isso, define-se dois níveis de demanda, no qual o máximo corresponde a um cenário menos favorável de geração de energia elétrica de outras fontes. A tabela 3.7 apresenta a demanda total de gás natural prevista para o Brasil até 2020:

Tabela 3.7: Projeção de demanda de gás natural até 2020 em milhões de m^3 por dia

Demanda	2006	2010		2015		2020	
		Inferior	Superior	Inferior	Superior	Médio	Máximo
Sem geração térmica	40,2	59,4	61,1	86,8	93,1	128,4	128,4
Com geração Térmica	6,1	39,4	39,4	39,4	39,4	48	73,6
Total	**46,3**	**98,8**	**100,5**	**126,2**	**132,5**	**176,4**	**202**

Fonte: ABIQUIM, 2007

Observa-se um ligeiro crescimento na projeção da demanda representando uma perspectiva de manutenção de níveis de preços elevados de gás natural sendo um fator impactante para o consumo como uso energético e matéria-prima.

A tabela 3.8 mostra o balanço entre a oferta e demanda do gás natural para os próximos anos até 2010.

Tabela 3.8: Balanço Oferta e demanda de gás natural em 2010-2020 (milhões de m^3/por dia)

	2010		2015		2020	
	Médio	Máximo	Médio	Máximo	Médio	Máximo
Demanda Total	113,5	137,1	144,9	169,5	176,4	202
Oferta Máxima	129,5	129,5	159,7	159,7	189,5	189,5
Saldo	16	-7,7	14,9	-9,8	13,1	-12,6

Fonte: ABIQUIM, 2007

Observa-se que para os próximos anos em condições normais de geração de energia elétrica (cenário médio) que não haverá a necessidade de importar GNL para atender a demanda doméstica. Porém, em condições menos favoráveis (cenário máximo), onde se trabalha no limite máximo das necessidades térmicas haverá um déficit de gás natural que poderá ser suprido através da implantação de novas unidades de GNL.

A figura 3.10 mostra o histórico do consumo mundial de energia e projeções para os próximos anos até 2020. Observa-se que o consumo mundial do gás natural aumentará nos próximos anos, porém o consumo de carvão tenderá a diminuir, já os consumos de renováveis e de óleo ficarão praticamente constantes.

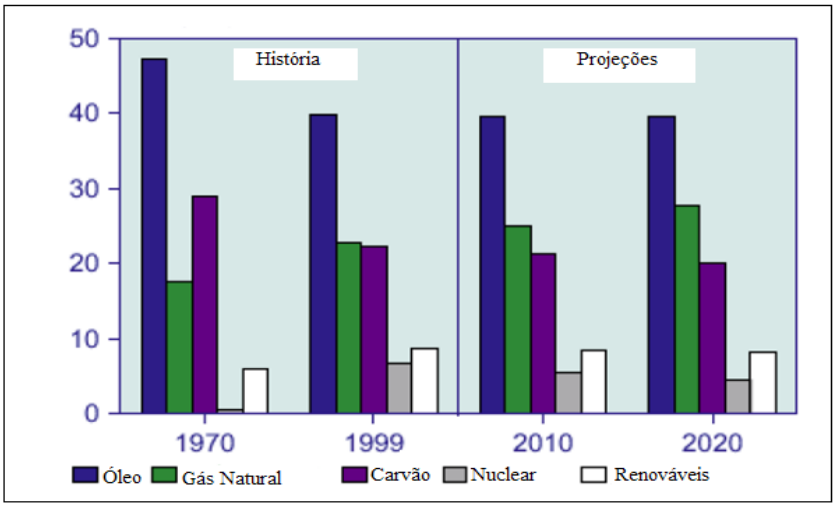

Figura 3.11: Contribuição para o consumo mundial de energia por tipo de combustível (1970-2020)

Fonte: Adaptado de Ribeiro, 2003

3.2.2.3 – Hidrocarbonetos Leves de refinaria (HLR)

As correntes de Hidrocarbonetos Leves de Refinaria (HLR) também conhecido como Gás de Refinaria são constituídos de diversas misturas de gases oriundos de diferentes tipos de unidades em uma refinaria, tais como o Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC), a Reforma Catalítica, o Coque de Petróleo, entre outras unidades. Desta forma, o HLR também varia de acordo com a matéria-prima utilizada (tipos de petróleos processados) e das condições de operação de cada unidade

Em geral, o HLR apresenta significativa quantidade de hidrogênio (tipicamente, de 10 a 30% em volume), etano (de 10 a 25%) e eteno (de 10 a 20%) o que o torna atraente como matéria-prima petroquímica, bem como quantidades menores de outros hidrocarbonetos, como propano, propeno, butanos e butenos, etc.

Além desses, observa-se a presença de diversos contaminantes, como H_2S, CO, CO_2, O_2, NOx, sulfurados,além de arsênio (As), fósforo (P), mercúrio (Hg), etc. (ABIQUIM, 2008).

Na maioria das vezes o HLR é aproveitado como gás combustível na própria refinaria produtora e sua utilização na petroquímica torna-se viável somente em concentrações que sejam expressivas em etano e eteno no HLR. Desta forma, o uso desta matéria-prima petroquímica tem se mostrado limitado restringindo a sua utilização como carga complementar em projetos de desgargalamento de plantas próximas às refinarias. Algumas das restrições ao se utilizar esta matéria-prima são descritas:

a) o potencial de produção de eteno a partir de gases de refinarias isoladas é ainda pequeno para viabilizar, por si só, plantas de escala mundial de eteno e seus derivados;

b) o HLR envolve significativos investimentos em compressores e dutos para o seu transporte por longas distâncias;

c) é necessário que a refinaria tenha condições de suprir-se adequadamente do combustível alternativo HLR como insumo energético;

c) a necessidade de um sistema de tratamento de contaminantes, que implica desafios tecnológicos considerando a diversidade desses contaminantes, suas concentrações e variabilidades; para ser utilizado como matéria-prima petroquímica

e) a necessidade de investimentos significativos na planta para processamento do etano e recuperação de eteno, além do impacto no balanço de gás combustível da central petroquímica.

A determinação do potencial de utilização de HLR como matéria-prima no Brasil e no mundo depende de diversos fatores, como por exemplo, a possibilidade de uma determinada refinaria dispor de gás natural para substituir e liberar o HLR, da existência de uma central petroquímica localizada próxima à refinaria, da quantidade e qualidade de HLR disponível e investimentos envolvidos como citado anteriormente. No Brasil, o potencial de utilização de HLR como matéria-prima petroquímica é ainda muito baixo.

Para exemplificar a quantidade de HLR disponível em uma refinaria, pode ser citado o caso da REVAP – Refinaria Henrique Lage da Petrobras, que tem capacidade para processar 251 mil bpd de petróleo e produz cerca de 1 milhão de m^3/dia de HLR (ABIQUIM, 2008).

Mesmo o HLR contendo hidrocarbonetos de interesse para a área petroquímica, essa quantidade ainda não é suficiente para viabilizar os investimentos necessários para recuperação, na própria REVAP, do etano e eteno presentes, com isso o HLR acaba sendo consumido como gás combustível na refinaria.

No Brasil só existe apenas um único caso de aplicação do HLR como matéria-prima petroquímica que é ampliação da Petroquímica União (PQU) onde o seu uso pode ser justificado devido à remoção de gargalos existentes naquela central.

A utilização do HLR para produção de petroquímicos implica a necessidade de se dispor de suprimento de gás natural para uso energético nas refinarias, em substituição ao HLR. Em decorrência da situação instável hoje observada na Bolívia, grande fornecedor de gás natural para o Brasil, o suprimento de gás natural não se mostra favorável para permitir o deslocamento do HLR para uso diferente daquele atualmente utilizado nas refinarias.

Sendo assim, é possível concluir que o HLR apresenta sérias restrições de ordem econômica para o seu aproveitamento como matéria-prima petroquímica no período analisado pelo presente estudo, isto é, até 2020 que deverá se restringir como carga complementar de plantas petroquímicas já existentes, localizadas próximas das refinarias, como o caso da PQU, ou caso contrário somente como gás combustível da própria refinaria.

3.3 - A evolução do mercado dos principais produtos petroquímicos e seus derivados e possíveis impactos na balança comercial

Durante muitos anos, o mercado petroquímico era baseado predominantemente em eteno, cuja produção global crescia a taxas em torno de 7 a 8 % ao ano até meados de 1990. Porém, este panorama vem mudando e hoje já existe uma diferença substancial na previsão de crescimento da demanda, entre os produtos petroquímicos (PLOTKIN, 2005).

Enquanto a demanda de eteno cresce 3% a.a., a de propeno cresce 5% a.a. A maior demanda pelo propeno é estimulada pelo crescimento do polipropileno, que corresponde a 64 % da aplicação do propeno. Dentro deste contexto, verifica-se uma clara modificação entre a relação de demanda de eteno e propeno (PLOTKIN, 2005).

Na figura 3.11 é observado o grande aumento da capacidade instalada nas centrais petroquímicas quando se refere ao propeno, principalmente quando o COMPERJ estiver em plena operação.

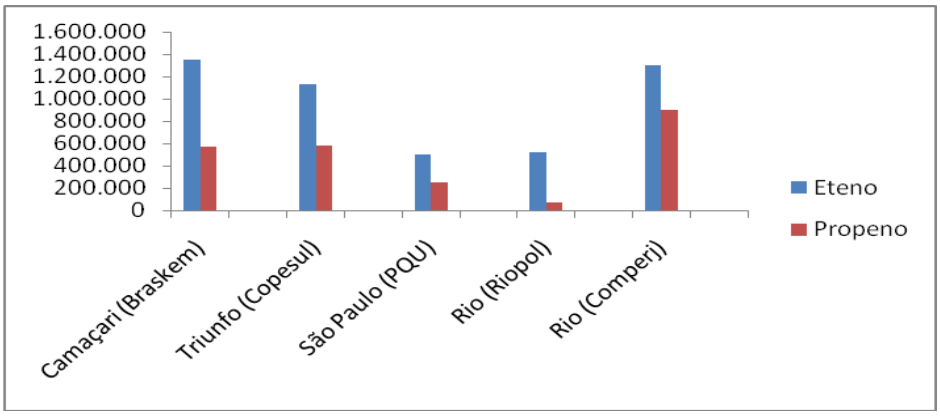

Figura 3.12: Capacidade instalada dos principais produtos petroquímicos básicos por central petroquímica

Fonte: Adaptado de ABIQUIM, 2007

Através das mudanças no setor petroquímico se consegue fazer uma análise de suprimento de matéria-prima por setor para os próximos anos. Em relação ao mercado mundial, a maior parte dos novos projetos de polietilenos (PE) e de polipropileno (PP) está sendo implantada no Oriente Médio, principalmente pela enorme vantagem de custo das matérias-primas etano e propano, separadas do gás natural associado ao petróleo (ABIQUIM, 2007).

As empresas da área de petróleo e petroquímica estão se preocupando em aumentar a sua capacidade produtiva, devido ao aumento da demanda por resinas, como por exemplo a resina politereftalato de etileno (PET).

Cada vez mais tem se observado a necessidade de refinar petróleo de forma integrada focando neste aumento considerável para atender esta demanda crescente.

A cada ano a demanda interna de produtos derivados do petróleo, tais como as resinas plásticas tem crescido bastante em torno de 13% só no primeiro semestre de 2008 em comparação com 2007 Boa parte deste crescimento foi suprido por importações que somaram 521, 7 mil toneladas (MENDONÇA, 2008).

O crescimento da demanda de derivados é baseada no crescimento do PIB, considerando um aumento de 4% ao ano, a demanda de derivados cresce, em média, 3%. (SOUZA, 2007). Desta forma, cada vez mais tem se observado a necessidade de refinar petróleo de forma integrada focando neste aumento considerável para atender esta demanda crescente.

Existe atualmente no Brasil um plano de exportação de derivados e até o presente momento exporta-se gasolina, óleo combustível e importa-se Gás Liquefeito do Petróleo mais conhecido como GLP, diesel e nafta. Esta última, por sua vez, em torno de 30 % como citado anteriormente. Dentro das ampliações das refinarias como foi falado no capítulo 2 está se colocando refinarias para otimizar diesel e quando estas novas unidades entrarem em operação, a projeção é que o país consiga a auto-suficiência em diesel.

Através da implantação do Programa de antecipação do Gás (Plangás) tem-se ainda grande chance de se alcançar a auto-suficiência em GLP em 2010, ou 2011. Porém existe uma grande dificuldade quando se refere ao derivado nafta, devido às características do petróleo nacional , que não produz nafta com grau de parafinicidade necessária para a indústria petroquímica. Com o Comperj, o país conseguirá processar o petróleo de forma a atender a demanda de nafta petroquímica, diminuindo a dependência da importação.

A região Sudeste será a mais beneficiada com este novo empreendimento conseguindo manter a competitividade dentro do país e também para exportação, invertendo desta forma o quadro econômico.

De posse das projeções da Associação Brasileira das Indústrias Químicas (ABIQUIM) para a demanda dos dois principais produtos petroquímicos (eteno e propeno), e considerando a atual oferta desses produtos, é possível fazer uma previsão do cenário do mercado petroquímico para o ano de 2020, e a provável influência do Comperj neste cenário.

3.3.1 - Projeção da Demanda de Petroquímicos Básicos

A demanda de produtos petroquímicos básicos, assim como a grande maioria dos produtos apresenta forte relação com o Produto Interno Bruto (PIB). Com isso, na maioria das vezes, as projeções da demanda de produtos petroquímicos são baseadas na expectativa de crescimento do PIB local (MOREIRA, 2007). Ligado ao crescimento da economia do Brasil e mundial há um considerável aumento por poliolefinas, contribuindo desta forma para uma considerável elevação na produção por produtos petroquímicos básicos, tais como eteno e propeno.

Os mercados dos produtos petroquímicos básicos eteno e propeno são distribuídos em diversos derivados muito utilizados em vários setores dentro da economia nacional, conforme pode ser observado nas figuras 3.12 e 3.13:

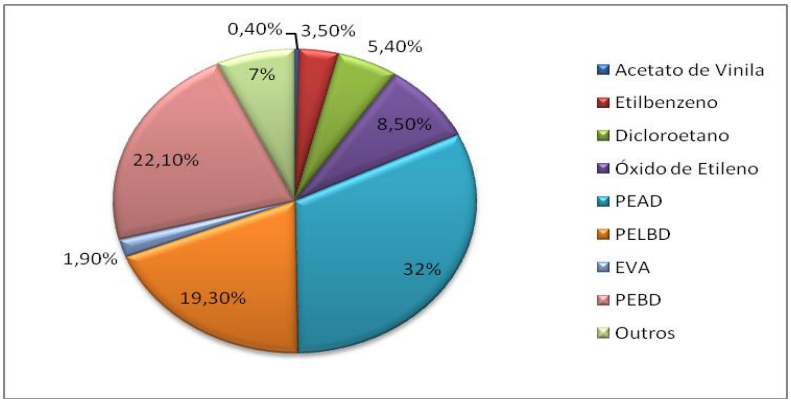

Figura 3.13: Distribuição da demanda de Eteno
Fonte: Adaptado da ABIQUIM, 2007

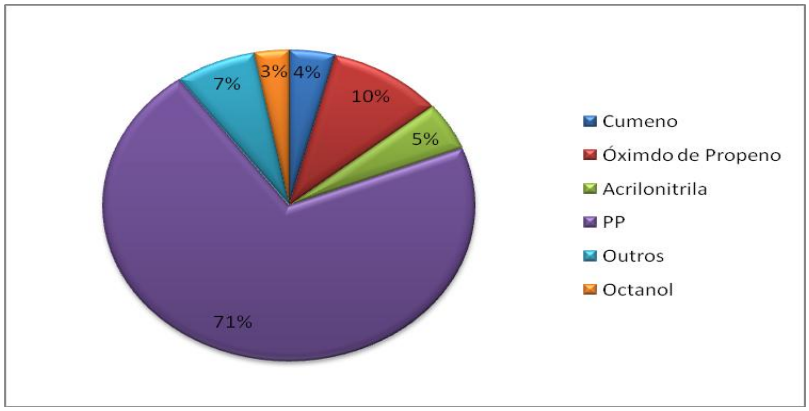

Figura 3.14: **Distribuição da demanda de Propeno**
Fonte: Adaptado da ABIQUIM, 2007

Como pode ser observado nas figuras 3.12 e 3.13 existe uma grande variedade de derivados dos produtos petroqumicos básicos eteno e propeno, confirmando o grande potencial destes na indústria petroquímica. Em relação ao propeno, o polímero polipropileno (PP) derivado deste monômero apresenta 71% do total, sendo bastante significativo esta fatia no mercado petroquímico. Este fato pode ser comprovado devido ao considerável aumento da demanda por este petroquímico nos últimos anos e para os próximos anos este cenário só tende aumentar.

3.4.1.1 Demanda de eteno no período de 2006-2020.

De acordo com as projeções, a demanda por eteno aumentará consideravelmente nos próximos anos, como pode ser observado na figura 3.14

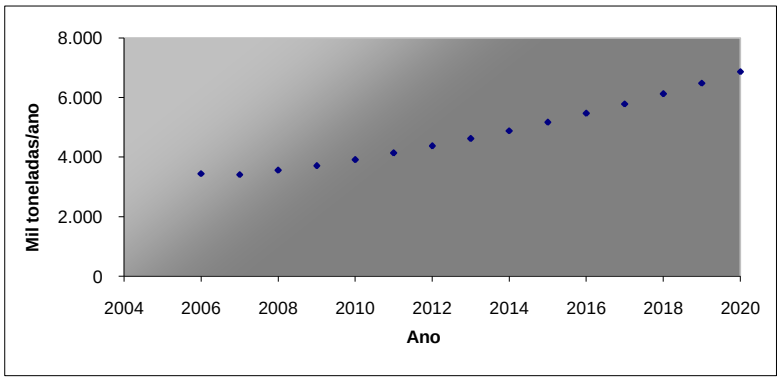

Figura 3.15: Projeção de demanda 2006-2020 para Eteno em mil toneladas/ano

Fonte: Adaptado de ABIQUIM, 2007

3.4.1.2 Demanda de propeno no período de 2006-2020.

Da mesma forma que o eteno, a demanda por propeno também crescerá bastante nos próximos anos, conforme pode ser observado na figura 3.15 e o principal motivo deste aumento é a evolução acentuada de seu principal derivado polipropileno, conforme dito anteriormente. A principal utilização deste monômero é para produção de resinas termoplásticas, principalmente polipropileno.

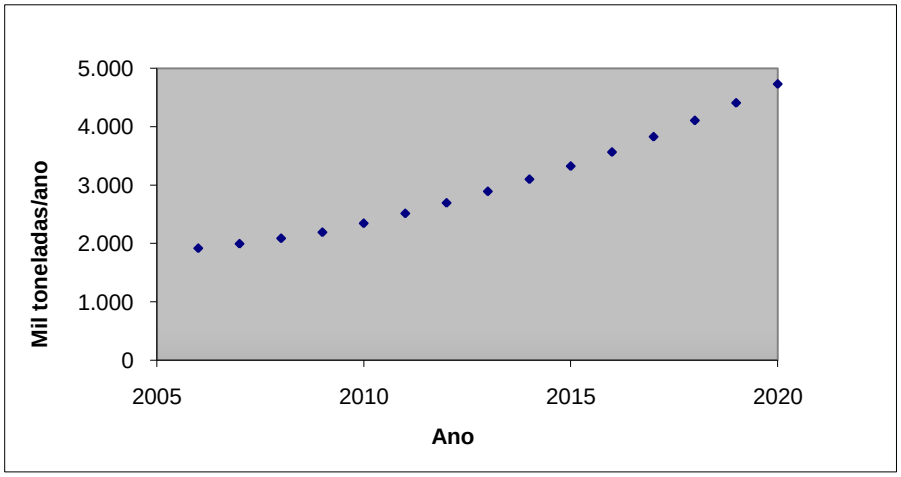

Figura 3.16: Projeção de demanda 2006-2020 para Propeno em mil toneladas/ano

Fonte: Adaptado de ABIQUIM, 2007

3.4.2 - Projeção da Oferta de Petroquímicos Básicos

As projeções de ofertas dos principais petroquímicos básicos, eteno e propeno, resultaram de informações diretamente fornecidas pelos produtores (Camaçari[6], COPESUL, PQU, BRASKEM[7] e Petrobras) e do levantamento dos principais projetos de aumento da capacidade de produção anunciados pelas empresas fabricantes.

As figuras 3.10 e 3.11 mostram uma projeção da oferta de eteno e propeno, respectivamente desde 2006 e a previsão até 2020 estando incluídos projetos em andamento e os que estão em fase final de aprovação, pois dependem da disponibilidade de matérias-primas e fechamento de alguns investimentos pelos acionistas.

A projeção da oferta de petroquímicos básicos até 2020 considera as capacidades atuais somadas aos projetos de ampliação das novas unidades já anunciadas para o próximo período, conforme dados da ABIQUIM 2008. A figura 3.16 mostra como está a oferta do petroquímico básico eteno para os próximos anos.

---

[6] Antiga COPENE
[7] Antigo RIO POLÌMEROS

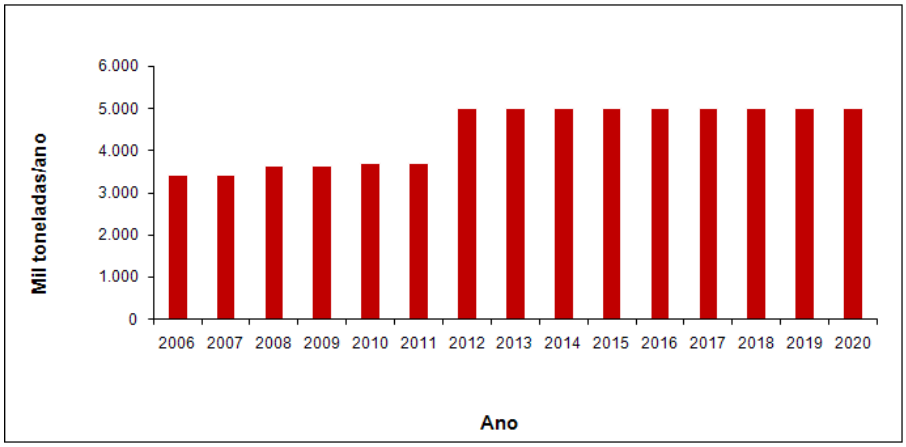

Figura 3.17: Projeção da Oferta para Eteno (2006-2020) em toneladas/amo

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de ABIQUIM, 2007

De acordo com a projeção mostrada na figura 3.10 a oferta para o produto petroquímico eteno terá a um ligeiro aumento a partir de 2009 ficando praticamente constante até 2011. A partir de 2012 observa-se um aumento considerável ficando constante até 2020. Este aumento é conseqüência do início da produção de eteno no COMPERJ, cuja previsão de inauguração ocorrerá neste período. Da mesma forma, a figura 3.11 mostra como está a oferta do petroquímico básico propeno para os próximos anos.

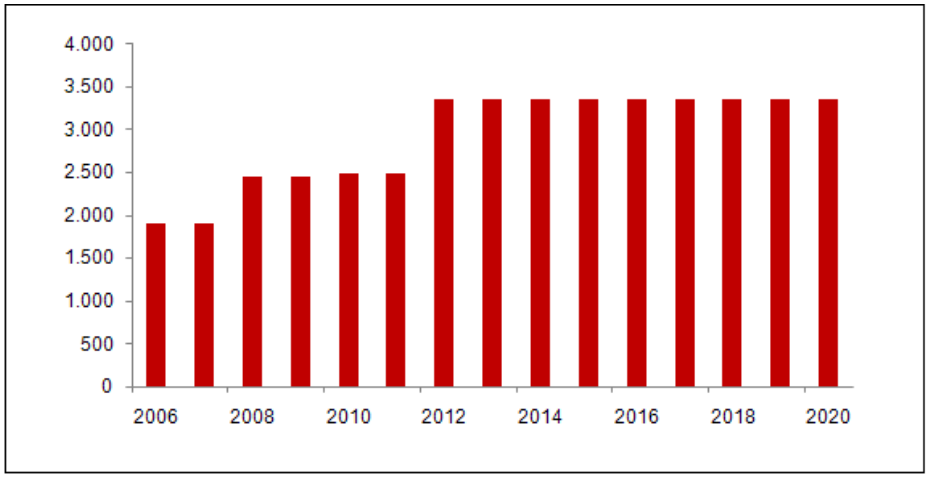

Figura 3.18: Projeção da Oferta para Propeno (2006-2020) em toneladas/amo

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de ABIQUIM, 2007

Pela análise da figura 3.11 observa-se um aumento da oferta em 2008 permanecendo constante até 2011 e que no ano seguinte volta a crescer permanecendo constante até 2020.

Este último aumento pode ser explicado pela implantação do Comperj que ocorrerá neste período.

3.4.3 - Balanço Oferta x Demanda de Petroquímicos Básicos

A partir dos dados de demanda projetada e oferta estimada pode-se fazer um balanço da oferta e demanda, e petroquímicos básicos para os próximos anos e obter o cenário petroquímico até 2020, como pode ser observado nas figuras 3. 18 e 3.19:

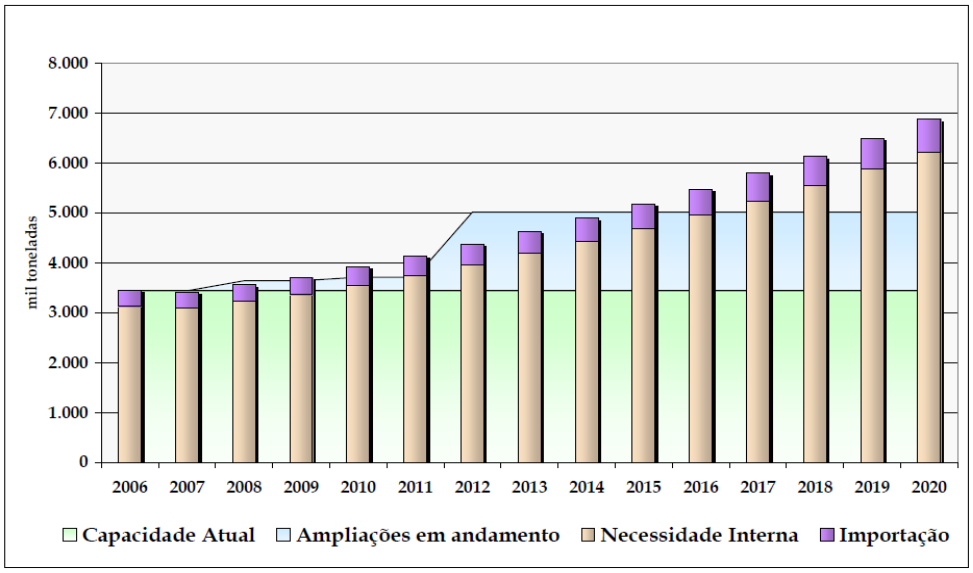

Figura 3.19 : Balanço oferta e demanda de eteno no Brasil até 2020

Fonte: ABIQUIM, 2007

Ao analisar a figura 3.18 observa-se que a necessidade interna de eteno crescerá consideravelmente nos próximos anos, porém a oferta permanecerá praticamente constante. Mesmo com a importação e futuras ampliações ainda existirá um déficit na balança comercial deste produto em 2020, que diminuirá principalmente com o Comperj. Até 2014 o crescimento de consumo de eteno será suficiente, a partir daí será necessário um incremento de aproximadamente 1,2 milhões de toneladas na produção para atingir cerca de 7,0 milhões de toneladas em 2020.

A necessidade de importação de eteno (sob a forma de produtos como o polietileno e o PVC) poderá também ser reduzida, no entanto, pela entrada em operação de projetos de

produção de eteno e derivados a partir do etanol. No início de 2008, os projetos divulgados previam a implantação de 3 unidades até 2012, totalizando uma produção anual de 610 mil t (GOMES, 2008).

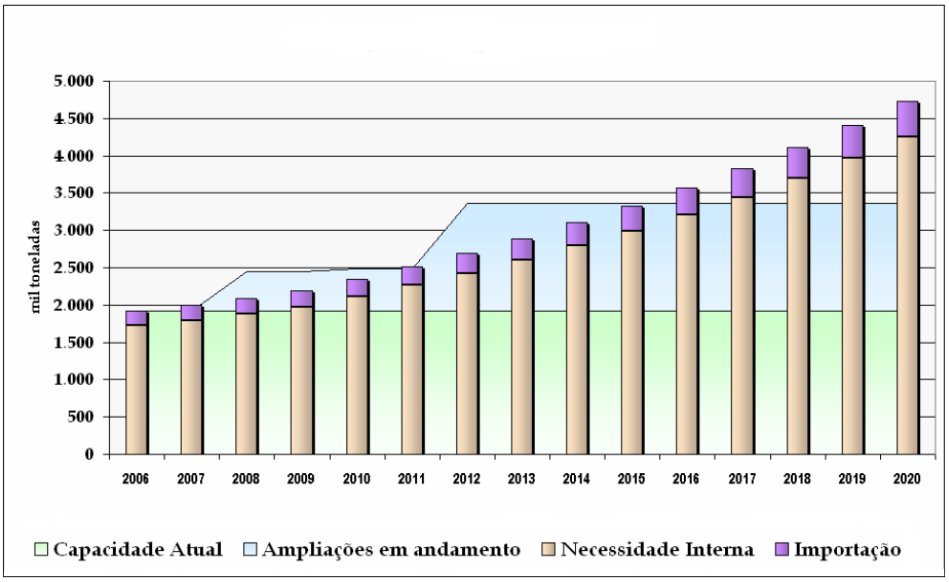

Figura 3.20: Balanço oferta e demanda de propeno no Brasil até 2020

Fonte: ABIQUIM, 2007

Em relação ao balanço comercial do propeno, ou seja fazendo uma comparação entre a projeção de demanda de propeno com a oferta deste petroquímico para os próximos anos até 2020, observa-se também que haverá um déficit deste produto para o ano de 2020.

Essa previsão de desbalanceamento entre a oferta e demanda de propeno gera grandes perspectivas de investimentos tanto nas centrais petroquímicas quanto nas tecnologias e processos utilizados pelas refinarias a fim de se maximizar a produção desta olefina para atendimento da demanda futura. (MOREIRA, 2008).

A crescente demanda por produtos petroquímicos tem levado a um aumento da utilização da capacidade instalada da maioria das centrais petroquímicas. À medida que as centrais atingem o limite de utilização da capacidade instalada, a oferta de produtos já não se torna suficiente para atender a demanda e, com isso eleva a necessidade de importações, caso novos investimentos não para a ampliação da produção.

Logo, para ofertas de maior escala industrial será necessário a construção de novas centrais petroquímicas, com prazo de pelo menos cinco anos desde a concepção do projeto até

a operação comercial. Em contrapartida, o setor petroquímico de uma forma geral deverá ampliar seus investimentos para atender este acentuado crescimento interno para os próximos dez anos e se possível alcançar o mercado externo se os preços internacionais continuarem atrativos para as exportações.

3.5 – Os Desafios do Setor Petroquímico no Brasil e no mundo

No Brasil, as principais tendências do setor estão ligadas à disponibilidade das matérias-primas e aos investimentos necessários ao crescimento projetado para a economia brasileira até 2020, além da continuidade do movimento de consolidação dos grupos atuantes no setor.

A indústria petroquímica vem passando por importantes mudanças no cenário internacional, ligadas à disponibilidade e aos custos das matérias-primas, às mudanças na economia mundial e à emergência de novos mercados como China e Índia, cuja demanda por produtos químicos deverá dobrar nos próximos dez anos (MOREIRA *et al*, 2006).

Nos últimos anos, o ciclo de alta de preços dos produtos petroquímicos e os bons resultados econômico-financeiros do setor colaboraram para a consolidação das empresas nacionais. Em 2006, a Braskem[8] concluiu a incorporação de 13 unidades industriais em uma única empresa. Já a Nova Petroquímica adquiriu a participação da Basell no controle da Polibrasil e tornou-se a maior produtora de polipropileno do país (GOMES *et al*, 2006).

Um dos grandes desafios deste setor atualmente é a disponibilidade de matéria-prima petroquímica, principalmente da nafta, que devido ao petróleo nacional ser muito pesado as frações mais leves como a nafta ficam prejudicadas no processamento.

Adicionalmente, as matérias-primas petroquímicas são interpretadas como subproduto das refinarias, focadas no abastecimento de combustíveis. Por esse motivo, algumas oportunidades de maximização de produção de matérias-primas petroquímicas nem sempre são aproveitadas.

[8] Em janeiro de 2010 houve a consolidação dos ativos da Braskem e Quattor.

Como no Brasil existe esta escassez de matérias-primas convencionais para produção de petroquímicos, as empresas petroquímicas brasileiras optaram estrategicamente na busca de outros tipos de fonte alternativas de matérias-primas em substituição à nafta petroquímica, como por exemplo, o etano, propano, propeno e buteno, além de outras frações do refino.

Com isso, novas alternativas foram estudadas e implantadas pelas empresas petroquímicas e pela Petrobras, como o desenvolvimento de novos processos para a produção de propeno (FILHO, 2009).

Em relação ao mercado mundial o cenário é de preços elevados e alta demanda por outros derivados energéticos que concorrem com o mercado da nafta petroquímica, logo este fato é um risco grande para a indústria petroquímica nacional, principalmente para novos investidores.

No Brasil e no mundo, devido a este esgotamento das fontes tradicionais de matérias-primas, uma maior integração das petroquímicas com as refinarias seria uma ação importante para solucionar o suprimento no setor petroquímico. A integração da cadeia visa obter uma maior otimização da capacidade de processos.

A fim de diminuir a escassez de matérias-primas existem algumas alternativas que podem ser levadas em consideração: desenvolvimento de processo para maximizar a eficiência da produção de petroquímicos básicos nas refinarias, maior utilização do gás natural, implantação de novos projetos próximos às fonte de etano e utilização de correntes de refinaria pelas centrais petroquímicas.

3.6 - As Resinas Termoplásticas e sua Evolução dentro do Mercado Nacional e Internacional

Nas unidades e/ou empresas de segunda geração são produzidas resinas termoplásticas (polietilenos e polipropileno) e petroquímicos intermediários, a etapa imediatamente a jusante da primeira geração. Os produtos intermediários podem ser: ácido tereftalático, estireno, etilenoglicol, estireno, fenol, caprolactama, acrinonitrila, acetato de vinila, óxido de eteno, óxido de propeno, ácido acrílico, monocloreto de vinila (MVC), diisocianato de tolueno

(TDI), entre outros. A partir do processamento dos petroquímicos básicos ou dos intermediários, na chamada segunda geração petroquímica, têm-se os petroquímicos finais. (PELAI, 2006).

Na ponta final da cadeia existe a terceira geração, que processa produtos intermediários e da segunda geração petroquímica em produtos finais petroquímicos, como PVC, poliestireno, ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), resinas termoestáveis, polímeros para fibras sintéticas, elastômeros, poliuretanas, bases para detergentes sintéticos e tintas. Podem ser utilizados nos mais variados segmentos, como embalagens, construção civil, elétrico, eletrônico e automotivo (DVORSAK *et al*, 2005).

Como foi observado anteriormente, o mercado dos produtos petroquímicos básicos do Brasil tem evoluído muito nos últimos anos, assim como o mercado de seus derivados. Esta evolução é conseqüência da grande demanda por produtos de terceira geração, resinas plásticas como PET, PTA, PP, PS, PVC e Polietilenos (PE) que tende a aumentar ainda mais nos próximos anos.

A figura 3.21 mostra a evolução da demanda das principais resinas termoplásticas no país em tonelada/ano até 2020 atendendo à crescente demanda doméstica por produtos petroquímicos

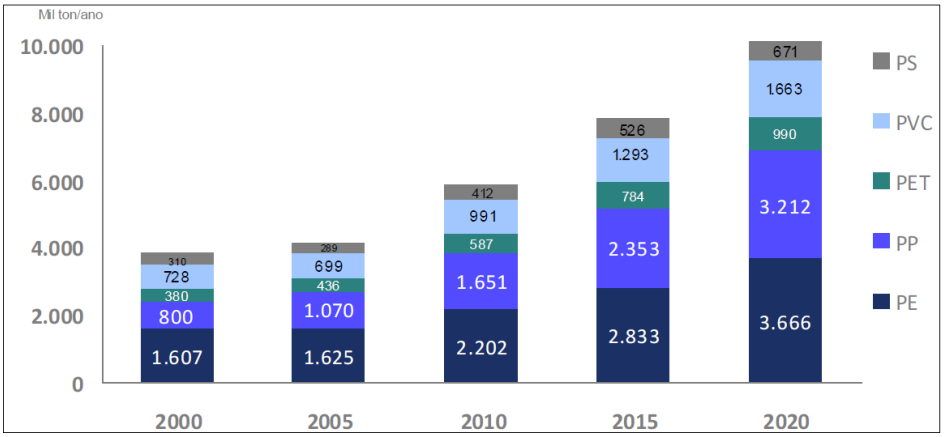

Figura 3.21: Crescente demanda doméstica por resinas termoplásticas

Fonte: PETROBRAS, 2009

Na figura 3.20 observa-se que a previsão é que se tenha um aumento considerável da demanda de todos os tipos de resinas termoplásticas até 2020, em especial do polipropileno e polietileno. Uma grande parte da demanda de propeno e eteno será suprida quando o complexo petroquímico Comperj for inaugurado, pois haverá grande disponibilidade de propeno, cerca de 881.000 t/ano, conforme detalhado anteriormente, assim como de eteno.

Automaticamente quando a demanda dos produtos finais da cadeia petroquímica aumenta, a demanda por produtos de segunda geração (eteno e propeno) também aumenta proporcionalmente, assim como os derivados de primeira geração: nafta petroquímica, obtida através do refino do petróleo.

A figura 3. 22 mostra como será a evolução do consumo aparente dos derivados do eteno, tais como polietileno de alta densidade (PEAD) e de polietilenos de baixa densidade (PEBD) e o polietileno linear de baixa densidade linear (PELBD).

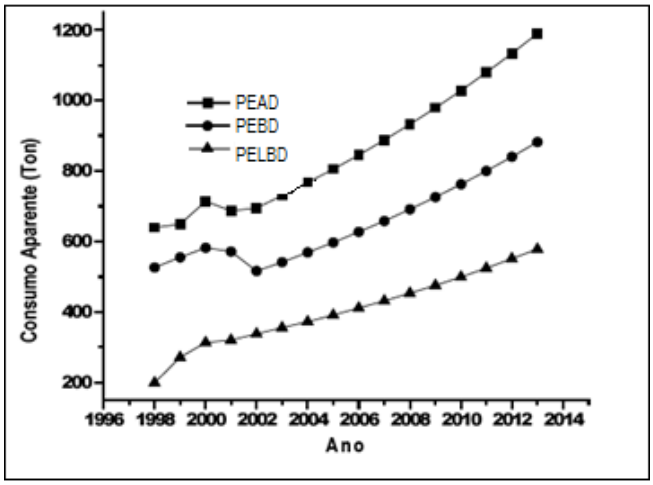

Figura 3.22: Consumo Aparente de Poletileno até 2014

Fonte: MOREIRA et al, 2009

3.7 – Principais *Players* da Indústria Petroquímica Brasileira e Mundial

De acordo com levantamentos e estudos realizados pelo SIQUIM da UFRJ em 2004 foram encontradas cerca de 40 empresas internacionais e 41 empresas nacionais cujo negócio está relacionado com a comercialização de produtos básicos, intermediários e/ou polímeros.

No mapa da integração e diversificação dos *players* da indústria petroquímica mundial e nacional feito pelo SIQUIM encontram-se todas estas empresas. Porém, com intuito de

exemplificar estes *players* da indústria petroquímica mundial e nacional foram escolhidas algumas empresas para análise como pode ser observado na figura 3.23.

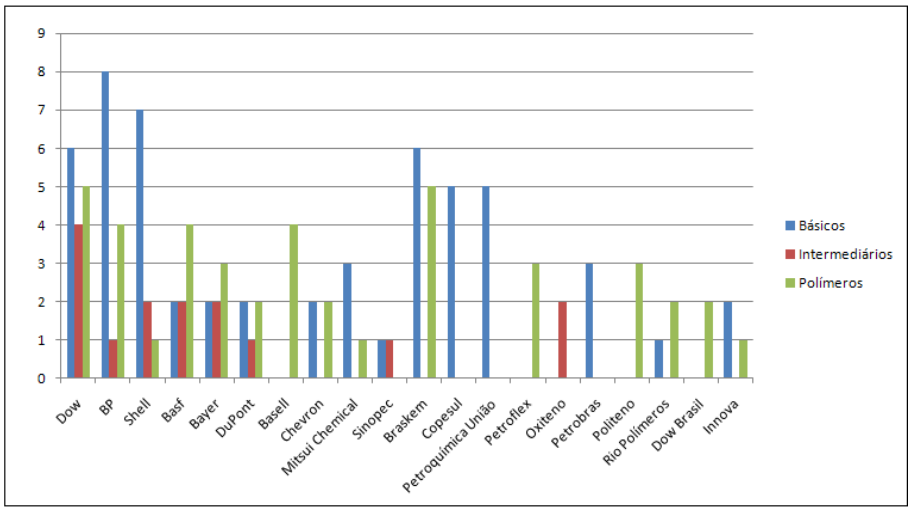

Figura 3.23: *Players* na Indústria Petroquímica Mundial

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados de KUPFER, 2004

Dentre as empresas citadas a que comercializa maior número de produtos básicos é a internacional de petróleo BP Global, já de intermediários é a Dow Chemical Company, ou somente Dow e em relação à comercialização de polímeros, a empresa petroquímica brasileira Braskem fica em primeiro lugar.

CAPÍTULO IV

A IMPORTÂNCIA DO COMPERJ DENTRO DO CONTEXTO DA INTEGRAÇÃO REFINO-PETROQUÍMICA

Este capítulo descreve um grande empreendimento dentro do país denominado Comperj e sua importância dentro do cenário da integração Refino-Petroquímica. Além de relatar a importância da integração Refino-Petroquímica dentro do parque econômico brasileiro.

4.1 – As Vantagens Econômicas da Integração Refino-Petroquímica

Com o acirramento da competitividade na indústria, é possível identificar uma acentuada distinção de posicionamento estratégico das empresas. Enquanto algumas empresas tradicionais perderam o interesse pelo negócio e venderam seus ativos, outras emergentes fortalecem-se no mercado principalmente através da maior integração do refino com a petroquímica (SANTOS et al, 2008).

O sinergismo proveniente da integração do refino com a petroquímica confirmada nas atuais tendências do mercado petroquímico é uma excelente oportunidade de negócio para as empresas que desejam se beneficiar das atividades existentes entre estas atividades aumentando sua competitividade.

As refinarias possuem um conhecimento tecnológico vantajoso para produção de petroquímicos e são grandes fontes de propeno, aromáticos e outras olefinas leves. Com a integração existe melhor suprimento de matérias-primas petroquímicas, maior agregação de valor aos produtos, melhor otimização da logística, melhor planejamento de produção com preços mais competitivos.

Algumas das alterações nos perfis de processo e produção das refinarias constituem oportunidades para a integração entre o refino e a petroquímica. Um exemplo é o desenvolvimento da tecnologia do FCC petroquímico, que maximiza a produção de olefinas, principalmente C_3 e C_2 (PIMENTA et al, 2004).

A indústria petroquímica requer grandes quantidades de nafta e de gás natural, duas matérias-primas que o Brasil não produz em quantidades suficientes para abastecer o seu mercado. A solução até então era a importação de nafta ou mesmo a importação de produtos petroquímicos acabados. Como o petróleo da Bacia de Campos por ser pesado é pouco valorizado no mercado internacional constitui-se uma equação desfavorável ao país. Em uma via o petróleo exportado com um deságio, em via contrária a nafta e derivados petroquímicos importados a altos preços gerando desta forma, um saldo negativo na balança comercial.

A tabela 4.1 mostra alguns dos principais projetos em desenvolvimento já com a integração refino-petroquímica.

Tabela 4.1: Projetos em desenvolvimento com integração refino-petroquímica

Empresas	Matéria-prima
Petroquímica Paulina S.A	Propeno da REVAP e REPLAN
PQU e Polietilenos União	Gás de refinaria (REVAP + RECAP) e nafta
Projeto Complexo Acrilico REGAP	Propeno da REGAP
COMPERJ	Petróleo nacional
Cia Petroquímica SUAPE	P-xileno importado e depois Comperj

Fonte: Adaptado de MAINNETI et al,2006

Desta forma a integração refino-petroquímica possibilita a solução deste problema, eliminando a dependência por matéria-prima, além de agregar valor ao petróleo nacional.

4.2 – O Mega Empreendimento COMPERJ

O Complexo nasceu da idéia de se criar uma unidade onde pudesse ter o refino do petróleo nacional voltado para a produção de petroquímicos básicos, de primeira geração, principalmente eteno e propeno, de modo a suprir toda a demanda de mercado necessária.

Este será o primeiro complexo petroquímico integrado no Brasil e poderá ser a primeira unidade no mundo, especialmente planejado para maximizar a fabricação de produtos petroquímicos e refino a partir de petróleo pesado nacional. O Complexo surge

como uma marca da excelência tecnológica e do pioneirismo utilizando uma tecnologia única do mundo o FCC Petroquímico e é partir dele que será possível este novo desafio de aproveitamento do petróleo nacional.

Essa nova tecnologia é o coração do Comperj e ajudará o país a eliminar a dependência de matéria-prima importada para a indústria petroquímica e dá ao petróleo da Bacia de Campos uma valorização antes impensável. No lugar de derivados combustíveis, o novo complexo produzirá produtos petroquímicos que apresenta valor comercial mais elevado.

Havia uma necessidade do país em processar cargas cada vez mais pesadas de petróleo, além da falta de nafta no mercado nacional. Adicionalmente, houve também um aumento considerável por produtos petroquímicos nos últimos anos fazendo com que diversos estudos estivessem voltados para melhor forma de integrar o refino com a petroquímica.

O Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj) será construído numa área de 45 milhões de metros quadrados em Itaboraí, com investimentos previstos em torno de US$ 8,38 bilhões. Este complexo produzirá resinas termoplásticas e combustíveis, o que estimulará a instalação de indústrias que têm nos produtos petroquímicos suas matérias-primas básicas. Segundo estimativas da empresa, o complexo irá gerar cerca de 212 mil empregos diretos e indiretos, sendo seu principal objetivo o incremento da produção nacional de produtos petroquímicos. As obras de terraplanagem já começaram e a implantação está prevista para 2012. (PETROBRAS, 2009).

A inovação vem do fato de ser um projeto pioneiro, onde há na mesma área industrial a refinaria, a central petroquímica e as fábricas de segunda geração e também de terceira geração que serão instaladas após a conclusão deste megaprojeto. Deste ponto de vista, pode-se dizer que existem diversas vantagens competitivas à indústria brasileira ao se utilizar uma tecnologia, como por exemplo, a produção em larga escala de matérias-primas petroquímicas, devido ao maior e melhor processamento do petróleo pesado nacional, especialmente do Campo de Marlim na Bacia de Campos.

A refinaria do complexo petroquímico apresenta um custo de 8,4 bilhões de dólares na UPB e 3,2 bilhões de dólares nas *dowstream* integrará o Complexo e produzirá insumos

petroquímicos visando satisfazer cada vez mais e melhor o mercado de termoplástico que se expande a cada ano. Além disso, também serão produzidos intermediários, tais como estireno, PTA e etilenoglicol. (PEREIRA et al, 2007).

Uma das vantagens que a integração refino - petroquímica do COMPERJ proporcionará é a estratégia logística, pois a matéria-prima que dará origem aos produtos petroquímicos, no caso a nafta estará sendo produzida no mesmo complexo petroquímico, facilitando dessa forma os processos que acontecerão subseqüentemente, como à produção dos produtos petroquímicos básicos de primeira geração: eteno, propeno, benzeno e p-xileno e produtos de segunda geração: polietileno, polipropileno, estireno e etilenoglicol.

A integração refino-petroquímica que irá ocorrer no COMPERJ pode ser observada no esquema representado na figura 4.1.

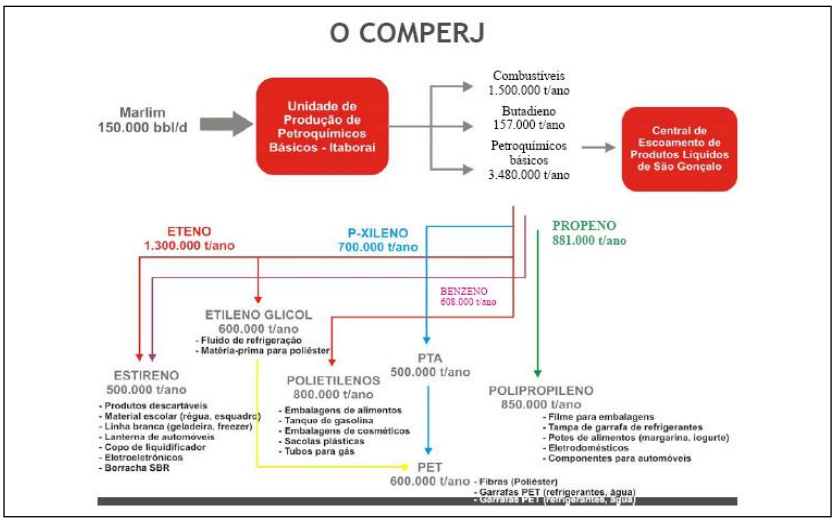

Figura 4.1: Integração Refino-Petroquímica do COMPERJ

Fonte: ABIQUIM, 2007

Como o Comperj é um complexo que integra propriedades de refinaria com a petroquímica haverá a formação de produtos de primeira geração, como por exemplo, o eteno e propeno e de segunda geração, como resinas termoplásticas de maior valor agregado.

As resinas que abastecem as indústrias de bens de consumo para a produção de manufaturas, tais como garrafas PET, embalagens diversas para as indústrias alimentícias e farmacêuticas e peças para as indústrias montadoras de automóveis e eletrodomésticos serão produzidas nas unidades UPA´s citada anteriormente.

A tabela 4.2 mostra a produção dos produtos de primeira e segunda geração que serão obtidos no Comperj.

Tabela 4.2: Produção dos produtos de 1° e 2 ° geração do Comperj

Produto	Produção (Kta)	Geração
Diesel	535	1°
Nafta	284	1°
Coque	700	1°
Eteno	1300	1°
Propeno	881	1°
Benzeno	608	1°
Butadieno	157	1°
p-xileno	700	1°
Enxofre	45	1°
Polipropileno	850	2°
Polietilenos	800	2°
Estireno	500	2°
Etilenoglicol	600	2°
PTA	500	2°
PET	600	2°

Fonte: AZEVEDO, 2007

Estima-se que 30% da produção dos produtos petroquímicos de segunda geração citados na tabela 4.1 sejam destinados à exportação que ajudará a sustentar a viabilidade econômica do projeto.

O complexo petroquímico integrado consumirá petróleos nacionais pesados produzidos pela ampla gama de produtos de primeira e segunda geração e será de extrema importância para indústria petroquímica nacional seja do ponto de vista de abastecimento quanto do ponto de vista econômico, pois ambos os setores serão beneficiados com este novo empreendimento. O país será o primeiro a utilizar a tecnologia de FCC petroquímico para processar petróleo pesado, conforme será mostrado neste trabalho.

O Brasil consome aproximadamente dez milhões de toneladas de nafta petroquímica e precisa importar cerca de 30% deste volume. O restante é atendido pela produção das refinarias do país. Com a implantação do novo Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ) instalado em Itaboraí, no Estado do Rio de Janeiro este número irá diminuir consideravelmente.

A infraestrutura logística do Comperj em Itaboraí também é um fator dominante que garante ao empreendimento elevada eficácia operacional. A sua localização muito próxima da Bacia de Campos, 160 Km é atendida por ferrovias e rodovias que facilitam o escoamento da produção dos produtos e derivados. Com isso, o Comperj estará totalmente integrado à Reduc e ao Cenpes, aos terminais das ilhas d`água e redonda (30 Km), aos postos do Rio de Janeiro e Itaguaí, bem como do terminal de Angra dos Reis (157 Km). Além disso, a existência de uma área disponível para futura expansão também foi um fator condicionante (COMPERJ, 2009)

O Comperj transformará o perfil sócio-econômico da região de influência do empreendimento, como os municípios formadores do Conleste: Cachoeira de Macacu, Casimiro de Abreu, Guapimirim, Itaboraí, Magé, Maricá, Niterói, Nova Friburgo, Rio Bonito, Rio de Janeiro, São Gonçalo, Saquarema, Siva Jardim, Tanguá e Teresópolis. Além de consolidar como grande concentrador de oportunidades de negócios no setor de petroquímicos e gerar milhares de empregos diretos e indiretos.

As empresas Andrade Gutierre, Norberto Odebrecht e Queiroz Galvão uniram-se para formar o Consórcio Terraplanagem Comperj (CTC) e realizar a obra de Terraplanagem, Drenagem e Anel Viário, de forma a preparar a área destinada à construção e montagem do complexo. Este empreendimento tem valor estimado em 820 milhões e serão movimentados 55 milhões de m^3 de terra até a conclusão das etapas (CTC, 2009).

O Complexo terá capacidade para processar 150 mil barris/dia de óleo pesado nacional proveniente da Bacia de Campos e visa utilizar petróleo pesado nacional como matéria-prima para a produção de petroquímicos. Esta alternativa contempla a utilização de tecnologias inovadoras que podem vir a ser uma solução definitiva para a questão da matéria-prima petroquímica no país, viabilizando futuras expansões da petroquímica nacional. Além disso, o projeto pretende consumir volumes elevados de petróleo pesado nacional, que atualmente é exportado com desconto sobre a referência internacional. Uma das vertentes da justificativa deste empreendimento é a de que o Brasil exporta produto que vale menos, ou seja, o óleo pesado que é produzido na Bacia de Campos, cuja cotação é menor.

Em uma mesma planta industrial haverá uma Unidade de Refino e de primeira geração (Unidade Petroquímica Básica – UPB) para produção de petroquímicos básicos, além de um conjunto de unidades de segunda geração (Unidades Petroquímicas Associadas- UPA´s) que

vão transformar estes produtos básicos em produtos petroquímicos de primeira e segunda geração (TERABE, 2005).

Haverá ainda uma Central de Utilidades (UTIL), responsável pelo fornecimento de água, vapor, e energia elétrica necessários para a operação de todo o Complexo. A Unidade de Petroquímicos básicos é uma solução para a questão de matéria-prima petroquímica (FIRJAN, 2008).

A Unidade de Petroquímicos Básicos (UPB), uma vez que produzirá matérias-primas para a indústria petroquímica a partir do petróleo pesado da Bacia de Campos. Esta unidade impedirá que esse petróleo seja exportado a preços muito baixos. Como este petróleo é considerado de pior qualidade no mercado internacional, por ser pesado (baixo ºAPI), este insumo é comercializado com grande patamar de depreciação no mercado internacional.

A Unidade Petroquímica Básica, que é a unidade de refino com o FCC petroquímico, tem previsão de entrada no final de 2012, e as sete ou oito plantas da segunda geração, número ainda não definido entrará somente no segundo semestre de 2013.

O complexo produzirá eteno, propeno, aromáticos e petroquímicos de segunda geração, além de diesel, coque e nafta. Este grande empreendimento terá um importante papel na redução da demanda da nafta no país, pois deverá produzir, num horizonte de seis anos, alterações nesse quadro econômico, ao elevar a oferta nacional de produtos petroquímicos básicos.

A produção de petroquímicos básicos de primeira geração engloba os seguintes produtos: eteno (1,3 milhão de toneladas/ano), propeno (880 mil toneladas/ano), benzeno (600 mil toneladas/ano) e paraxileno (700 mil toneladas/ano). Já a produção de produtos petroquímicos de segunda geração engloba: estireno (500 mil toneladas/ano), etileno-glicol (600 mil toneladas/ano), polietilenos (800 mil toneladas/ano), polipropileno (850 mil toneladas/ano) e PTA/PET (500mil/600mil toneladas/ano) (PETROBRAS, 2008)

As empresas de terceiras geração que poderão ser atraídas pelo Complexo Petroquímico aumentando desta maneira a integração desde a matéria-prima até o produto

final que chega ao consumidor tais como sacolas plásticas, garrafas PETs entre outros produtos de terceira geração.

A crescente integração que vem ocorrendo entre o refino e a indústria petroquímica é uma alternativa que vem contribuindo para atendimento das necessidades de petroquímicos básicos, permitindo a expansão do setor através do aproveitamento das sinergias existentes nessas atividades.

Esta crescente integração entre o refino e a indústria petroquímica, já observada em países como África do Sul, Índia, Arábia Saudita e China, agrega valor a cadeia produtiva de derivados, uma vez que utiliza o petróleo como matéria-prima de baixo custo para produção de petroquímicos, derivados de maior valor agregado no mercado mundial. (SANTOS et al, 2006)

Diversos fatores contribuíram para o projeto de instalação deste complexo petroquímico, sobretudo, a diminuição da oferta e o conseqüente aumento da importação da principal matéria-prima petroquímica (nafta), tais como o aumento da oferta de petróleo pesado nacional, a venda do petróleo nacional com desconto de 10 a 20 dólares por barril no mercado internacional e a carência de alternativas para expansão do mercado petroquímico brasileiro.

É de extrema importância identificar a viabilidade técnica e econômica da integração refino/petroquímica no Brasil, o impacto desta integração na balança comercial de derivados como todo e as principais inovações tecnológicas na unidade de craqueamento catalítico fluido tanto no que diz respeito aos *hadwares* utilizados, quanto no catalisador utilizado que permitiram o aumento da produção de petroquímicos a partir do petróleo pesado, desde as simulações no projeto conceitual, planta piloto até a planta real.

Como o Comperj utilizará o petróleo pesado proveniente do Campo de Marlim, principalmente, durante muito tempo e antes de qualquer tipo de modificação no processo, haverá ainda diversos estudos de viabilidade econômica e ambiental a fim de verificar as diferentes possibilidades de processamento, tais como a mistura de diferentes tipos de petróleo no país (MOREIRA, 2008).

A implantação desse complexo agregará valor à economia nacional, devido à substituição da exportação de petróleo pesado, de menor valor no mercado, pela exportação de produtos de maior valor agregado a serem produzidos no Complexo. Portanto, esse projeto evitará que a Petrobrás tenha prejuízos de até US$ 2 bilhões por ano, de acordo com cálculos de executivos do setor (COMPERJ, 2009).

O Comperj permitirá um reforço de quase R$ 11 bilhões por ano ao PIB do Estado do Rio. Isto significa 84% da contribuição total de R$ 13 bilhões que o parque industrial representará para o PIB nacional. O crescimento do PIB nos municípios vizinhos ao complexo será da ordem de 39% (COMPERJ, 2009).

Mesmo cidades que em tese receberão menos investimentos, como é o caso de Tanguá e Guapimirim, passarão por um salto econômico. O Comperj também trará muitos empregos para as regiões próximas e para o Estado do Rio de Janeiro de uma maneira geral, aumentando desta forma o PIB do país. O início das operações do Complexo Petroquímico representará um incremento em torno de 150 mil empregos no Estado do Rio, com atratividade de aproximadamente 724 empresas de terceira geração (setor plástico). (Comperj, 2009).

O Centro de Informações do Comperj também será feito com tecnologias sustentáveis, visando um menor impacto na região de grande valor histórico. (O Globo, 2008). Com o Comperj a região Sudeste estará ativa perante aos principais players, de modo que, como foi feito com a aquisição da Ipiranga tenha-se também uma reorganização da parte relacionada à petroquímica do Sudeste visando sempre o valor econômico e financeiro. A figura 4.2 mostra os aspectos estratégicos do empreendimento e suas interfaces.

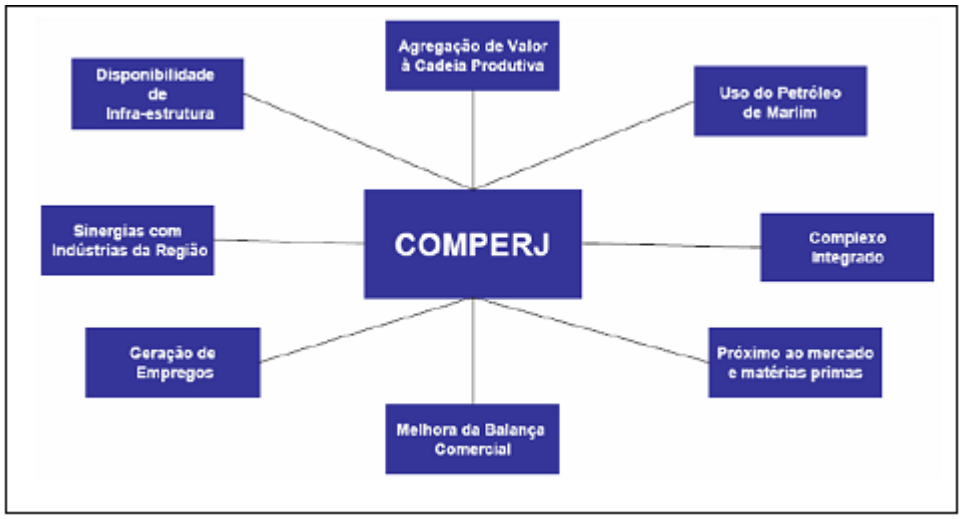

Figura 4.2: Comperj - Aspectos Estratégicos do Empreendimento

Fonte: Santos, 2008

A integração entre as operações de refino e a produção de petroquímicos de primeira e segunda geração contribuem para o melhor aproveitamento das correntes de unidades de maior complexidade e/ou para otimização energética em busca de uma emissão de quantidades menores de gases em unidades mais simples que são prejudiciais ao efeito estufa.

Esta integração é uma alternativa que vem sendo utilizada no mundo todo e contribui bastante para o atendimento da demanda crescente por petroquímicos básicos e de poliolefinas. Além disso, propicia uma melhor sinergia entre as diversas atividades relacionadas a um setor que está em crescente expansão: o setor petroquímico.

Com o Comperj o suprimento de matérias-primas, a partir do petróleo pesado poderá ser solucionado. Além disso, haverá uma maior valorização do petróleo produzido na Bacia de Campos e oportunidades de desenvolvimento de novas tecnologias para processar o petróleo pesado de forma integrada.

As obras do Comperj estão na fase de terraplanagem e as licitações da unidade da refinaria e coqueamento já foram feitas e os outros pacotes tecnológicos estão sendo finalizados na França e depois serão levados a mercado para cotação.

A diversificação em produtos de maior valor agregado, o acesso à matéria-prima mais barata, o desenvolvimento de uma posição de liderança em custos de certos produtos através

da alavancagem de sinergias, a competitividade através de escala de produção, a redução de custo e flexibilidade no uso de correntes de refino como matérias-primas são vantagens competitivas que torna atraente a integração de gás e refino com o setor petroquímico.

Com a integração, os custos com transporte e armazenamento serão menores, devido à melhor logística. Outra vantagem competitiva são as economias de escala, a flexibilidade operacional, a produção de derivados com maior valor agregado e a otimização de processo e o melhor uso das utilidades (SANTOS, et al 2006).

Além de todas as vantagens econômicas já relatadas, o Comperj também apresenta características ambientais bastantes favoráveis, pois é um projeto que consegue aliar a questão ecológica com as necessidades de desenvolvimento do país, através da redução dos impactos na comunidade onde estará inserido. Esta redução do impacto ambiental será dada através de monitoramento ambiental durante todo o tempo com padrões de desenvolvimento sustentável.

A Central de Utilidades do complexo (UTIL) responsável pelo tratamento de efluentes e pelo fornecimento de água, vapor e energia elétrica garantirá o aproveitamento inteligente dos recursos hídricos e um rigoroso controle de emissão de poluentes. Além isso, existirá também projetos de revitalização ambiental das áreas próximas, com plantio de mudas e reflorestamento das matas combinando o desenvolvimento econômico com a preocupação ambiental.

CAPÍTULO V

ANÁLISE DOS PROCESSOS CRÍTICOS DO COMPERJ E SUA EVOLUÇÃO TECNOLÓGICA

Este capítulo descreve a análise feita em relação aos processos críticos presentes no COMPERJ, tais como Destilação à Vácuo, Destilação Atmosférica, Hidrotatamento e o FCC Petroquímico para produção de insumos petroquímicos. Apresenta toda evolução destes processos ao longo dos anos e as diversas tecnologias utilizadas no Brasil e no mundo em relação a estes processos com base em estudo de patentes e artigos correlatos. Mostra como o desenvolvimento tecnológico afetou construtivamente a área de refino e petroquímica.

5.1 – Principais Processos Críticos

Em relação aos processos críticos que irão ocorrer no COMPERJ diversos estudos têm sido feitos para se obter produtos viáveis economicamente e ecologicamente.

O complexo contará com as unidades de Destilação Atmosférica, Destilação à Vácuo e FCC Petroquímico, sendo este último indispensável no processamento de petróleos do tipo Marlim, onde se deseja recuperar ao máximo as frações mais leves. Devido à presença de contaminantes, principalmente compostos de enxofre, o complexo deverá contar também com unidades de Hidrotratamento (HDT). A figura 5.1 apresenta um esquema de refino que contempla à Destilação Atmosférica, Destilação à Vácuo e o FCC convencional para a maximização da produção de gasolina.

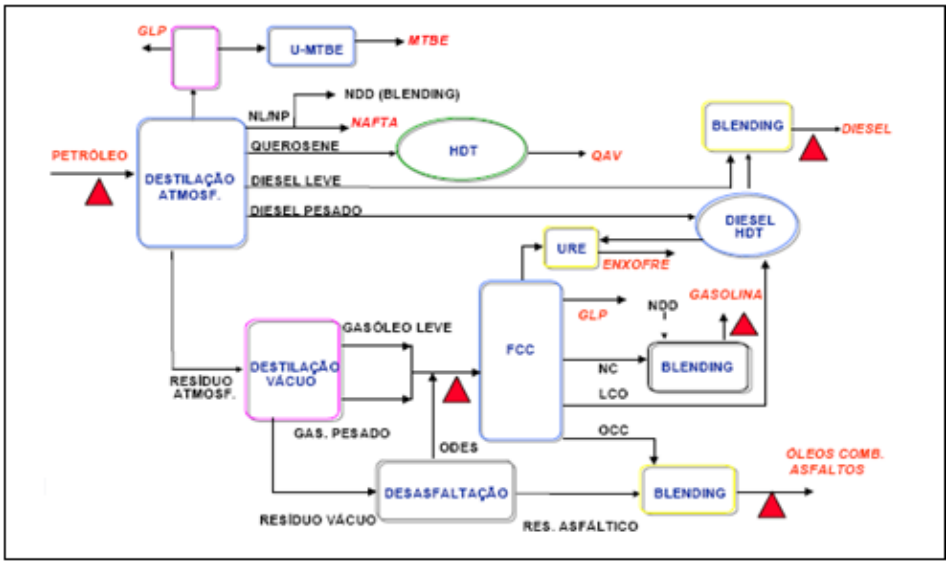

Figura 5.1: Esquema de Refino composto por Destilação Atmosférica, Destilação à Vácuo e FCC convencional.

Fonte: BUENO, 2003

Já a figura 5.2 mostra o provável esquema de refino do Comperj que ocorrerá de forma integrada com a petroquímica, contemplando também a destilação, porém utilizando a tecnologia inovadora de FCC Petroquímico que visa a produção de insumos petroquímicos, com a maximização de olefinas leves. No caso da refinaria petroquímica, o perfil de derivados que se pretende obter já está definido.

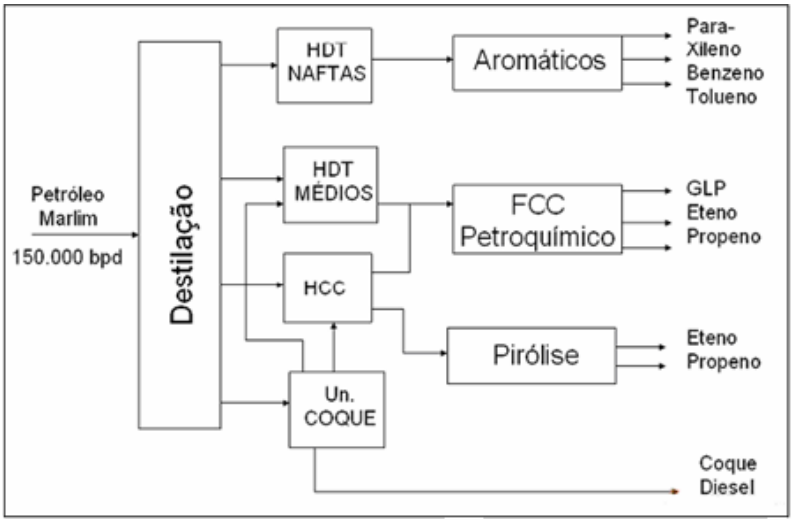

Figura 5.2: Representação esquemática do provável esquema de refino do Comperj

Fonte: MOREIRA, 2006

Observa-se na figura 5.2 que para cada tipo de fração existe uma unidade de HDT, para a nafta haverá um HDT naftas e para produtos de carga média haverá um HDT para médios.

5.1.1 - Destilação Atmosférica

A unidade de Destilação atmosférica é a principal torre em uma refinaria onde se consegue retirar a maior parte dos produtos.

As etapas do processo englobam duas etapas: primeiro um pré-aquecimento em torno de 120º a 160 º e um segundo aquecimento até 370º. Antes do acesso à coluna da destilação atmosférica, o petróleo é aquecido em fornos tubulares com queima de óleo e/ou gás até a temperatura de 700ºF (371ºC), evitando que ocorra a decomposição térmica (Fernandes, 2002). A operação é na pressão próxima a atmosfera, em torno de 118 Kpa no topo da torre e 178 Kpa na zona *flash*[9].

Como os diversos componentes do petróleo bruto apresentam tamanhos diferentes, peso e temperaturas de ebulição diferentes deve-se primeiramente separar este componentes. Devido a esta diferença pode-se separá-los facilmente pela Destilação Fracionada.

As torres de destilação atmosférica são torres cilíndricas contendo um conjunto de bandejas horizontais de borbulhamento (SILVA, 2001). A figura 5.3 mostra um esquema microscópico da separação que ocorre na Destilação Atmosférica.

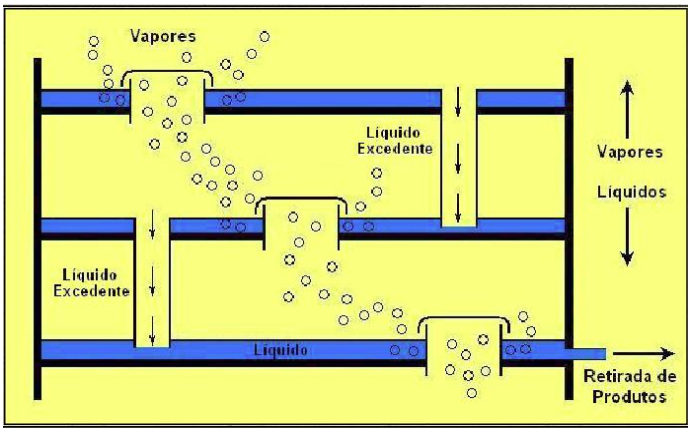

Figura 5.3: Esquema de separação na Destilação Atmosférica

Fonte: Curso de refino UFRN, PRH ANP

[9] Também conhecida com zona de vaporização.

O aquecimento costuma ser feito com vapor de alta pressão e a mistura entra em ebulição formando vapor (gases) e a maior parte das susbstâncias passa para a fase vapor. O vapor entra no fundo de uma coluna longa (coluna de destilação fracionada), cheia de bandejas, ou placas que possuem muitos orifícios ou proteções para bolhas a fim de permitir a passagem do vapor.

As placas aumentam o tempo de contato entre o vapor e os líquidos na coluna e ajudam a coletar os líquidos que se formam nos diferentes pontos da coluna. Há uma diferença de temperatura pela coluna, onde a parte mais quente fica embaixo e a parte mais fria em cima. O vapor sobe pelas placas da coluna se esfriando ao longo do percurso. As frações com alto ponto de ebulição se condensam nas bandejas inferiores (SILVA, 2001).

As frações não vaporizadas e depositadas no fundo da torre são extraídas para processamento nas unidades de destilação a vácuo (SILVA, 2001).

Quando a substância na forma de vapor atinge uma altura em que a temperatura da coluna é igual ao ponto de ebulição da substância, ela condensa e forma um líquido. A substância com o menor ponto de ebulição irá se condensar no ponto mais alto da coluna. Já as substâncias com pontos de ebulição maiores condensarão em parte inferiores da coluna. As placas recolhem as diferentes frações líquidas e as frações líquidas recolhidas podem: passar por condensadores, onde serão resfriadas ainda mais, e depois seguem para tanques de armazenamento, ou para outras áreas para passar por outros processos químicos, térmicos ou catalíticos (ALMEIDA, 2004).

A destilação atmosférica é muito útil para separar uma mistura de substâncias com diferenças pequenas em seus pontos de ebulição sendo uma etapa muito importante no processo de refino.

A grande maioria dos compostos que são separados na coluna de destilação não podem ser logo comercializados, pois muitos deles precisam ser processados quimicamente para gerar outras frações. Como por exemplo, pode-se citar a gasolina, onde apenas 40% do petróleo bruto destilado é gasolina.

No entanto, a gasolina é um dos principais produtos fabricados pelas empresas de petróleo. Em vez de destilar continuamente grandes quantidades de petróleo bruto, essas empresas utilizam processos químicos para produzir gasolina a partir de outras frações que

saem da coluna de destilação. É este processo que garante uma porção maior de gasolina em cada barril de petróleo bruto.

A separação do petróleo em frações é feita por destilação que pode ser conduzida em pressões super atmosféricas, atmosféricas e sub-atmosféricas. A necessidade de pressões sub-atmosféricas se deve ao fato de que de uma determinada temperatura (360 ºC) começam a ocorrer às reações de craqueamento térmico. Uma vez que nas frações pesadas ainda estão presentes componentes de valor comercial, como diesel e gasóleo, para recuperá-lo do resíduo atmosférico torna-se necessário proceder à Destilação à Vácuo, a qual permite a separação em temperaturas até 360 ºC, tais como nafta pesada, querosene e gasóleos atmosféricos. (ABADIE, 2003).

A figura 5.4 mostra o fracionamento realizado em uma torre de destilação atmosférica e seus principais produtos.

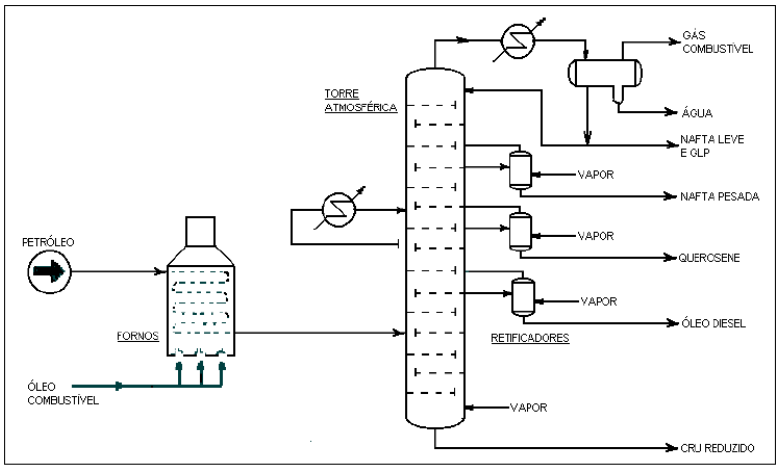

Figura 5.4: Fracionamento realizado na Torre de Destilação Atmosférica

Fonte: Fernandes, 2002

No fracionamento atmosférico como pode ser observado na figura 5.4 remove - se no topo da coluna de destilação atmosférica, compostos como o GLP (Gás Liqüefeito do Petróleo), utilizado como combustível doméstico, e a nafta leve, usada como combustível para a aviação. O produto restante desta redução, chamado de produto de fundo da torre, ou “cru reduzido” e com ponto de ebulição mais elevados, segue para a próxima etapa do fracionamento, que é a destilação a vácuo.

As frações mais pesadas provenientes do fundo da torre da destilação atmosférica são denominadas de resíduo atmosférico (BAPTISTA et al, 2006).

5.1.2 – Destilação à Vácuo

A torre de destilação a vácuo recebe como carga a corrente de resíduo atmosférico proveniente da destilação atmosférica (MOREIRA et al; 2007). A Destilação à Vácuo é usada para retirar do petróleo as frações mais pesadas, conseguindo fracionar o resíduo atmosférico.

Este processo utiliza ejetores de vapor ou bombas mecânicas como fonte de vácuo e a carga que processa é precisamente o resíduo da torre de destilação atmosférica aquecido a 400ºC (750ºF) (SILVA, 2001).

Esta destilação separa as frações restantes que não puderam ser destiladas a pressão atmosférica, como gasóleo leve de vácuo, gasóleo pesado de vácuo e resíduo de vácuo, óleo combustível, ou asfalto.

A coluna de destilação a vácuo, opera com uma pressão de 100 mmHg (ou 2 psia), portanto da pressão atmosférica. Esta redução na pressão permite que sejam separados ainda outros componentes do petróleo, os que não puderam ser removidos na etapa anterior, sem que para isso se tenha que promover aquecimento excessivo e assim provocar decomposição térmica dos componentes (FERNANDES, 2002). A figura 5.5 mostra um fluxograma de projeto de uma destilação à vácuo e suas respectivas frações.

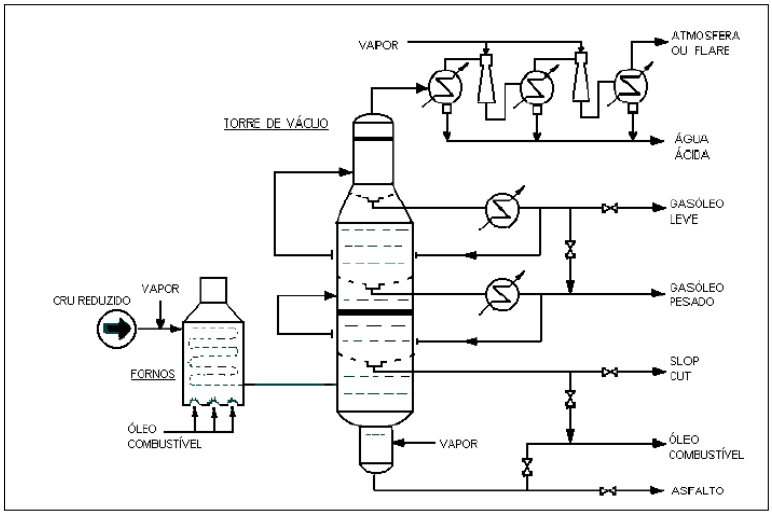

Figura 5.5: Fluxograma da Destilação à Vácuo
Fonte: FERNANDES, 2002

Os resíduos de vácuo que não conseguiram ser processados nesta etapa seguem para o processo de coqueamento retardado para serem transformados em produtos mais leves produzindo coque e zerando desta forma a produção de resíduos na refinaria.

O resíduo da destilação a vácuo pode ser usado para fazer asfalto de elevada impureza, ou pode servir de carga para a coqueria ou ser craqueado.

Tanto a torre de destilação atmosférica quanto a torre de destilação à vácuo produzem um gás de vácuo que é a carga para o craqueamento catalítico de gasolina e uma ou mais correntes de destilados pesados para estoques de óleo lubrificante (SILVA, 2001).

5.1.3 – FCC Petroquímico

O FCC inicialmente foi originalmente desenvolvido para a produção de gasolina de alta octanagem, mas a flexibilidade instrínseca do FCC permite que ele seja adaptado para diferentes objetivos de produção, como por exemplo, a maximização de destilados médios para óleos diesel ou de olefinas leves para a indústria petroquímica (GILBERT, 2006).

Desta forma, as unidades de FCC passam por uma nova fase na qual estão migrando para a produção de petroquímicos básicos, desempenhando um papel importante nos novos projetos de integração refino petroquímica.

As unidades de FCC que são direcionadas para a produção de petroquímicos básicos são comumente denominado FCC petroquímico, sendo um novo modelo de unidade de craqueamento catalítico fluido, além de ser uma significativa mudança na maneira de produzir petroquímicos básicos no país.

A configuração é essencialmente a de um FCC convencional, porém com condições operacionais são mais severas e um sistema catalítico especial. O aumento da temperatura reacional leva ao craqueamento das frações pesadas e médias, produzindo compostos leves da faixa do GLP e/ou do gás combustível, o que, associado ao uso de baixa pressão e de catalisadores adequados, maximizam o rendimento das olefinas leves, principalmente eteno e propeno (PINHO et al, 2005).

A carga para craqueamento não deve conter nem moléculas muito leves, nem pesadas demais. Os hidrocarbonetos muito leves são extremamente refrátrios ao craqueamento, exigindo um grau de severidade mais intenso do que o necessário às estruturas de maior massa molecular. Frações leves são de difícil craqueabilidade, ao mesmo tempo em que conseguem absorver boa parte da energia contida no catalisador regenerado, superaquecendo-se. Por outro lado, frações pesadas, em seus componentes saturados, são de fácil degradação pelo catalisador, porém produzem uma grande quantidade de coque e gás combustível, em face da maior quantidade de asfaltenos, organometálicos e outras impurezas contaminantes do catalisador. (ABADIE, 2003). Desta forma, deve-se encontrar a faixa adequada para craqueamento a fim de não comprometer o produto final.

A tecnologia do FCC Petroquímico tem por objetivo processar frações pesadas de petróleo nacional com o uso de coqueamento retardado em conjunto com hidrocraqueamento catalítico (HCC) e com craqueamento catalítico fluido (FCC), além de modificações operacionais no próprio processo de FCC que visam produzir ao máximo olefinas leves: eteno e propeno. Adicionalmente, o FCC Petroquímico produz também produtos aromáticos na faixa da gasolina, tais como benzeno e para-xileno.

Estes produtos finais são utilizados como blocos de construção para a indústria petroquímica e possuem no mercado grande valor agregado. Logo, o sistema catalítico e a severidade do processo deverão ser alterados de forma a aumentar o rendimento deste produtos através de mudanças nas características operacionais do projeto, como por exemplo:

a) aumento da temperatura de reação;
b) aumento da relação catalisador/óleo;
c) utilização de zeólita (ZSM-5)

Desta forma, todas essas medidas levam para um aumento de conversão paralelamente com aumento da produção de olefinas leves e aromaticidade da gasolina. Outro ponto a ser considerado é que ocorre também a diminuição na produção de óleo decantado, que por outro lado tona-se extremamente aromático e, portanto adequado para enquadramento como resíduo aromático RARO. Em contrapartida, não é viável operar uma unidade de FCC em alta severidade para maximização de destilados médios de boa qualidade.

Quando o Comperj estiver em plena operação, o eteno e o propeno, olefinas leves de maior interesse comercial, serão maximizadas pelo uso em paralelo do tradicional processo de pirólise e do processo inovador de craqueamento catalítico voltado para produção de petroquímicos. Os fornos de pirólise processarão as cargas mais leves e maximizarão a produção de eteno, enquanto o FCC Petroquímico processará as cargas mais pesadas e maximizará a produção de propeno, dessa forma, o complexo contará com uma relação de produção propeno e eteno mais equilibrada.

No mundo já existem algumas unidades de FCC, principalmente na Ásia, que atuam de forma totalmente integrada com a indústria petroquímica. Nestes casos, as unidades de FCC não operam maximizando a gasolina, mas sim o propeno. Assim, a decisão de investir nas refinarias para aumento de produção de petroquímicos dependerá de uma cuidadosa avaliação técnico-econômica de cada empreendimento, que levará em consideração os objetivos de cada refinaria e o atendimento do mercado de petroquímicos (Fu et al, 1998).

A figura 5.6 mostra um fluxograma de processo, já patenteado, de uma unidade de FCC utilizada no Brasil para maximização de destilados médios e produção de insumos petroquímicos. Neste processo injeta-se a carga fresca (27) na base do *riser* principal (30), onde encontra o catalisador quente trazido do regenerador (9) através do *stand-pipe* de catalisador regenerado (10). O catalisador quente vaporiza a carga fresca e inicia as reações de craqueamento catalítico na base do rise principal, que opera em condição mais branda. Os produtos de craqueamento e o catalisador desativado progressivamente pelo coque arrastam-se para o vaso do reator (3), equipado com um retificador de alta eficiência (33) (BAPTISTA et al, 2006).

Neste processo, o catalisador gasto e os produtos voláteis do craqueamento separam-se no vaso do reator e no retificador. O catalisador gasto encaminha-se de volta ao regenerador (9) via *stand-pipe* (7), onde se queima o coque, preparando o catalisador para um novo ciclo e gerando a maior parte da energia requerida pelo processo.

Os produtos voláteis do craqueamento saem do vaso (3) pela linha de transferência (1), sendo conduzidos à fracionadora principal (12), onde os produtos separam-se em função do ponto de ebulição (BAPTISTA et al, 2006)

No topo da coluna recolhem – se os produtocs mais leves, que são conduzidos ao condensador de topo (15) via linha (13). O condensador de topo separa os gases (14), principalmente hidrocarbonetos com menos de 5 átomos de carbono, conduzindo-os para área fria do FCC. Conduz-se a nafta leve rica em olefinas, produzida no *riser* principal e recolhida no condensador de topo (15) pela linha (16), para a seção de tratamento. Recolhem-se a nafta pesada e o LCO produzidos no *riser* principal, ambos de baixa aromaticidade, pelas retiradas laterais (17) e (18) da torre fracionadora principal (12) e encaminham-se para uma unidade de hidrotratamento, a qual não está representada. Retiram-se os fundos da fracionadora principal pela linha (26), para tancagem de óleo combustível. Injeta-se carga fresca pelo ponto (28) no *riser* secundário (23), que também recebe catalisador quente do regenerador (9) (BAPTISTA et al, 2006).

No *riser* secundário as reações de craqueamento se completam em condições de alta severidade para maximização de olefinas leves. Os produtos de reação e o catalisador gasto do *riser* secundário encaminham-se para o vaso (4) equipado com um retificador de alta eficiência (6), onde se procede a separação entre catalisador e produtos. O catalisador gasto do *riser* secundário conduz-se ao regenerador (9) misturando-se ao catalisador gasto do *riser* principal. Os produtos voláteis do *riser* secundário se conduzem via linha de transferência (2) para a torre fracionadora secundária, onde separam-se o gás (21), a nafta craqueada (23), o LCO aromático (24) e o óleo decantado (25). A seção de fracionamento separada do segundo riser evita que os seus produtos todos fortemente aromáticos, contaminem os produtos de aromaticidade mais baixa do *riser* principal. O óleo decantado do *riser* secundário tem teor mais alto de aromáticos e pode ser aproveitado como RARO[10] (BAPTISTA et al, 2006).

[10] Resíduos aromáticos de petróleo.

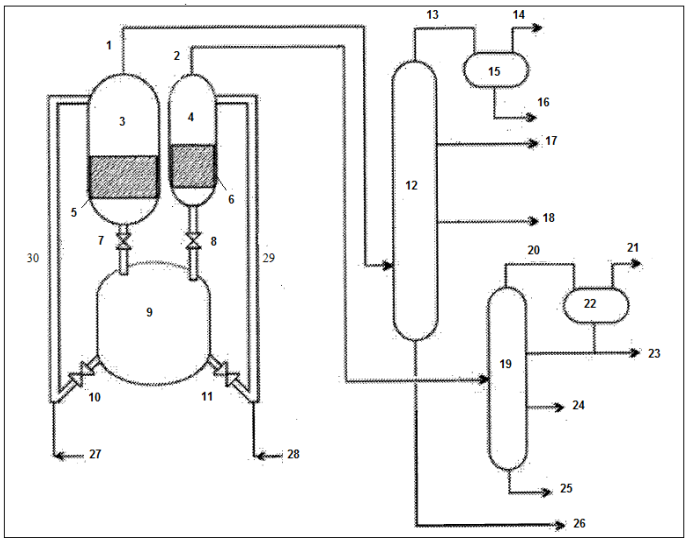

Figura 5.6: Fluxograma de Processo de uma unidade de FCC Petroquímico utilizado no Brasil

Fonte: Adaptado de BAPTISTA et al, 2006

O primeiro *riser*, principal, trabalha com baixa severidade onde a temperatura de reação é controlada na faixa de 460 ºC a 520 ºC, preferencialmente 480 ºC a 500 ºC. Já o riser secundário tem por objetivo maximizar a produção de petroquímicos e a temperatura de reação é controlada na faixa de 560 ºC a 650 ºC, preferencialmente 570 ºC e 620 ºC e a melhor ainda na faixa de 580 ºC a 610 ºC. As temperaturas de reação mais altas aplicadas neste riser são em virtude do aumento da demanda térmica que implicam em aumento das relações catalisador/óleo, para entre 10 e 40 (BAPTISTA et al, 2006).

Os insumos petroquímicos, olefinas leves na faixa de C_3-C_4, podem ser encaminhados para indústria petroquímica ou para unidades de alquilação ou de produção de MTBE[11]. No caso da refinaria petroquímica do Comperj estes insumos serão produzidos e utilizados dentro do próprio Comperj, facilitando ao máximo à logística.

O processo descrito é protegido pela patente no PI 0605009-3 e baseia-se em uma unidade de FCC com dois reatores *riser*, onde a carga para o processo é submetida a condições operacionais distintas em cada *riser*. No primeiro ajustam-se as condições operacionais adequadas à produção de destilado médio de baixa aromaticidade, ou seja, opera-se o *riser* com temperatura de reação baixa e relação catalisador/óleo baixa. Com isso, garante-se um destilado médio de excelentes qualidades para a incorporação ao pool de diesel.

[11] Metil terci - butil éter

Além de uma produção elevada de óleo decantado, tem-se uma produção reduzida de gasolina, GLP e insumos petroquímicos. Em contrapartida, no segundo *riser* ajustam-se as condições operacionais adequadas à maximização de petroquímicos, ou seja, opera-se o *riser* com temperatura de reação alta e relação catalisador/óleo. Com isso, a produção elevada de propeno e eteno é garantida, com rendimento baixo de óleo decantado e uma produção de gasolina de alta octanagem[12].

Adicionalmente, o catalisador utilizado neste processo gasto no primeiro *riser*, de baixa temperatura é misturado com o catalisador gasto no segundo *riser*, de alta temperatura, de forma que a mistura obtida tenha temperatura próxima à de retificadores convencionais (BAPTISTA et al, 2006).

Logo, esta nova configuração de FCC utilizando *risers* duplos operando em temperaturas diferentes è usada também para solucionar uma antiga dificuldade na tecnologia de craqueamento catalítico fluido que é o problema da baixa eficiência de retificação na operação de baixa severidade com o próprio catalisador funcionando como um fluido intrínseco ao processo.

A consecução simultânea de destilados médios de boa qualidade (LCO) e insumos petroquímicos, sem a utilização de reciclo, dentro de um mesmo esquema de integração torna o processo de FCC Petroquímico uma tecnologia inovadora no Brasil e no mundo.

A literatura não menciona a utilização de reatores duplos em unidades de FCC operando simultaneamente com único tipo de catalisador e em condições de baixa severidade e alta severidade para ao mesmo tempo conseguir maximizar destilados médios de baixa aromaticidade e produzir insumos petroquímicos com rendimentos superiores aos obtidos pelo processo de FCC convencional já encontrado no estado da técnica.

[12] Octanagem ou número de octanos (NO) é a propriedade do combustível que representa sua capacidade de resistir à compressão sem entrar em auto – ignição (HADDAD,1999).

5.2 – A Propriedade Intelectual e a sua Relação com a Evolução Tecnológica dos Processos Críticos do Comperj.

As patentes são uma ferramenta para o progresso tecnológico da humanidade, garantindo o retorno dos investimentos, estimulando novas invenções e gerando riquezas continuamente. Infelizmente, no Brasil o sistema de patentes é desacreditado por muitas empresas (MAIA, 2007).

Assim, s empresas investem pouco em P&D e, quando investem e obtêm êxito em uma invenção, muitas das vezes não se preocupam em depositar um pedido de patente por desconhecimento, ou por não querer. Nos países desenvolvidos, a maior parte dos gastos com P& D/patentes é efetuado por meio das empresas privadas, enquanto que no Brasil, é o estado que patrocina quase totalmente as pesquisas (MAIA, 2007). Mesmo com tantas dificuldades, o Brasil ainda consegue obter inovações tecnológicas e a área de petróleo e gás tem contribuído bastante para o crescimento do país.

As constantes alterações no perfil da demanda de derivados estimulam o desenvolvimento de inovações tecnológicas nos processos existentes e a introdução de novas fontes de matérias-primas como explicado nos capítulos anteriores. A tecnologia do FCC Petroquímico só foi possível devido aos grandes investimentos do país em pesquisa e desenvolvimento.

A tecnologia da Petrobrás em relação aos processos citados avançou muito nesses últimos anos e o resultado desse desenvolvimento pode ser observado através do número cada vez maior de patentes no campo técnico dessa área. A análise do estado da arte é de extrema importância para a identificação da evolução das tecnologias desenvolvidas ao longo dos anos não só pelas empresas de petróleo e gás, mas também pelas instituições acadêmicas que se interessam por essa área.

Desta forma, para melhor entendimento das tecnologias utilizadas no complexo petroquímico, deve-se procurar saber primeiramente como tem sido a evolução desses processos.

5.2.1 – Metodologias adotada

A análise da evolução dos processos críticos que estarão mutuamente integrados no Comperj foi realizada num período compreendido entre os anos de 2000 até 2009, empregando a base de dados científica SciFinder Escolar e Delphion. Outras bases de dados científicas também foram utilizadas na presente dissertação, tais como a USPTO, Espacenet, INPI e Science Direct com intuito de analisar as diversas inovações utilizadas nestes processos. A metodologia de pesquisa para acessar a base de dados Delphion foi dividia da seguinte maneira:

1) Seleção do campo técnico a ser estudado, no caso os processos críticos que vão ocorrer simultaneamente no COMPERJ;
2) Verificação na WIPO (World Intelectual Property Organization) desse campo técnico;
3) Verificação da classe Internacional de Patente no IPC (Internacional Patent Classification);
4) Identificação de palavras-chaves do campo técnico;
5) Buscas pelo título, resumo, corpo do texto e reivindicações.
6) Buscas por autor, por nome do inventor, depositante, tais como organização: Shell, Ipiranga, Petrobras, Exxon Móbil, entre outras empresas do ramo de petróleo e gás que atuam no setor de refino e petroquímica no Brasil e no mundo e/ou escritório de patente;
7) Busca por período de tempo (2000-2009), a fim de verificar como está a evolução das pesquisas em relação aos processos utilizados no Comperj ao longo dos anos.

O campo técnico o qual o estudo se refere enquadrou-se na classe internacional de patente C10G.[13].

Já em relação ao *SciFinder Scholar*, a metodologia utilizada para esta base foi a seguinte:

[13] Esta classe é referente à craqueamento de óleo de hidrocarbonetos, produção de misturas líquidas de hidrocarbonetos, por exemplo, hidrogenação destrutiva, oligomerização, polimerização, recuperação de óleo de hidrocarbonetos, reforma de nafta, misturas de refino, principalmente consistindo de hidrocarbonetos, entre outros.

1º) As buscas foram divididas pelo tipo processo;

2º) Fez-se um filtro dentro do período desejado (2000-2009);

3º) Utilizou-se as palavras –chaves: *Atmospheric Distillation*, *Vacuum Distillation* e *Petrochemical FCC;*

4º) Foram feitas buscas por empresa na parte referente ao refino buscas, tais como PETROBRAS e Shell.

Já em relação às outras bases (Espacenet, INPI, USPTO, Science Direct) a metodologia empregada seguiu o mesmo raciocínio de pesquisa.

5.2.2 – Resultados da prospecção

Ao fazer uma análise no *SciFinder Scholar* no período compreendido entre os anos 2000 a 2009 em relação às publicações referentes aos principais processos críticos do Comperj, tais como a Destilação Atmosférica, a Destilação à Vácuo e o FCC Petroquímico foram encontrados os seguintes resultados mostrados nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9

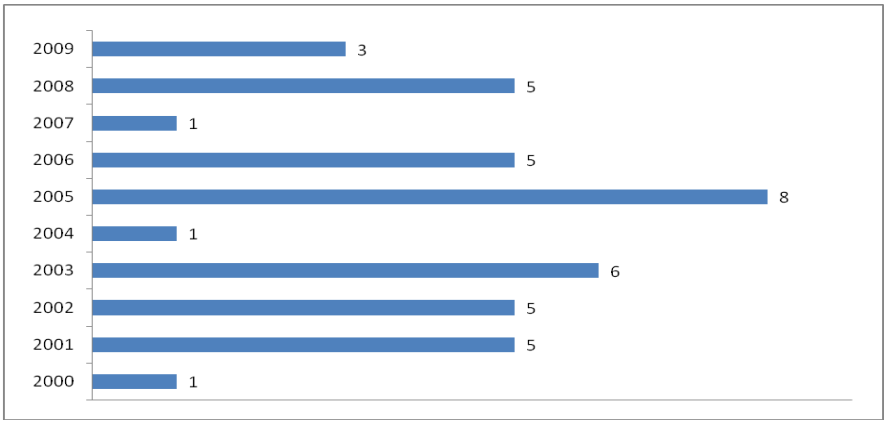

Figura 5.7: Evolução das publicações referente à Destilação Atmosférica

Fonte: SciFinder Scholar

Em relação ao desenvolvimento tecnológico do processo de separação física Destilação Atmosférica observou-se um aumento considerável no número de publicações envolvendo este processo como pode ser observado na figura 5.7. Utilizando a base de dados SciFinder Scholar foram encontrados cerca de 40 organizações que publicaram trabalhos onde a Destilação Atmosférica foi citada. Em 2005 foi o ano com maior número de publicações deste processo voltando a cair nos anos subseqüentes.

Já em relação à Destilação à Vácuo no mesmo período de avaliação entre os anos 2000 e 2009 foram encontradas 351 companhias/organizações que publicaram artigos, patentes e outros tipos de publicações que envolvem a Destilação à Vácuo e 2004 foi o ano com maior número como pode ser observado na figura 5.8.

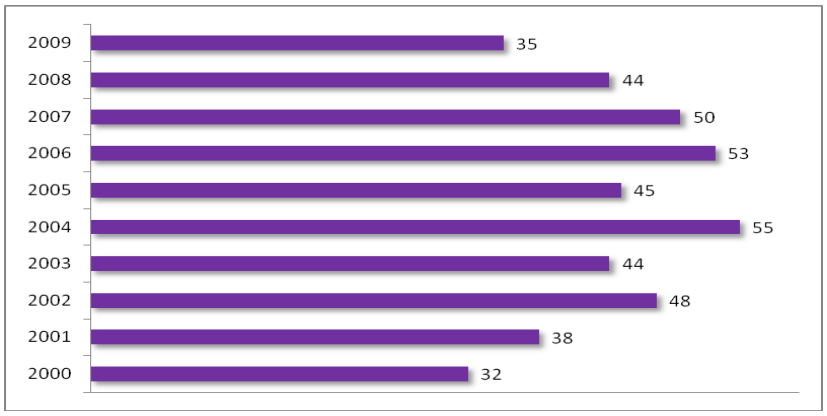

Figura 5.8: Evolução das publicações referente à Destilação à Vácuo

Fonte: SciFinder Scholar

Em relação à evolução dos trabalhos publicados durante o período que compreende os anos 2000 a 2009 onde o FCC petroquímico foi citado, pode-se dizer que em 2006 houve um número maior de publicações diminuindo nos anos subsequentes, como pode ser visto na figura 5.9.

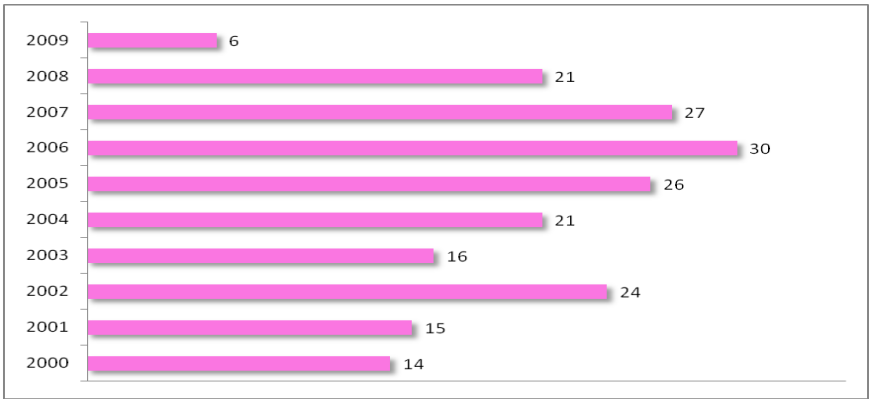

Figura 5.9: Evolução das publicações referente ao FCC Petroquímico

Fonte: SciFinder Scholar

Fazendo uma análise agora do número de patentes e pedidos de publicações em outra base de dados DELPHION e fazendo uma comparação entre a evolução tecnológica dos processos críticos chegou-se ao seguinte resultado mostrado na figura 5.10

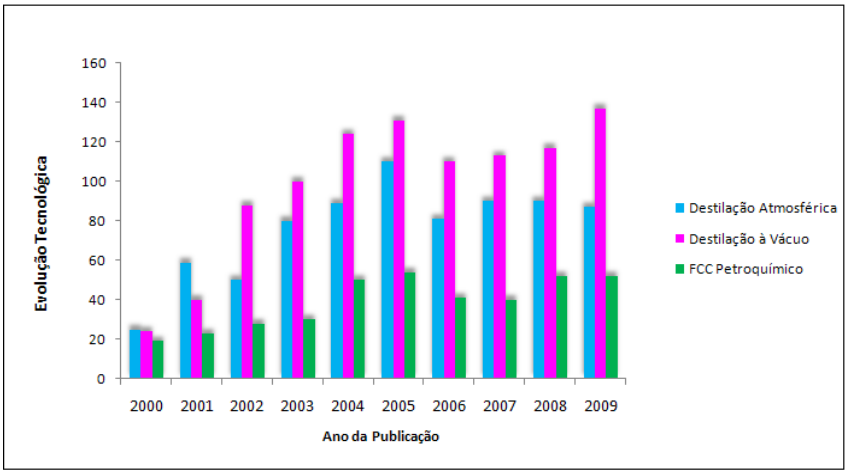

Figura 5.10: Evolução tecnológica dos processos do Comperj

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados do DELPHION

Através da figura 5.15 observa-se que o ano de maior número de publicações foi 2005 para os três processos analisados. As publicações em relação ao campo técnico do processo de FCC Petroquímico tiveram o menor número encontrado ao longo dos anos. Este fato pode ser explicado porque o processo de FCC modificado para produção de insumos petroquímicos é relativamente novo, pois o FCC não era utilizado para esta finalidade e sim para produção de gasolina, diesel e outros derivados do petróleo como já explicado anteriormente.

Algumas publicações encontradas nas bases de dados USPTO, INPI, Espacenet e Science Direct são descritas a seguir:

Na literatura patentária e científica foram encontrados os seguintes documentos relacionados ao estudo em questão:

A patente americana US 6,059,958; entitulada “Process for the fluid catalytic cracking of heavy feedstocks”, cujo titular é a PETROBRAS descreve o processo de craqueamento catalítico de cargas pesadas, sob um regime de equilíbrio térmico. O controle da circulação do catalisador torna-se independente do balanço de calor da unidade, ou seja, existe uma independência entre o controle regenerativo do catalisador e o equilíbrio térmico da unidade,

minimizando o craqueamento térmico e portanto, menor formação de coque e produtos de gás combustível.

A patente americana US 6,319,393 entitulada “Modified aluminas and the use thereof in FCC catalysts” cujo titular é a PETROBRAS, apresenta como invenção, a modificação da alumina, a fim de ser utilizada no craqueamento catalítico, melhorando o resultado final do processo.

A patente americana US 6,149,800 entitulada “Process for increased olefin yileds from heavy feedstocks”, cujo titular é a Exxon Chemical relata um processo inovador, onde há um aumento considerável do rendimento de olefinas, devido ao hidroprocessamento da carga de alimentação.

O pedido internacional de patente WO1993/22400 menciona a possibilidade de injeção ao longo do *riser* de um produto de craqueamento, tal como LCO, com o intuito de realizar um resfriamento do riser e consequentemente, promover um aumento de circulação de catalisador e possibilitar uma melhora de desempenho de aditivos à base de ZSM-5.

O pedido internacional de patente WO2007135043 entitulado “Process for preparation of propylene from hydrocarbon and industrial plant thereof”, cujo titular é a Shell descreve um processo inovador para a preparação de propeno, a partir da alimentação de hidrocarbonetos com cinco, ou mais carbonos. Além disso, a invenção também prevê um *set-up* industrial para esse processo.

O pedido internacional WO 2007/055722 entitulado “Processing of FCC Naphtha” descreve um processo envolvendo hidrodesulforização e fracionação, simultaneamente em reatores catalíticos. A vantagem deste processo é que a porção de fundo do fracionamento é recombinada para produzir uma mistura de nafta adequada.

LOUS (1983) descreve uma combinação integrada de craqueamento catalítico fluido e processo de hidrocraqueamento para conservar os requisitos de processo na produção de gasolina. Produtos líquidos de hidrocarbonetos são separados em components de baixa ebulição e a fração de alta ebulição é reciclada para operação de FCC. Frações seletivas são obtidas de hidrocaqueamento, FCC e destilação do óleo cru sendo melhoradas através de reforma e alquilação.

O pedido de patente americana US 2006/0191820 relata a possibilidade de converter gasóleo em destilados médios através da combinação entre um catalisador seletivo e um aditivo a base de zeólita seletiva, sob condições de reação adequadas.

A patente PI0605670-9 entitulada “Aditivo para maximizar olefinas leves em FCC e seu preparo” descreve um aditivo original para maximização de olefinas leves no processo de craqueamento catalítico fluido, à base de zeólitas modificadas por troca iônica com cátions de metais alcalino-terrosos seguida de tratamento térmico, um processo de obtenção desses aditivos e um processo de FCC em presença dos ditos aditivos para produção de GLP e olefinas leves. Os aditivos preparados segundo o procedimento descrito pela presente invenção apresentam melhor desempenho para maximização de olefinas leves do que aditivos contendo somente fosfato, preparados por outros procedimentos do estado-da-técnica e conduzem a maiores rendimentos de GLP, eteno, propeno e buteno.

A patente PI003419-0 entitulada “Unidade compacta de FCC e processo de craqueamento catalitico fluido empregando essa unidade compacta”, na qual o titular éa PETROBRAS descreve uma unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC) compacta, que emprega ciclones vedados para separação de sólidos e gás e uma única junta de dilatação. A invenção se refere ainda a um processo de craqueamento catalítico fluido de cargas de hidrocarbonetos com produção reduzida de coque.

A patente PI01114097-3 entitulada “Catalisador FCC de zeólita macroporoso, catalisador fluido para craqueamento catalítico e método para fabricar um catalisador fluido para craqueamento catalítico e método para fabricar um catalisador fluido para craqueamento catalítico” descreve catalisadores FCC de microesferas de zeólita que têm uma morfologia inovadora que compreende uma matriz macroporosa e zeólita cristalizada que reveste livremente as paredes dos poros da matriz.

A patente americana US 4,818,372 descreve um dispositivo para FCC com controle de temperatura, que inclui um reator ascendente ou descendente, dispositivo para introduzir a carga de hidrocarboneto sob pressão e em contato com um catalisador de craqueamento regenerado, e pelo menos um dispositivo para injetar um fluido auxiliar a jusante da zona do reator onde a carga e o catalisador entram em contato, pelo que se pretende atingir uma maior temperatura na região de mistura da carga com o catalisador.

A patente PI0504854-0 entitulada “Processo de FCC para a maximização de destilados médios” relata um processo de FCC para a maximização de destilados médios a partir de cargas de diferentes origens utilizando um catalisador particulado fino proveniente de um regenerador, sob condições de FCC de máximo LCO, em ausência de hidrogênio adicionado e com injeção de fluido refrigerante.

Em relação à Destilação à Vácuo foi encontrada na literatura patentária a patente americana, US 6,273,923 que descreve um processo de destilação à vácuo catalítico, ecologicamente correto que remove e recupera de forma segura e eficiente a água e hidrocarbonetos nos resíduos e a água residual enquanto simultaneamente produz um combustível sólido de alta energia com baixo custos operacionais e de capital. Além de conseguir recuperar produtos de maior valor para reutilizar em refinarias ou em plantas petroquímicas e produz um produto combustível sólido viável ao invés de resíduos. As emulsões de resíduos oleosos gerados pelo refino do petróleo e/ou produção são combinados com um suporte catalítico e depois processados submetendo a mistura a um processo de aquecimento e um sistema de vácuo para recuperação de hidrocarbonetos.

Já em relação à Destilação Atmosférica foi encontrada na literatura, a patente brasileira PI9917568-1 cujo depositante é JGC Corporation que descreve um método de processamento de petróleo para o fracionamento de um óleo de suprimento, na forma de um destilado atmosférico, um destilado à vácuo e resíduo à vácuo. Este método compreende as seguintes etapas: (1) realizar destilação atmosférica de um suprimento de óleo para desse modo conseguir a separação na forma de um destilado atmosférico e um cru reduzido, (2) submeter o cru reduzido a uma destilação à vácuo sem aquecimento para desse modo conseguir a separação na forma de um destilado à vácuo e um resíduo à vácuo. Assim, pode ser proporcionado um método e um equipamento que possibilitem a obtenção de um destilado à vácuo a partir do cru reduzido de um modo econômico sem o aquecimento do cru reduzido.

Ao analisar as diversas tecnologias existentes até hoje observou - se que não existia até o momento tecnologia específica para o processamento do petróleo brasileiro. As diversas patentes encontradas não utilizam a mesma inovação tecnológica que será utilizada no Comperj. Esta tecnologia desenvolvida pelo Cenpes (PETROBRAS) será a primeira no mundo a conseguir processar um petróleo pesado com características naftênicos/aromáticas.

Um ponto a ser considerado nesta inovação é o desenvolvimento do sistema catalítico que foi essencial para se alcançar o objetivo final. O sistema catalítico baseado no catalisador zeólita ZSM-5 e as características da carga a ser processada e o perfil de produção escolhido também influenciam no processo de refino e consequentemente no produto final obtido. Além disso, as características da carga a ser processada e o perfil de produção desejado exercem papel primordial na escolha dos processos de refino.

Além dos fatos mencionados anteriormente, um outro aspecto inovador nesta integração refino-petroquímica é a construção de uma refinaria brasileira com uma unidade de Hidrocraqueamento Catalítico (HCC) em seu esquema de refino, que devido às elevadas pressões de H_2 e ao sistema catalítico apropriado facilitará a hidrogenação e o fracionamento das cargas aromáticas de Marlim, reduzindo desta forma a produção de coque no processo de FCC.

As principais inovações encontradas nas publicações foram melhorias dos processos visando menor formação de resíduos, aumento da fração de maior valor comercial, recuperação de catalisador, mudanças nas variáveis de processo, alteração de catalisadores, entre outras.

5.2.2.1 – Os *Players* e a análise da evolução de suas publicações

Através das análises das publicações das empresas verificou-se que alguns *Players* se destacam dentro do desenvolvimento tecnológico dos processos críticos, como por exemplo: PETROBRAS, a Shell Oil Company, a Exxon Chemical Patents Inc, a Philips Petroleum Company, Fina Research, S.A, a Philips Petroleum Company, a China Petrochemical Corporation, Luoyang Company, a Luoyang Petrochemical Engineering Corporation, a Saudi Arabian Oil Company, China Petroleum & Chemical Corporation, ExxonMobil Research and Engineering Company, Mobil Oil Corporation, ALD Vacuum Technologies AG, SINOPEC Engineering Incorporation entre outros.

A análise da evolução tecnológica desses processos é de extrema importância para a identificação das tendências de inovação do Brasil em relação aos outros países. Além de confirmar o grande potencial do país em relação às tecnologias envolvidas nestes processos.

A figura 5.11 mostra como tem sido a evolução da empresa Petrobras entre os anos 2000 a 2009 em relação ao número de trabalhos publicados no Brasil e no exterior.

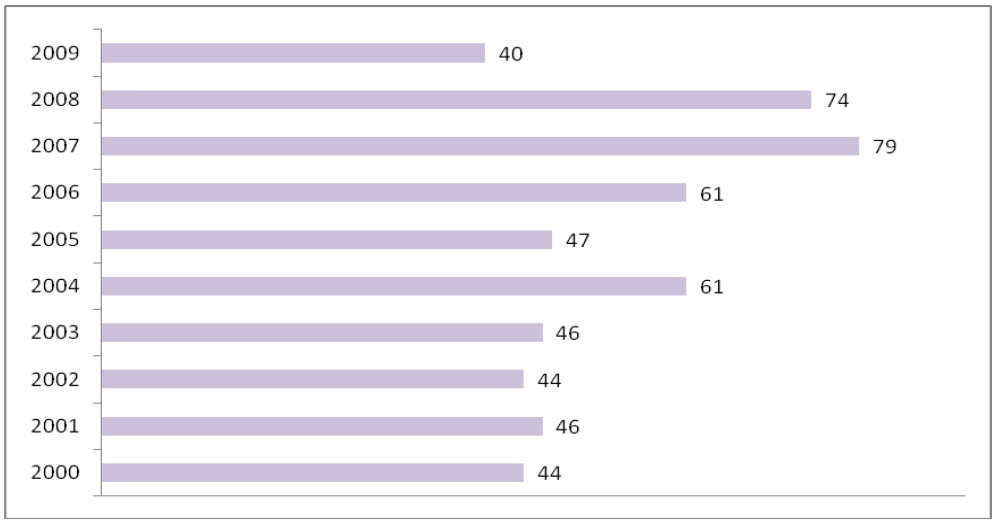

Figura 5.11: Evolução do número de trabalhos publicados da empresa PETROBRAS

Fonte: ***Scifinder Scholar***

Observa-se que houve um aumento considerável do número de publicações, tendo uma ligeira queda no ano de 2008 e queda acentuada em 2009 até o momento da pesquisa. O número elevado em 2007 pode ser comprovado através do grande número de projetos que a Petrobras participou dentro e fora do país neste período.

A figura 5.11 mostra uma análise comparativa das publicações em artigos, patentes, entre outras publicações referentes aos processos de Destilação à vácuo e atmosférica e FCC Petroquímico encontradas na base de dados *SciFinder Scholar* no período em questão (2000-2009) de duas grandes empresas Petrobras e Shell.

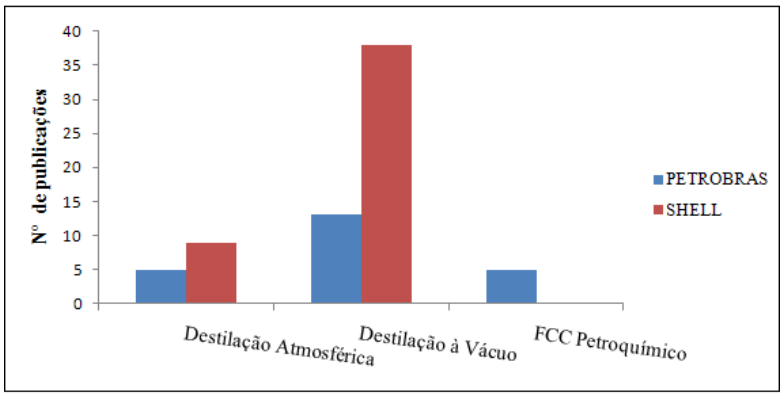

Figura 5.12: Análise comparativa das publicações das empresas Shell e PETROBRAS

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados do *Science Finder Scholar*

Utilizando uma base de dados mais avançada para buscas de patentes e pedidos de patentes denominada DELPHION pôde-se fazer uma análise da evolução dos principais processos críticos do Comperj no período entre o anos 2000 até 2009. As buscas foram feitas em todo o corpo do texto utilizando palavras-chaves como *Atmospheric Distillation*, *Vacuum Distillation* e *Petrochemical FCC*. Além disso, as pesquisas foram feitas para as patentes e pedidos americanos, a fim de evitar repetições em outros países.

A figura 5.12 mostra o desenvolvimento tecnológico do processo de Destilação à Vácuo e sua evolução e respectivos *players* neste campo técnico até 2009.

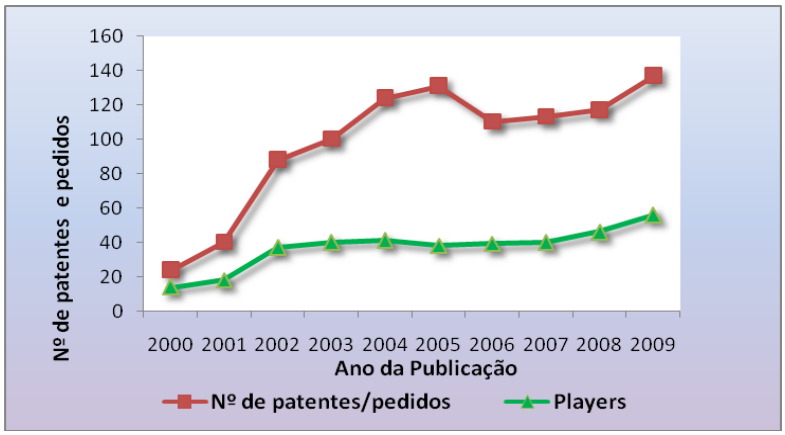

Figura 5.13: Evolução tecnológica do processo Destilação à Vácuo

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados do DELPHION

Observa-se um aumento do número de patentes e pedidos de patentes até 2005 tendo uma queda em 2006 e voltando a subir a partir de então. A razão desse aumento com o passar dos anos pode ser explicado pelo fato das empresas passarem a conhecer mais o valor das patentes no Brasil. Além disso, as empresas começaram a querer ser reconhecidas como empresas inovadoras para possuir vantagem competitiva, investindo desta forma em mais tecnologia neste processo.

Outra justificativa para este aumento é a mudança da cultura dos pesquisadores no Brasil que estão se preocupando cada vez mais no desenvolvimento tecnológico. No exterior a cultura de depósitos de patentes e maior do que no Brasil. Outro ponto a ser levado em consideração pode ser também a melhoria do acesso à informação que facilita às buscas, além de gerar maior concorrência fazendo com que as empresas se diferenciem.

Este aumento representa também a importância deste setor tecnológico para economia, pois quanto maior o número de patentes significa que o campo técnico relacionado a este processo está se tonando cada vez mais importante, necessitando desta forma de maiores investimentos.

Os fatores externos, como guerras, crises mundiais, entre outros fatores também podem influenciar no número de patentes publicadas, como foi observado em 2006. As publicações ocorrem em até um ano e meio após a data de depósito da patente e como esta queda ocorreu em 2005 é possível que esta queda seja atribuída à invasão dos Estados Unidos no Iraque causando impacto econômico-financeiro no mercado mundial, devido à diminuição dos investimentos em pesquisas focando mais na indústria bélica.

A crise mundial ocorrida no fim de 2008 provavelmente causará impacto no número de patentes depositadas sendo percebida no número de publicações em 2010, já que um pedido só pode ser visualizado após sua publicação oficial.

Em relação à evolução tecnológica do processo de FCC Petroquímico observou-se também um aumento de publicações até 2005 em paralelo com o aumento do número de empresas que desenvolveram algum tipo de inovação em relação a este processo, como pode ser confirmado na figura 5.13

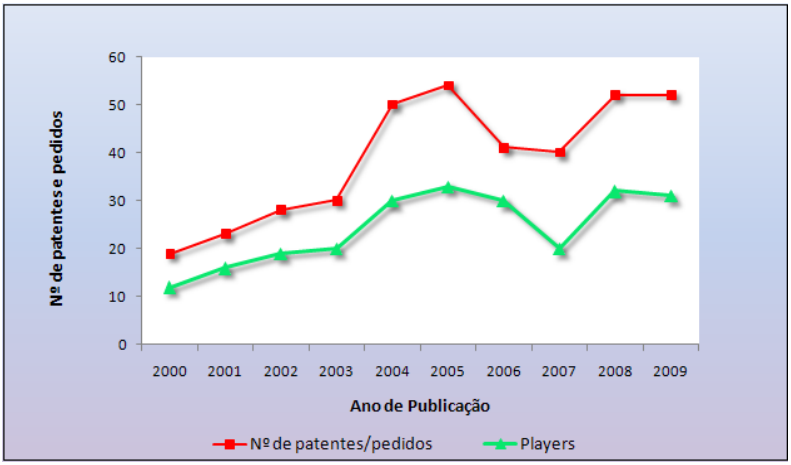

Figura 5.14: Evolução tecnológica do processo FCC Petroquímico

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados do DELPHION

Da mesma forma que na destilação a vácuo houve também um decréscimo no número de publicações a partir de 2006, assim como dos *players* que investiram em tecnologia, voltando a subir a partir de 2008.

A evolução do processo da destilação atmosférica apresentou altos e baixos chegando ao seu máximo em 2005, figura 5.14, mesmo com a diminuição do número de *players* depositantes. Isto pode ser explicado, porque uma mesma empresa apresentou diversas patentes em um determinado ano, como por exemplo, a Shell Oil Company que em 2005, ano de publicação, apresentou um número de 46 patentes e pedidos de patentes publicados de um total de 110, ou seja, no campo técnico pesquisado quase a metade pertencia a Shell.

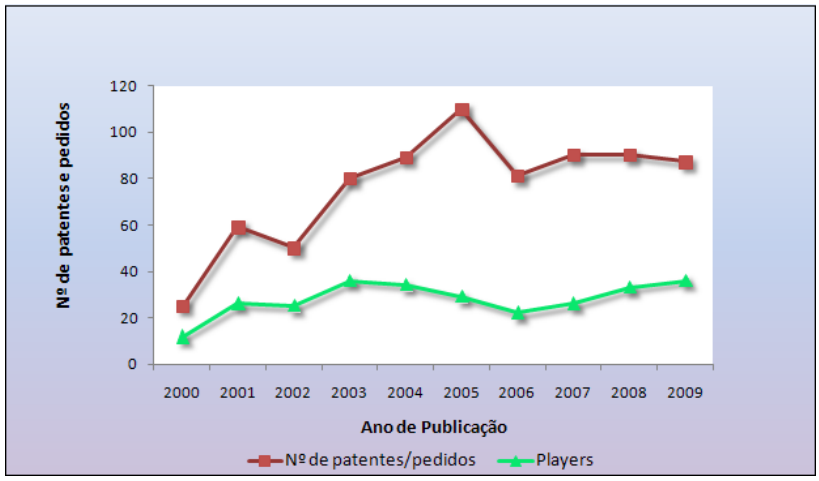

Figura 5.15: Evolução tecnológica do processo Destilação Atmosférica

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados do DELPHION

Dentre as diversas empresas depositantes de patentes foram destacadas algumas com grande presença internacional com intuito de fazer uma análise da sua evolução em relação aos processos em estudo. Os *players* escolhidos para análise foram a Exxon Mobil Research and Engineering Company, a Shell Oil Company, a Chevron U.S.A. Inc. e a Petróleo Brasileiro S.A – PETROBRAS, UOP e China Petrochemical.

As figuras 5. mostram a evolução tecnológica de alguns *players* para os processos em estudo no período entre 2000 a 2009.

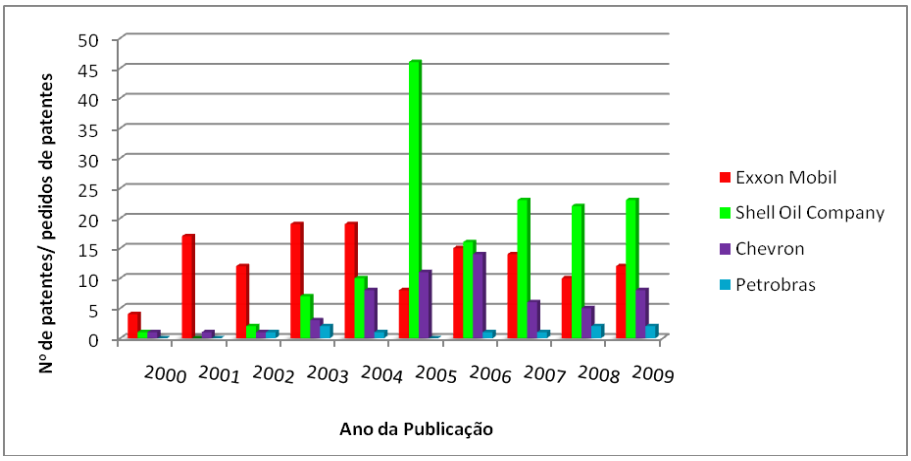

Figura 5.16: Análise dos *players* para o processo de Destilação Atmosférica

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados do DELPHION

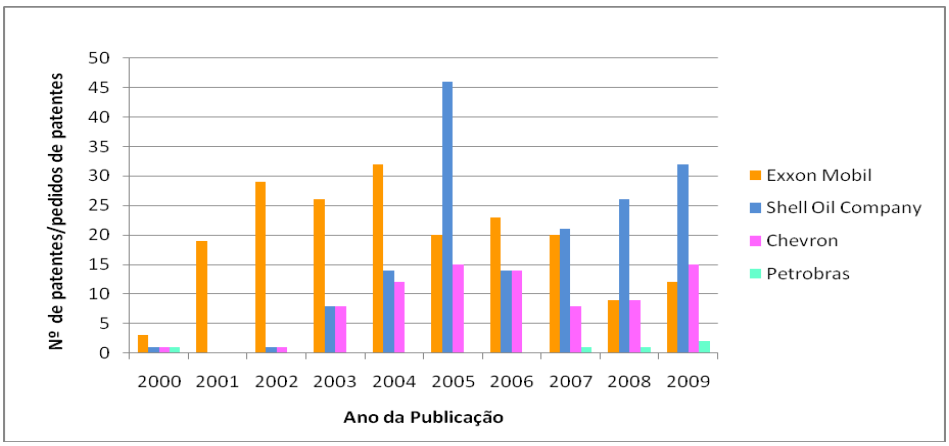

Figura 5.17: Análise dos *players* para o processo de destilação á vácuo

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados do DELPHION

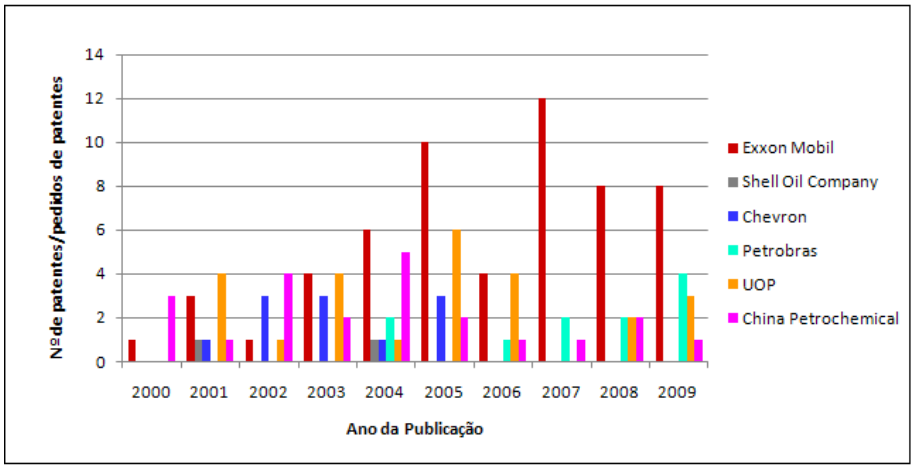

Figura 5.18: Análise dos *players* para o processo de FCC petroquímico

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados do DELPHION

A empresa que apresenta maior número de publicações para o processo de destilação atmosférica no período de estudo analisado foi a Shell Oil Company com 151 publicações, seguida da Exxon com 130. Na destilação à vácuo a ExxonMobil Research and Engineering Company apresenta 196 publicações, seguida da Shell com 169. Para o FCC Petroquímico, a ExxonMobil Research and Engineering Company obteve maior número de publicações 57, seguida da UOP LLC, com 25 e da China Petrochemical, com 22.

Verificou-se que houve uma diversificação das empresas e várias delas já são detentoras de algum tipo de tecnologia inovadora nestes processos, seja uma mudança na variável do processo, ou tipo de catalisador, ou metodologia, entre outros.

O Brasil em comparação com outros países, como Estados Unidos e a China ainda precisa caminhar bastante para atingir um nível de desenvolvimento tecnológico adequado. Porém, analisando a evolução verificou-se o crescente aumento de patentes e pedidos de patentes em todos os processos, principalmente o FCC para produção de insumos petroquímicos, devido ao aumento da demanda por petroquímicos básicos.

Houve um crescimento no número de patentes e pedidos de patentes em praticamente todas as empresas analisadas em um determinado período, comprovando o aumento da preocupação das empresas no desenvolvimento tecnológico, seja através das inovações incrementais nos processos para reduzir o número de resíduos produzidos, seja para maximizar as correntes de produtos de maior valor agregado, entre outras inovação.

CAPÍTULO V

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise da evolução tecnológica dos processos críticos que irão ocorrer no Comperj, tais como a destilação atmosférica, a destilação à vácuo e o FCC petroquímico servirá para melhor entendimento do desenvolvimento tecnológico destes processos para produção de insumos petroquímicos de forma integrada. Através dos resultados de prospecção observou-se um aumento do número de empresas com publicações utilizando o processo de FCC para produção de insumos petroquímicos.

O aumento da produção mundial de petróleos pesados e à dificuldade de processamento do petróleo nacional tem estimulado o investimento em projetos que integrem as atividades de refino com a produção de petroquímicos. Esta estratégia de integração entre as atividades de refino de petróleo com a petroquímica tem-se tornado uma alternativa mais viável para atender a demanda futura de petroquímicos no Brasil que de acordo com as projeções mostradas neste trabalho crescerá até 2020.

Para ser capaz de processar crus cada vez mais pesados, satisfazer à demanda interna por derivados leves e atender as especificações ambientais cada vez mais severas o parque de refino brasileiro deve se adaptar a estas novas tendências de mercado.

De acordo com os balanços entre oferta e demanda mostrada neste trabalho, os déficits poderão atingir 1,9 milhão de toneladas para o eteno e 1,5 milhão de toneladas para o propeno em 2020. Logo, tecnologias para a maximização desses produtos petroquímicos e rotas alternativas de produção diminuiria esta diferença.

A integração é uma alternativa estratégica que pode atender às refinarias, no que diz respeito à valorização de suas correntes e à maior eficiência de conversão do petróleo nacional e as empresas petroquímicas, devido à oportunidade de suprimento de matérias-primas alternativas, sobretudo com a baixa disponibilidade da principal matéria-prima petroquímica, a nafta petroquímica.

Os principais projetos de integração refino-petroquímica são baseados nos processos de craqueamento catalítico fluido e este processo modificado para a produção de insumos

petroquímicos, conhecido como FCC petroquímico possuem a mesma configuração de um FCC convencional, porém com um sistema catalítico especial e condições operacionais mais severas. Com a incorporação de novas tecnologias fundamentadas no FCC-Petroquímico, as frações pesadas passam a ser um segmento importante entre as fontes alternativas de matérias-primas.

As reservas de gás natural provadas no Brasil ainda são pequenas e para a produção de olefinas, como o eteno, a instalação de unidades grandes em condições normais é um complicador. Contudo, em situações mais específicas, em escala menor, é possível aumentar a oferta de eteno com a ampliação ou construção de novas unidades com base em gás natural.

A utilização do hidrocarboneto leve de refinaria (HLR) para produção de insumos petroquímicos também não se mostra tão favorável, devido à falta de gás natural par uso energético nas refinarias em substituição ao HLR.

Mesmo com o cenário mais provável da produção da nafta petroquímica para o período 2006 a 2020 ser de aumento em torno de 3 milhões, devido principalmente ao aumento da capacidade de refino nacional, este fato não impedirá a continuidade do déficit de nafta para uso petroquímico, devido à sua utilização na formulação da gasolina. O déficit deverá atingir o patamar de 4,6 milhões de toneladas em 2010 e, ainda, da ordem de 2,2 milhões de toneladas em 2020.

Logo, é importante ressaltar que tem-se ainda uma limitação em relação às matérias-primas para produção de petroquímicos básicos e o atendimento futuro só poderá ser feito através da diversificação das suas fontes, pois separadamente nenhuma opção poderá atender de forma adequada toda a demanda global.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. Apostila sobre Processos de Refinação. Petrobras/Recursos Humanos/Universidade Corporativa/DTA. 2003.

ABIQUIM, 2005. Associação Brasileira da Indústria Química. Demanda de Matérias- Primas Petroquímicas e Provável Origem 2005 a 2015.

ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. Demanda de Matérias-Primas Petroquímicas e Provável Origem até 2020, 2007.

ALMEIDA, A. Aula de refino. Faculdade para o desenvolvimento de Pernambuco, 2004.

ANTUNES, A. M. S. Indústria Petroquímica Brasileira: Estrutura, Desempenho e Relação com a Química Fina. Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ, 1987.

ANP Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Dados estatísticos. Disponível em http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp. Acesso em março de 2008

ANP. Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Gás Natural, abril, 2007.

ATUAÇÃO internacional, o olhar contemporâneo. Uma história em números. Revista Odebrecht informa, n.144, set/out. 2009.

AZEVEDO. S.J. Plano Estratégico 2008 a 2012 e Plano de Negócios até 2020, Apresentação Petrobras, Rio de Janeiro, ago., 2007.

BAPTISTA, A.L.M.C; PINHO R.A; GILBERT R.W.; Processo para Maximização de Destilados Médios de FCC com a Produção de Insumos Petroquímicos e Máxima Rentabilidade**. PI 0605009-3**, Rio de Janeiro, 2006

BAPTISTA, A.C.; OLIVEIRA, L.S.; SILVA, C. S. O desafio da integração refino-bio-refino: uma visão do futuro. In: *Rio Oil & Gás Expo and Conference*, set, 2008.

BOSCO, F. 55 anos em 5. Revista Petro e Química. Balanço da produção de petróleo enquanto o petróleo do pré-sal não vem, n.308, ago., 2008.

BOSCO F. O futuro da petroquímica. Revista Petro & Química, n.293, mar. 2007.

BRAGA, D.; CASTRO A. Economia do Petróleo. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Engenharia, 2005.

BRASKEM lança polietileno 'verde'. Revista Petro & Química, São Paulo, jul., n. 292, 2007.

BUENO, A. F. Aplicações da Espectroscopia NIR no Refino de Petróleo, II Workshop de NIR, São Paulo, 2003

BUENO, S. Braskem ampliará oferta de “resina verde” com propeno a base de etanol. Jornal Valor Econômico, ago., 2007.

CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES. Processing of fcc naphtha Gary G Podrebarac Arvids Judzis,. Scott Shorey, 13 abril 2006, 18 maio, 2007

COPENE – Petroquímica do Nordeste S.A. Odebrecht S.A. Pronor Petroquímica S. A. " Fato Relevante.julho, 2002.

COMPAGEN DE RAFFIGNE ET DE DISTRIBUTION TOTAL DE FRANCE. Jean Louis Mauleon; Francois Ville, Jean Bernard Sigaud. Process and apparatus for the catalytic cracking of hydrocarbon feedstocks with reaction-temperature control. n.US4,818,372, 20 out. 1987, 4 abril 1989.

COMPERJ - Complexo petroquímico do Rio de Janeiro. O maior empreendimento do Brasil em foco. Revista CREA/RJ, mar., n. 69, 2008.

CTC Notícias. O CTC está construindo o maior empreendimento da história da Petrobras, mar/abr, n.1, 2009.

DAMÉ, L.; Descobertas a toque de caixa. Jornal O Globo, maio, 2008, p.21.

DELPHION. Disponível em www.delphion.com. Acessado em setembro de 2009.

DVORSAK, P., GOMES, G., HEIL, T. Indústria petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas. BNDES, 2005.

ENGELHARD CORPORATION David Stockwell, Randall Brown, Stephen Brown.BR n. PI0114097, 21 set.2001, 28 mar. 2002.

EXXON CHEMICAL PATENTS INC.Larry Lee Iaccino, Nicolas.Coute Process for increased olefin yields from heavy feedstocks. n. US6,149,800, 24 fev.1999, 21 nov.2000.

FERNANDES, L.B.; GOMES.P.R.J. Asfalto: origem e aplicação em pavimentação. Projeções v.19/20, p.71-75, 2002.

ESPACENET. Banco de dados do escritório europeu de patentes. Disponível em http://ep.espacenet.com/. Acesso em maio de 2008.

FIRJAN. Federação da Indústria do Estado do Rio de Janeiro. COMPERJ –Potencial de Desenvolvimento Produtivo. Elaboração técnica. Fundação Getúlio Vargas. Disponível em http://www.firjan.org.br/notas/media/COMPERJ_Potencial_de_Desenvolvimento_Produtivo.pdf. Acessado em março de 2009.

FUZÉR, L.; Pré-sal: o desafio da exploração. Informativo CRQ-III, Rio de Janeiro, nov/dez, 2008.

GILBERT, W.; PINHO, A.; BAPTISTA C.; CASAVECHIA C. L. Oportunidades para o RFCC: geração de propeno e eteno ou LCO de alto cetano. Revista Petro & Química, edição 288, p.102, Set., 2006.

GLOBAL CONDENSATE FORECAST. Condensates in World Commerce. Poten & Partners, 2006.

GOMES, L.A. Indústria do petróleo: uma visão geral dos setores e do processamento. *In: I Senai Rio Petróleo e Gás*. Centro de Tecnologia SENAI, Rio de Janeiro, jul., 2009.

GOMES, L.G. A influência das alterações nos mercados mundiais de petroquímicos sobre a integração Refino-Petroquímica no Brasil. In: Anais do 4º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, Campinas, São Paulo, 2007.

GOMES L.G.; Szklo A. S.; BRANCO D. A. C.; Desafios e oportunidades tecnológicas para o Refino de Petróleo. O caso de uma Refinaria no Brasil. In: *Anais do 4º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás*, Campinas, São Paulo, 2007.

GOMES L.G.; Configurações alternativas de refino e Integração com petroquímica no Brasil. *Rio Oil & Gás Expo and Conference*, set., 2008.

GONÇALVES, V. L. C.; RODRIGUES, R. C.; GAMBETTA, R.; FADIGAS, J. C.; MOTA, C. J. A. Processo de Produção de Propeno a partir da Glicerina: Obtenção de Propeno Verde. In: 4º Congresso da Indústria Química do MERCOSUL e 8º Congresso Brasileiro de Petroquímica. Rio de Janeiro, RJ, 18-20 maio, 2008.

HADDAD. I.K.; RANNA A.J.; SANTOS A. J.; Octanagem. Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Mecânica. Belo Horizonte, 1999.

INFORMATIVO bimestral da Mana Engenharia S.A. Rio de Janeiro, ano 03, n. 30, maio, 2008.

INPI. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual. Disponível em www. http://www.inpi.gov.br. Acessado em agosto de 2008.

JGC CORPORATION. Método e equipamento para processamento de petróleo catalisador fcc de zeólita macroporoso; catalisador fluido para craqueamento catalítico; e método para fabricar um catalisador fluido para craqueamento catalítico. BR n. PI9917568-1 10 dez.1999, 14 maio 2001.

KENAF BIOCATALYTIC SERVICES, LLC. Eric Tiemeyer. Catalytic vacuum distillation process n.US 6,273,923, 25 jan.1999, 14 ago.200.

KUPFER D. Estrutura e estratégia na cadeia petroquímica – plástico. Fórum Latinoplast., Gramado, set., 2004

LANXESS: Aquisição de participação majoritária da Petroflex é concluída. Disponível em http://www.lanxess.com. Acessado em abril, 2009.

LOBO, V. Indústria Química Petrolífera. Universidade Tecnológica do Paraná. Tecnologia em Processos Químicos. Processos Industriais Orgânicos, ago., 2009.

LOUS, J.M.; DEAN. R. R; Combined fluid catalytic cracking and hydrocracking process**, US Patent** 4,426,276, 1984.

MAINENTI, M.R.M., PINHO, A.R., KARAM, J.E.C., RAMOS, J.G.F., DUBOIS, A.M. Panorama da Integração Refino-Petroquímica na Petrobras. In: *Rio Oil&Gas*, Rio de Janeiro, Brasil. Setembro, 2006.

MAIA, L.P.A. A importância de se patentear as invenções, Daniel Advogados Propriedade Intelectual, 2007.

MAIA, A.T.; BELLIDO D.A.J; ASSAF M.E.; ASSAF M.J. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/g-Al_2O_3**.** *Química Nova*, vol.30, n.2, São Paulo, março/abril, 2007.

MAURO B.; Os desafios tecnológicos do refino de petróleo no Brasil. Perspectivas Futuras. UNIFEI, ago., 2004.

MENDONÇA L.; Consumo de resinas cresceu 13,5% no primeiro semestre. Revista Petro e Química, n. 307, São Paulo, jul., 2008

MOBIL OIL CORPORATION Fluidized catalytic cracking Yusuf Gbadebo Adewuyi, Peter, Martin Adornato, John Scott buchanan, David Lee Johnson, Joseph Teitman Gerald, n. WO9,322, 400, 30 abril 1993, 11 novembro, 1993.

MOREIRA, C.; FERNANDES E.; GOMES L.G.; DVORSAK. P.; HEIL B.B.T.; BASTOS D.V.; Potencial de Investimentos no Setor Petroquímico Brasileiro 2007-2010**,** Área de Insumos Básicos do BNDES, jun, 2006.

MOREIRA, S.F. A Integração Refino Petroquímica como alternativa para o atendimento do crescente Mercado de Petroquímicos, Tese de Mestrado, Programa EQ-ANP, Rio de Janeiro, 2008.

MOREIRA, S. F.; SEIDL P.R.; GUIMARÃES M. J. O papel da inovação tecnológica na integração refino petroquímica no Brasil. In: *Anais do 4º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás*, Campinas, São Paulo, out., 2007.

MOREIRA, S.F.; SEIDL R.P.; GUIMARÃES C. O. J. M.; A importância das novas unidades de coqueamento retardado no mercado de combustíveis. In: *Rio Oil & Gás Expo and Conference*, set., 2008.

MOREIRA, M.A,; PELLANDA P.A.; VELOZ C.S.C.; BUTRIMAVICIUS J.P.; PORTO F.M. Estudo da integração energética de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo. In: *Anais do 4º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás*, São Paulo, Campinas, out., 2007.

MOREIRA, S. F,; PEREIRA, A. P.; GUIMARÃES. C. O. J. M.; SEIDL. R. P.; A contribuição da inovação tecnológica para a integração do refino/petroquímica. Revista Petro & Química, n. 314, 2009.

NETO D.A.A.; GURGEL A.; Apresentação do curso de refino de petróleo e petroquímica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, PRH ANP-14, 2003.

NETO O. B. J. O processo de aprendizado tecnológico na trajetória do sistema de produção flutuante empreendido pela Petrobras em seu programa de capacitação tecnológica em águas profundas – PROCAP. Dissertação (Mestrado em desenvolvimento econômico). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, jul., 2006.

OLIVEIRA, M.; Glicerina que sobra da produção de biodiesel será usada para produzir polipropileno. Revista Pesquisa FAPESP. *Petroquímica verde***.** Edição Impressa 149, julho, 2008.

O FUTURO FICARÁ LADO A LADO COM O PASSADO. Jornal O Globo, jun., 2008.

O FUTURO DA PETROQUÍMICA. Revista Petro & Química.n.288, 2006.

PELAI, F.M. Reestruturação patrimonial na indústria petroquímica brasileira –abordagem a partir dos conceitos de direitos de propriedade, custos de agência e custos de transação. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas/ Instituto de Economia, São Paulo, 2006.

PIMENTA, R., PINHO, A. Maximização de Olefinas Leves em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*. Rio de Janeiro, setembro de 2004.

QUATTOR, **A nova geração da Petroquímica,** São Paulo, abril, 2009. Disponível em www.ABIQUIM.org.br/releases/QUATTOR_Brasilplast.pdf. Acessado em: 09 jun. 2009.

PALOMBO, F.; ROCHA, L.M. Tecnologia PETROBRAS para produção de óleo diesel renovável - Processo H-BIO. Janeiro, 2007. Disponível em www.fccsa.com.br. Acesso em: 20 nov. 2009.

PALOMBO, F. Novas Tecnologias de Refino para a Produção de Combustíveis. In: *Simpósio Internacional de Combustíveis, Biocombustíveis e Emissões*. Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, maio, 2008.

PINHO, R.A.; CABRAL R.A.J.; LEITE, F.L. Etanol - uma matéria-prima renovável para a indústria petroquímica. Revista Petro & Química, São Paulo, nº 304, pg.52-55, 2008.

PIMENTA, R., PINHO, A. Maximização de Olefinas Leves em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*. Rio de Janeiro, setembro de 2004.

PEREIRA, A.R.; MOREIRA, S. F. A, GUIMARÃES. C.O.M.; SEIDL. R.P. A contribuição da Inovação Tecnológica para a integração do refino/petroquímica. Revista Petro & Química, n. 314, p. 44, 2009.

PEREIRA, A.R.; ALVES, B.T.; FURTADO, R.L.; Tendências tecnológicas e mercadológicas para os principais produtos petroquímicos básicos: eteno e propeno. Projeto de Final de Curso – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, mar., 2007.

PERISSE, B. J,; ODDONE R. R. M. Importância do hidrorrefino no parque de refino brasileiro. In: *Rio Oil & Gás Expo and Conference*, set., 2008.

PETROBRAS Magazine, p.33, 2007.

PETROBRAS. Complexo Petroquímicos do Rio de Janeiro. Disponível em http://www.comperj.com.br/Numeros.aspx. Acessado em 17 de novembro de 2008.

PETROBRAS. Puros para os motores. Revista Petrobras, p.11, dez, 2008.

PETROBRAS. A Bacia de Campos em números. Revista Petrobras, p. 15, dez, 2007.

PETROBRAS, 2004. Anos 80 – A década dos recordes. Disponível em http://www.coopetroleo.com.br/pb80.htm. Acessado em junho de 2007.

PETROLEO BRASILEIRO S. A. – PETROBRAS Jose Geraldo Furtado Ramos; Josemozart Fusco; Moacir Jose Bampi; Emanuel Freire Sandes; Claudio Fonseca Machado Santos; Aurelio Medina Dubois; Alexandra Ingrid Zech; Monica. Einsfeldt Process for the fluid catalytic cracking of heavy feedstocks US 6,059,958, 18 set.1997, 09 set. 2000.

PETROLEO BRASILEIRO S. A. – PETROBRAS Aditivo para maximizar olefinas leves em fcc e seu preparo Raquel Bastiani, Andrea de Rezende Pinho, Lam Yiu Lau, Ricardo Drolhe

Montaury Pimenta, Sergio Augusto Santos Rodrigo, BR n. PI0605670-9, 29 dez. 2006, 19 ago. 2008.

PETROLEO BRASILEIRO S. A. – PETROBRAS Unidade compacta de fcc, e processo de craqueamento catalitico fluido empregando essa unidade compacta Marcelo Salles, BR n. PI0203419-0, 28 ago.2002, 25 maio 2004.

PETROLEO BRASILEIRO S. A. – PETROBRAS. Jose Carlos Duarte Macedo; Modified aluminas and the use thereof in FCC catalysts. n. US 6,319,393, 27 mar. 1995, 20 nov.2001.

PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. – PETROBRAS. Jose Geraldo Ramos, Jose Mozart Fusco, Moacir Jose Bampi; Emanuel Freire Sandes, Francisco Carlos da Costa Barros; Jorivaldo Medeiros, Claudio Fonseca Machado dos Santos; Aurelio Medina Dubois, Ingrid Alexandra Zech, Monica Einsfeldt, Maria Celia Dos Santos. *Process for the fluid catalytic cracking of heavy feedstocks*, n. US6,059,958, 18 set. 1997, 9 maio 2000.

PETROLEO BRASILEIRO S. A. – PETROBRAS.Processo de fcc para a maximização de destilados médios Claudia Maria de Lacerda Alvarenga Baptista / William Richard Gilbert BR n. PI0504854-018, 31 out.2005, 18 set. 2007.

REID. M., Obras na Reduc foram autorizadas pela Feema, jul. 2008. Disponível em http://www.clickmacae.com.br. Acessado em março de 2008.

REPAR adapta planta para processar petróleo nacional. Revista Petro e Química, jun., n.306, 2008.

RIBEIRO, S.L. O impacto do gás natural nas emissões de gases de efeito estufa: o caso do município do Rio de Janeiro. Tese de Mestrado, Rio de Janeiro, 2003.

RITTNER, D. Grupo japonês propõe bancar sozinho refinaria no Maranhão. Jornal Valor Econômico, mar., 2008.

SANTOS, C. P.; SEIDL R. P.; BORSHIVER S.; Recentes impactos da indústria petroquímica nos processos de refino. Revista Petro & Química, v.30, n.293, mar. 2007.

SANTOS, C. P. Recentes impactos da indústria petroquímica sobre o parque de refino. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SANTOS. C. P. SEIDL R.P., BORSCHIVER. S.Desafios para a implantação de uma refinaria petroquímica no Brasil. Monografia em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, set.,,2006.

SCIENTIFIC AMERICAN. A ciência de extrair energia da terra. Edição Especial, p.25,dez.,2003.

SCIFINDER SCHOLAR. Base de dados. Disponível em https://scifinder.cas.org. Acessado em julho de 2009.

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.Process for the preparation op propylene and industrial plant thereof. Leslie Andrew Chewter, Michiel Johannes Franciscus Maria Verhaak, Jeroen Van Westrenen, n. WO2007135043, 16 maio 2007, 29 novembro 2007.

SHELL OIL COMPANY Weijian Mo; Georghios Agamemnonons Hadjigeorge; Frank Hsian Hok Khouw. Hydrocarbon cracking process for converting gas oil preferentially to middle distillate and lower olefins.n., US20060191820, 17 jan. 2006, 31 ago. 2006.

SILVA, A.J.A. Paradoxos da modernização: terceiração e segurança em uma refinaria de petróleo. Tese de Doutorado. Fundação Oswaldo Cruz. Fundação Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2001.

SILVÉRIO, N.A.C.; OLIVEIRA, R.V.; JOÃO, R.R.; HASHIZUME, C.K.T. Obtenção de produtos petroquímicos a partir do etanol. In: *Rio Oil & Gás Expo and Conference*, set., 2008.

SOUZA E. Mais recursos para o refino. Revista Petro e Química, São Paulo, n. 296, jun., 2007.

TARABE K. Investimentos ultrapassam US$ 8 bilhões. Notícias Abast, n.47, p.4-5, mar.,2005

USPTO. United States Patent and Trademark Office. Disponível em www.uspto.gov. Acessado em maio de 2008.

VALENÇA, I. Em operação, Comperj deve gerar 168 mil empregos**.** Disponível em http://www.imprensa.rj.gov.br. Acessado em maio de 2008.

VIGLIANO R.Os investimentos em refino entre 2007 e 2011. Revista Brasil Energia, jul., 2007.

APÊNDICE A1 – ARTIGOS PUBLICADOS

MOREIRA. S.F.; PEREIRA A.R.; GUIMARÃES, C.O..J.M. A contribuição da inovação tecnológica para a integração do refino/petroquímica. *Revista Petro & Química*, n. 314, p.43-47, abril, 2009.

PEREIRA. A. R.; SEIDL R. Peter.; GUIMARÃES, O. C.J.M. Evolução tecnológica dos principais processos críticos utilizados no Comperj. *In: Rio Oil & Gás*, out., 2008.

PEREIRA, R.; ALVES, B.T.; FURTADO, R.L.; ANTUNES, S.M.A.; SÁ, G.L. Tendências tecnológicas e mercadológicas dos principais produtos petroquímicos básicos: eteno e propeno. *In: 4º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás*, Campinas, out., 2007.