

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Etanol – Uma Fonte Renovável para Produção de Olefinas Leves em Unidades de FCC no COMPERJ

AUTORES:

Paulyne Leifeld Leonardi, Chemtech

Maria José O. C. Guimarães, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Processos Orgânicos

Peter Rudolf Seidl, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Processos Orgânicos

INSTITUIÇÃO:

UFRJ

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

**ETANOL – UMA FONTE RENOVÁVEL PARA PRODUÇÃO DE OLEFINAS
LEVES EM UNIDADES DE FCC NO COMPERJ**

Abstract

The demand for light olefins, ethylene and propylene, which are the main basic petrochemical products, have shown an accelerated growth while its supply has not been sufficient to meet this demand. There is the forecast of difficulty in the supply of naphtha which is the main petrochemical raw material because of feed non conventional characteristics, like heavy oil (Marlim) that can not be processed in conventional units. Besides that naphtha price is unstable as the price of oil.

In addition, environmental concerns regarding the reduction of dependence on the use of fossil sources and emission of greenhouse gases, lead to search for alternative raw materials for basic petrochemical products generation.

The integration of petrochemical and refining units is an attractive alternative that could contribute to meeting the increasing worldwide demand for basic petrochemicals, allowing the expansion of the sector by taking advantage of the existing synergies in these activities.

Brazilian first petrochemical refinery will be COMPERJ, that will process national heavy oil (Marlim) and in which will be the first national use of Petrochemical FCC, maximizing the production of ethylene and propylene. The flexibility offered by FCC may be used for the processing of renewable raw materials such as ethanol.

In this work is analyzed the injection of ethanol into FCC unit to produce ethylene. It is possible to have yields of around 95% in dehydration to produce ethylene, if ethanol is introduced on the basis of the FCC riser. The complementation of ethylene production proceeding from the injection of ethanol in the Petrochemical FCC unit of COMPERJ has advantages such as exemption from additional investments in the FCC unit and the interruption of ethanol injection without any disturbance to FCC operation, in case ethanol prices become unattractive.

Palavras-chave: Petroquímica, Fonte Renovável, COMPERJ, Olefinas Leves

Introdução

Os complexos petroquímicos convencionais utilizam principalmente a nafta e o gás natural como insumos básicos. Devido à alta instabilidade do preço do petróleo aliado à baixa disponibilidade dessas matérias-primas tradicionais e ainda a crescente preocupação mundial com questão da preservação ambiental e redução das emissões dos gases de efeito estufa, demandam a necessidade da indústria petroquímica buscar matérias-primas alternativas a partir de fontes renováveis.

Nesse cenário, a Química Verde vem ganhando importância, pois além de diminuir as emissões de carbono fóssil, contribui para a diminuição da dependência deste tipo de fontes de energia. Sendo assim, o etanol que atualmente está consolidado como combustível apresenta-se como uma alternativa promissora para a obtenção de produtos petroquímicos.

No Brasil, o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ) será responsável pela produção de insumos petroquímicos básicos a partir do petróleo pesado do campo Marlim, proveniente da Bacia de Campos, e também contará com unidades petroquímicas que usarão esses insumos para produzir produtos petroquímicos de 2ª geração.

A atividade de refino de petróleo pesado utilizada no COMPERJ será possível através de uma tecnologia inovadora desenvolvida no Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Mello – CENPES, que estará sendo usada pela primeira vez no mundo, o FCC Petroquímico.

A produção em maior quantidade no COMPERJ será de eteno e propeno, que são os produtos mais importantes da petroquímica mundial, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Produtos de 1ª geração do COMPERJ.

Produtos (em mil toneladas/ano)	
Diesel	535
Nafta	284
Coque	700
Eteno	1.300
Propeno	881
Benzeno	608
Butadieno	157
para-Xileno	700
Enxofre	45

Fonte: PETROBRAS (2008).

Como já foi mencionado anteriormente, as preocupações com o meio ambiente e os altos preços do petróleo, têm motivado o interesse por outras fontes de eteno, especialmente o etanol, que apresenta-se como uma matéria-prima renovável para a produção de eteno.

De acordo com estudos já realizados, o etanol pode ser desidratado em unidades de FCC para a produção de eteno, através de co-processamento com catalisadores e cargas convencionais utilizadas no FCC (PINHO et al., 2008).

Assim, o uso de matérias-primas renováveis se apresenta como uma alternativa sustentável a ser utilizada no COMPERJ com o objetivo de garantir maior flexibilidade ao complexo e complementar a produção de eteno, com a inclusão de etanol como insumo para sua produção.

Metodologia

A metodologia desenvolvida para elaboração deste trabalho foi baseada no levantamento do estado da arte do setor, através da busca por teses, projetos de fim de curso, publicações técnicas, periódicos, informativos, sites eletrônicos, meios de comunicação tradicionais (revistas e jornais) e patentes relacionadas ao assunto de interesse. A revisão bibliográfica foi realizada através dos principais bancos de pesquisas, ScinFinder Scholar-CAS e Science Direct.

Resultados e Discussão

Demanda de produtos petroquímicos

Com a retomada do crescimento da economia nacional e mundial haverá um aumento na demanda por poliolefinas, exigindo assim uma elevação na produção de petroquímicos básicos, principalmente eteno e propeno. Segundo o mais recente panorama setorial da ABIQUIM, houve um aumento significativo no consumo de resinas termoplásticas em 2008 apesar da retração nas vendas no último trimestre do ano passado. Especialistas acreditam que passado o período de ajuste na produção e vendas a demanda voltará a crescer.

Analisando-se o histórico de crescimento econômico do Brasil, que nos últimos anos tem se mostrado abaixo da média dos países em desenvolvimento, pode-se dizer que o cenário considerado para este estudo é otimista. A variação média do PIB projetada até 2020, cerca de 4,4% a.a., está bem

acima da média das últimas 3 décadas. Para a projeção da oferta de petroquímicos básicos, foram consideradas as capacidades atuais somadas aos projetos de ampliação e novas unidades já anunciados para o período.

Assim, o país teria um déficit de aproximadamente 1860 mil toneladas de eteno em 2020, conforme pode ser observado na Figura 1. Dessa forma observa-se a necessidade do aumento na produção de eteno para que a oferta se equilibre com a demanda e o mercado possa ser atendido conforme as expectativas.

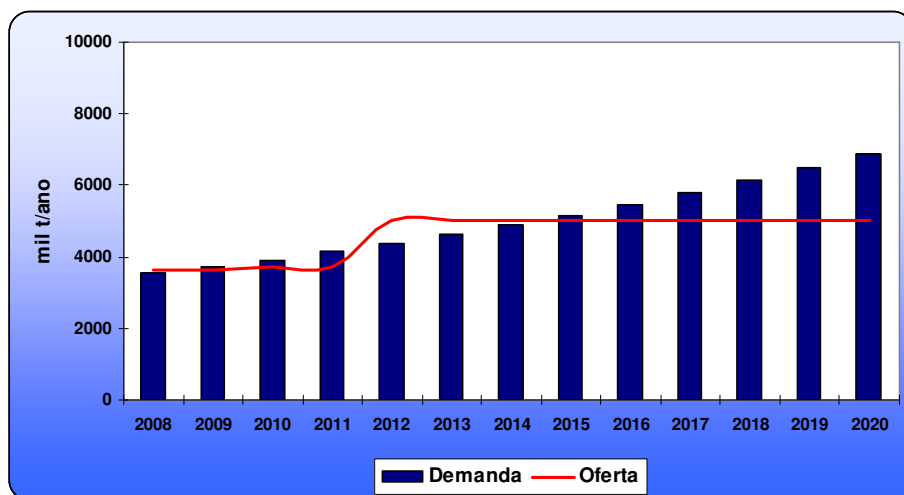


Figura 1 - Projeção de demanda x oferta de eteno para 2020 no Brasil.

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da ABIQUIM (2007).

Demanda de matérias-primas petroquímicas

A principal matéria-prima do setor petroquímico nacional atualmente é a nafta. Na Figura 2 observa-se a previsão da demanda por nafta realizada por um estudo da ABIQUIM (2007). Além das refinarias atualmente em operação, o estudo leva em consideração o projeto de construção de uma nova refinaria, em Pernambuco, com capacidade de 200 mil barris (aproximadamente 32 mil metros cúbicos) por dia com previsão de partida para final de 2010, e de outra refinaria com capacidade de 500 mil barris (aproximadamente 79 mil metros cúbicos) por dia, com a previsão de partida em 2015.

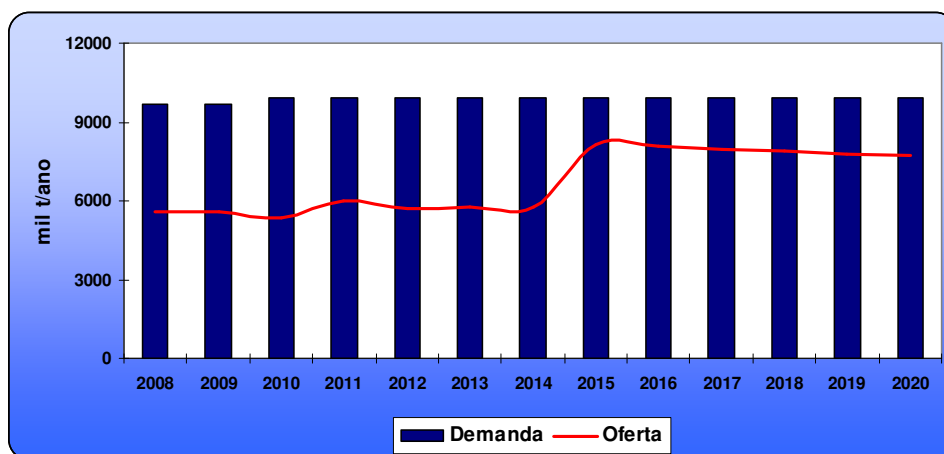


Figura 2 - Projeção de demanda x oferta de nafta para 2020 no Brasil.

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da ABIQUIM (2007).

De acordo com o gráfico apresentado, o maior déficit de nafta, estimado em 4,6 milhões de toneladas, está sendo esperado para 2010. Este déficit será parcialmente coberto por importações de condensado e de nafta. A variação anual do volume será determinada pela competitividade entre os dois produtos. Em 2020, porém, com a entrada da chamada Refinaria Premium, esse déficit poderá cair para 2,2 milhões de toneladas.

COMPERJ

No cenário brasileiro, a construção do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ), que utilizará a tecnologia inovadora do FCC Petroquímico, apresenta-se como uma solução de atendimento à demanda de petroquímicos básicos, pois em decorrência deste empreendimento haverá uma diminuição da dependência externa para o fornecimento de matérias-primas petroquímicas e um aumento do valor agregado do petróleo brasileiro, já que será utilizado o petróleo pesado do Campo Marlim, resultando numa economia de cerca de 2 bilhões de dólares por ano para o país. Dentre as principais vantagens que o COMPERJ trará para a economia nacional está à substituição de exportação de petróleo pesado e da importação de nafta petroquímica pela exportação de produtos de maior valor agregado a partir de petróleo nacional, como propeno e eteno.

As produções de eteno e propeno serão maximizadas pelo uso em paralelo do tradicional processo de *Steam Cracker* (Pirólise) e do FCC Petroquímico. Os fornos de Pirólise processarão as cargas mais leves e maximizará a produção de eteno, enquanto o FCC Petroquímico processará as cargas mais pesadas e maximizará a produção de propeno.

As condições operacionais do FCC Petroquímico são mais severas que as de um FCC convencional. A partir de 550°C, aumenta-se à produção de GLP devido ao craqueamento da gasolina formada. Em aproximadamente 600°C, inicia-se o craqueamento do GLP formado e com isso, o aumento exponencial da produção de eteno. Portanto, a maximização de eteno exige temperaturas de reação ainda mais elevadas, acima de 600°C. No processo tradicional, o rendimento de eteno é de aproximadamente 0,8%, enquanto em um FCC Petroquímico voltado para eteno este valor pode ser 20 vezes maior (PINHO et al., 2005).

A maximização de olefinas leves requer a utilização de aditivos à base de zeólitas ZSM-5. O ZSM-5 atua através do craqueamento de componentes na faixa de destilação da gasolina com cadeias lineares e mono-metil ramificadas, principalmente olefinas, produzindo olefinas mais leves, tais como eteno, propeno e butenos. Como vantagem adicional, o acréscimo de eteno não é acompanhado pelo aumento de produtos indesejáveis na faixa do gás combustível, tais como metano, etano e hidrogênio. Na verdade, a produção destes compostos diminui. Uma possível explicação para o decréscimo dos rendimentos destes produtos, típicos de craqueamento térmico, é a diminuição da incidência do craqueamento térmico de olefinas, já que estas passam a ser preferencialmente consumidas nas reações de craqueamento catalítico promovidas pelo ZSM-5. (PINHO et al., 2005).

Em relação à carga a ser utilizada, para o mesmo conteúdo de hidrogênio cargas com ponto de ebulição mais elevado são mais adequadas para a produção de olefinas leves. Isto ocorre porque é necessário formar primeiro uma olefina de seis a dez átomos de carbono, pois são as olefinas que reagem mais rápido na ZSM-5. As parafinas são dez a vinte vezes menos reativas que as olefinas, devido ao mecanismo de formação de carbocátions (PINHO et al., 2005).

A Tabela 2 apresenta o perfil de produção do FCC Convencional, do FCC Petroquímico e do *Steam Cracker* (Pirólise).

Tabela 2 - Perfil de Produção de FCC Convencional e *Steam Cracker*.

Processo	FCC GOP	P FCC	<i>Steam Cracker</i>
Temperatura de Reação, °C	520 - 550	600 - 650	750 – 900
Razão Catalisador/Óleo	6 - 8	20 - 50	-
Rendimentos (% p)			
Gás Combustível	2,2	10,4	11,5
GLP	13,0	14,3	10,8
C5 + nafta	55,0	23,3	9,9
Fundos mais coque	24,0	17,5	30,1
Eteno, %p.	0,8	13,2	25,1
Propeno, %p.	5,0	21,3	12,6

Fonte: PINHO (2008).

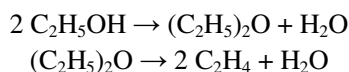
Pela tabela se pode ver que a produção, tanto de eteno, quanto de propeno, do FCC Convencional é muito limitada. A produção de eteno, que é um importante monômero para a indústria petroquímica, é convencionalmente realizada através da Pirólise de nafta ou de outras fontes fósseis. No FCC Petroquímico, para maximizar a produção de eteno se usam temperaturas de reação elevadas, entre 600 e 650°C. O aumento na temperatura de reação leva a um aumento na relação catalisador/óleo, ou seja, na quantidade de catalisador que estará circulando na unidade e nos rendimentos de olefinas leves. Observa-se que os rendimentos de olefinas leves são quase os mesmos, mas o FCC Petroquímico produz mais propeno, mais de 20%, enquanto o *Steam Cracker* produz mais eteno, 25% (PINHO, 2008).

Um fator de extrema importância neste estudo é o fato de atualmente existirem principalmente unidades de FCC Petroquímico para maximização da produção de propeno. Estudos devem ser realizados para a obtenção de eteno a partir de cargas mais pesadas, diminuindo a dependência da unidade de pirólise (PINHO, 20008).

Inserção de etanol na unidade de FCC Petroquímico

Algumas das tecnologias presentes nas refinarias são bastante flexíveis, como a unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC), que vem sendo utilizada há décadas principalmente para a produção de gasolina de alta octanagem. Esta flexibilidade apresentada pelo FCC pode ser aproveitada para o processamento de matérias-primas renováveis, como o etanol. Experimentos realizados em unidades piloto de FCC mostram o potencial dessas fontes alternativas (PINHO et al., 2008).

Nesse cenário, uma alternativa para a produção de eteno é a utilização de etanol, pois através da reação de desidratação é possível realizar a transformação de etanol a eteno. O mecanismo de desidratação de etanol a eteno está descrito abaixo:



Os fatos supracitados motivaram então um estudo realizado por PINHO et al. (2008) acerca da desidratação de etanol em unidades de FCC com o objetivo de produzir eteno, utilizando correntes puras de etanol ou em co-processamento com cargas convencionais e catalisadores comerciais de FCC.

Realização de testes experimentais

O estudo realizado foi desenvolvido a partir de dois sistemas catalíticos comerciais, sendo o primeiro constituído de uma mistura de catalisador de equilíbrio com zeólita Y e um aditivo à base de

ZSM-5, enquanto o segundo sistema de um catalisador comercial de equilíbrio de zeólita Y, proveniente de uma refinaria da PETROBRAS (PINHO et al., 2008).

O primeiro experimento consistiu na desidratação de etanol hidratado puro, que foi conduzida em uma unidade-piloto de FCC do tipo DCR (*Davison Circulating Unit*). Neste primeiro grupo de experimentos foram obtidas conversões em eteno tão elevadas quanto às alcançadas em unidades dedicadas para desidratação de etanol, em torno de 95%, produzindo assim entre 52% e 58% de eteno (% massa em relação à carga) e aproximadamente 39% de água. Além disso, observa-se que os maiores rendimentos em eteno e as maiores conversões são obtidos em temperaturas entre 400°C e 580°C e que a formação de coque é baixa, entre 0,3% e 0,9%p (PINHO et al. 2008b).

No segundo grupo de experimentos, ocorreu o co-processamento de etanol (20%p.) e gasóleo de vácuo na unidade-piloto de FCC, utilizando catalisador comercial com zeólita Y. A alimentação de etanol no reator foi testada de duas formas diferentes, a primeira foi utilizando uma mistura de 20%p. de etanol com 80%p. de gasóleo, que foi injetada no mesmo ponto do riser, enquanto que a segunda foi de forma segregada, ou seja, 20%p. de etanol foi injetado na base do riser antes do contato entre o catalisador regenerado com 80%p. do gasóleo. Com a alimentação segregada, são criadas duas zonas de reação diferentes (PINHO et al., 2008a).

Na Tabela 3 há uma comparação entre os rendimentos gerados a partir de três testes realizados nas mesmas condições operacionais.

Tabela 3 - Rendimentos da Unidade-Piloto de FCC.

Produtos	Referência Gasóleo Puro	Mistura 20% Etanol	Segregado 20% Etanol
Eteno, %p.	1,3	4,2	11,1
Etano, %p.	1,0	5,4	2,3
Eteno no Gás Combustível, %p./%p.	29,5	36,2	74,0
Água, %p.	-	6,3	6,8
Gás Combustível, %p.	4,4	11,6	15,0
GLP, %p.	15,9	14,6	12,8
Gasolina, %p.	44,0	35,5	34,3
Coque, %p.	7,8	7,6	5,7
Conversão de Etanol em Eteno, %p.	-	26,2	84,0

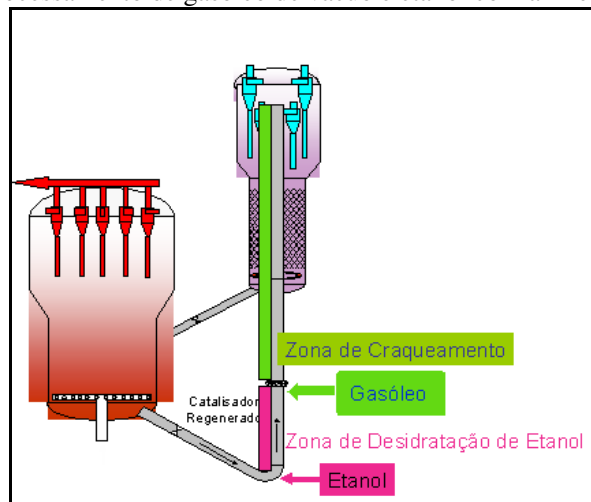
Fonte: PINHO et al. (2008b).

A partir das informações presentes na Tabela 4 conclui-se que o rendimento de eteno depende da maneira como o etanol é alimentado na unidade-piloto de FCC, pois a segregação de etanol favoreceu a sua produção, enquanto o etano é favorecido quando o etanol é misturado com a carga convencional no mesmo ponto do riser.

Portanto, o contato entre o etanol e o gasóleo interfere nas reações de desidratação e promove alguma doação de hidrogênio do gasóleo para os produtos da desidratação, justificando uma maior produção de etano. Finalmente, com o objetivo de maximizar a produção de eteno na unidade de FCC é recomendável que o etanol seja injetado na base do riser, antes do contato do catalisador com a carga principal.

A Figura 3 mostra que ocorre a criação de duas zonas de reação diferentes dentro do reator quando há a alimentação segregada, uma zona de desidratação na base no riser, onde o catalisador quente proveniente do regenerador em alta temperatura entra em contato com o etanol em elevada relação catalisador/óleo e uma segunda zona que é a de craqueamento, onde a carga de gasóleo é processada.

Figura 3 - Co-processamento de gasóleo de vácuo e etanol com alimentação segregada.



Fonte: PINHO et al. (2008).

Utilizando cargas normais, geralmente as unidades de FCC apresentam um máximo rendimento de eteno no gás combustível em torno de 30%p, porém este valor aumenta para 74%p. quando o etanol é utilizado na forma segregada, melhorando a viabilidade econômica dos sistemas de recuperação de eteno (PINHO et al. 2008b).

A utilização de etanol no FCC Petroquímico é uma excelente alternativa que possibilita aumentar a produção de eteno nesta unidade, o que significa uma economia de 20% de energia que deixa de ser gasta no *Steam Cracker*, e ainda há a flexibilidade de utilizar um mesmo catalisador tanto para maximizar produção de eteno quanto de propeno e ocorrer uma redução de 20% na emissão de CO₂ ou carbono zero com a utilização de matéria-prima renovável (PINHO, 2008).

Conclusões

A nova tecnologia do FCC foca na produção de olefinas leves, eteno e propeno. Esta unidade é denominada FCC Petroquímico, e será utilizada pela primeira vez no COMPERJ, primeiro complexo brasileiro a englobar atividades de refinaria e petroquímica, utilizando o petróleo pesado nacional do campo Marlim.

De acordo com o trabalho apresentado, a flexibilidade apresentada pelo FCC pode ser aproveitada para o processamento de matérias-primas renováveis, como o etanol. Com a inserção de etanol na base do riser do FCC é possível que haja rendimentos de aproximadamente 95% na desidratação para gerar eteno.

A inserção de etanol na unidade de FCC apresenta-se como uma alternativa vantajosa para complementação da produção de eteno a partir destas unidades, pois não são necessários investimentos adicionais na unidade de FCC e a injeção de etanol pode ser interrompida sem interferir na operação da unidade, caso os preços do etanol se tornem pouco atraentes. O processamento de etanol é mais viável quando existe uma maior integração entre a refinaria e a indústria petroquímica, o que se traduz numa maior flexibilidade para a indústria petroquímica.

Sobretudo o aspecto ambiental é favorecido neste cenário, pois a utilização de etanol possibilita a produção de polímeros feitos a partir de uma matéria-prima renovável diminuindo assim as emissões de gases de efeito estufa.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

ABIQUM. Associação Brasileira da Indústria Química; (2007). Demanda de Matérias-Primas Petroquímicas e Provável Origem até 2020.

PETROBRAS. Relatório de Impacto Ambiental COMPERJ. Disponível em www.petrobras.com.br, acessado em dezembro, 2008.

PINHO, A.R., RAMOS, J.G.F Avanços do FCC Petroquímico. In: 6o Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico, Rio Grande do Sul, 2005.

PINHO, A. R. Novas Tecnologias e Matérias-Primas para a Produção de Insumos Petroquímicos. In: Escola de Química/UFRJ. Rio de Janeiro, Março/2008.

PINHO, A.R., CABRAL, J.A.R., LEITE, L.F. Etanol – Uma matéria-prima renovável para a indústria petroquímica. *Petro & Química* nº 304, 2008a.

PINHO, A.R., CABRAL, J.A.R., MAESHIRO, K., MENDES, F.L. Renewable Raw Materials for Fuels and Petrochemicals Production. In: NPRA Annual Meeting. San Diego, CA. Março, 2008b.