



FERNANDA RIBEIRO MENEZES

**ROTAS PARA OBTENÇÃO DE ETENO E PROPENO
PARA PRODUÇÃO DE RESINAS TERMOPLÁSTICAS**

**LAVRAS – MG
2021**

FERNANDA RIBEIRO MENEZES

**ROTAS PARA OBTENÇÃO DE ETENO E PROPENO PARA PRODUÇÃO
DE RESINAS TERMOPLÁSTICAS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Profa. Dra. Natália Maira Braga Oliveira
Orientadora

**LAVRAS – MG
2021**

FERNANDA RIBEIRO MENEZES

**ROTAS PARA OBTENÇÃO DE ETENO E PROPENO PARA PRODUÇÃO
DE RESINAS TERMOPLÁSTICAS**

**ROUTES FOR OBTAINING ETHENE AND PROPENE TO PRODUCE
THERMOPLASTIC RESINS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 20 de maio de 2021.

Dra. Cristiane Alves Pereira

Dr. William Lima dos Anjos

Profa. Dra. Natália Maira Braga Oliveira
Orientadora

**LAVRAS – MG
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Menezes, Fernanda Ribeiro.

Rotas para obtenção de eteno e propeno para produção de
resinas termoplásticas / Fernanda Ribeiro Menezes. - 2021.
90 p.

Orientador(a): Natália Maira Braga Oliveira.

TCC (graduação) - Universidade Federal de Lavras, 2021.
Bibliografia.

1. Olefinas leves. 2. Resinas termoplásticas. 3. Catalisadores. I.
Oliveira, Natália Maira Braga. II. Título.

*Ao meu padrinho, que desde pequena me ensinou o valor da educação na vida de uma
pessoa.*

A minha madrinha, que durante todo período da graduação me apoiou.

A minha mãe que sempre me ensinou a ser forte.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Universidade Federal de Lavras (UFLA), em especial o Setor de Engenharia Química, por todo suporte e conhecimentos acadêmicos adquiridos.

Agradeço também minha família por todo apoio e confiança durante todos esses anos, principalmente meu pai, minha mãe, minha tia Elizabete e prima Andreia.

E por fim, agradeço minha orientadora Natália por acreditar em mim e no meu potencial, pelo seu profissionalismo e dedicação em me ajudar e ensinar.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

Diante da demanda mundial por olefinas, em especial o eteno e o propeno, e da evolução do esgotamento e preço de insumos fósseis, é imprescindível o estudo de rotas alternativas para produção destes petroquímicos básicos, principalmente por serem as principais matérias-primas na produção de resinas termoplásticas que possuem grande relevância econômica. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo reunir informações sobre as rotas de obtenção e uso do eteno e propeno, além de dados mercadológicos, de modo a servir de referencial sobre o tema. Ademais a análise e interpretação das informações apresentadas tiveram como objetivo contribuir para o desenvolvimento científico desta área. Para isso, foram consultadas referências variadas sobre o tema, desde livros, artigos científicos e trabalhos acadêmicos a publicações de entidades relacionadas à produção ou ao uso das olefinas leves. Foram feitas pesquisas a respeito dos catalisadores empregados nestas tecnologias e uma análise mercadológica foi realizada com o intuito de compreender a relevância econômica dos principais insumos utilizados – petróleo, gás natural e cana-de-açúcar -, bem como dos produtos desejados: eteno, propeno e as resinas termoplásticas. As rotas petroquímicas englobam os processos de craqueamento a vapor e craqueamento catalítico em leito fluidizado que utilizam o petróleo como principal matéria-prima. Já as tecnologias alternativas utilizam principalmente a biomassa, que pode ser fermentada ou gaseificada. Através da via fermentativa, é gerado o etanol que pode ser convertido em olefinas leves através de um processo denominado *ethanol-to-olefins* (ETO), a partir do qual ocorre a desidratação do etanol a eteno, com o auxílio de catalisadores específicos como a zeólita HZSM-5 e a peneira molecular Mn-SAPO-34. Para produção de propeno, tem-se a metátese catalítica do eteno juntamente com butenos usando, por exemplo, o catalisador WO_3/SiO_2 . A gaseificação da biomassa gera o gás de síntese que é um intermediário na produção do metanol. Esse álcool é transformado em eteno e propeno por meio de um processo chamado *methanol-to-olefins* (MTO). Nesta rota, o metanol pode ser convertido em olefinas por meio de quatro tecnologias: MTO:UOP, DMTO/DMTO II, S-MTO e MTP: Lurgi, empregando catalisadores como a ZSM-5 e SAPO-34. Ambas as rotas (ETO e MTO) possuem como vantagens a baixa emissão de gases estufa para a atmosfera e o uso de insumos renováveis. Com base no levantamento bibliográfico realizado, conclui-se que as rotas petroquímicas devem ser substituídas pelas alternativas aos poucos, para gerar tanto valor ambiental quanto econômico ao produto final. Além disso, é necessário o estudo de novos catalisadores para os processos abordados neste trabalho, uma vez que estes compostos são indispensáveis para otimizar as reações presentes nestas rotas, de maneira que novas tecnologias possam ser descobertas com a pesquisa e desenvolvimento de novos catalisadores.

Palavras-chave: Olefinas leves. Catalisadores. Resinas termoplásticas. *Methanol-to-olefins*. *Ethanol-to-olefins*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção dos principais termoplásticos.....	10
Figura 2 - Esgotamento de recursos fósseis.	12
Figura 3 - Previsão do preço médio do petróleo de acordo com o Banco Mundial.	12
Figura 4 - Reações primárias do craqueamento catalítico.	15
Figura 5 - Reações secundárias das olefinas.	15
Figura 6 - Principais seções presentes no processo de craqueamento a vapor.	19
Figura 7 - Estratégia para maximização da produção de olefinas leves, a partir do petróleo bruto	20
Figura 8 - Influência da razão vapor/alimentação na obtenção do eteno e propeno no SCC do 2-metilpentano utilizando a zeólita USY	22
Figura 9 - Diagrama de blocos simplificado do processo FCC.....	23
Figura 10 - Esquema simplificado de uma unidade FCC.....	24
Figura 11 - Molécula de carbocátion no sítio ativo do catalisador.....	26
Figura 12 - Esquema das reações de craqueamento catalítico no reator FCC.....	26
Figura 13 - Matriz energética brasileira de 2019, dados em %.	30
Figura 14 - Principais reações presentes no processo MTO.....	31
Figura 15 - Sistema reacional MTO.	31
Figura 16 - Comparação entre os catalisadores SAPO-34 e ZSM-5 quanto ao a) tamanho dos poros e b) produtividade	32
Figura 17 - Fluxograma simplificado do processo MTO.	33
Figura 18 - Fluxograma do processo MTO: UOP/ Norsk Hydro.....	36
Figura 19 - Efeito da deposição de coque no DMTO em um reator de leito fluidizado (microescala) a 450 °C	38
Figura 20 - Esquema do processo DMTO-II.....	38
Figura 21 - Esquema geral da tecnologia de Lurgi.....	40
Figura 22 - Fluxograma do processo MTP: Lurgi.....	41
Figura 23 - Derivados do etanol.	43
Figura 24 - Esquema do processamento do bioetileno.....	43
Figura 25 - Rotas emergentes para produção de propeno.	44
Figura 26 - Produção de açúcar e álcool.	45
Figura 27 - Seção de reação e lavagem cáustica para obtenção do eteno.	47
Figura 28 - Seção de purificação do eteno.	47

Figura 29 - Produtos formados na reação de metátese cruzada.....	50
Figura 30 - Produção de propileno via metátese.	50
Figura 31 - Estrutura de um homopolímero.	55
Figura 32 - Estrutura de cada subtipo de copolímero.....	55
Figura 33 - Formas da cadeia polimérica.	56
Figura 34 - Estrutura do polietileno.....	56
Figura 35 - Estrutura do PEBD.	57
Figura 36 - Esquema do processo de obtenção do PEBD.	58
Figura 37 - Fluxograma simplificado do processo de obtenção do PEBD.....	59
Figura 38 - Unidade de repetição do PP.	60
Figura 39 - Centrais petroquímicas do Brasil.....	61
Figura 40 - Participação das principais refinarias no refino do petróleo no Brasil.	63
Figura 41 - Evolução dos preços médios anuais do petróleo entre 2010 e 2019.....	64
Figura 42 - Produção de derivados energéticos e não energéticos do petróleo, entre 2010 e 2019.....	64
Figura 43 - Participação das empresas em cada segmento de processamento do GN....	65
Figura 44 - Produção de bioetanol hidratado, em mil m ³ , entre as safras de 2015 e 2020 nas principais regiões produtoras e em SP	67
Figura 45 – Variação do preço do etanol hidratado, em R\$/L, em SP.	68
Figura 46 - Comparação entre os preços do petróleo (US\$/barril) e da nafta e do eteno (US\$/t)	69
Figura 47 - Relação entre os preços do propeno e eteno.	70
Figura 48 - Produção nacional anual de eteno, entre 2010 e 2017.....	70
Figura 49 - Produção e exportação brasileira de propeno.	71
Figura 50 - Consumo brasileiro das principais resinas termoplásticas em 2019.....	72
Figura 51 - Produção de transformados em plásticos, em milhões de toneladas.	73

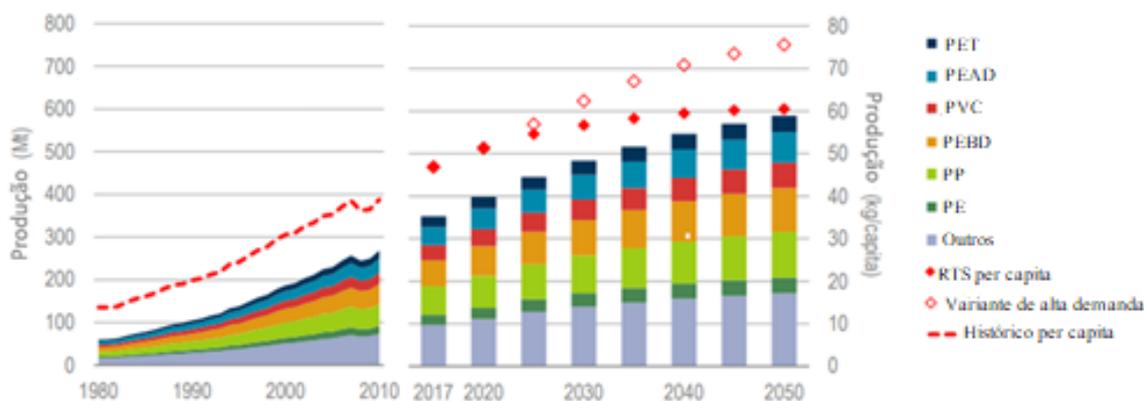
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	METODOLOGIA	14
3	ROTAS TRADICIONAIS PARA OBTENÇÃO DE OLEFINAS	15
3.1	Craqueamento a vapor (<i>steam cracking</i>)	17
3.2	Craqueamento catalítico fluido (FCC)	22
3.2.1	Descrição do processo.....	23
3.2.2	Mecanismo das reações e catalisadores empregados	25
4	ROTAS ALTERNATIVAS PARA OBTENÇÃO DE OLEFINAS ...	29
4.1	Obtenção de olefinas a partir do metanol.....	30
4.1.1	Gás natural para produção de metanol.....	33
4.1.2	Gaseificação de biomassa e do carvão para produção de metanol	35
4.1.3	Tecnologias UOP/Norsk Hydro e DMTO.....	36
4.1.4	Processo MTP: Lurgi	39
4.2	Obtenção de olefinas a partir do etanol	42
4.2.1	Produção do etanol a partir da cana-de-açúcar	44
4.2.2	Conversão do etanol em eteno	46
4.2.3	Metátese para produção de propeno	49
5	PRODUÇÃO DE RESINAS TERMOPLÁSTICAS	53
5.1	Conceitos relevantes	53
5.2	Produção do polietileno e polipropileno	56
6	ANÁLISE MERCADOLÓGICA.....	61
6.1	Petróleo	62
6.2	Gás Natural	65
6.3	Cana-de-açúcar	66
6.4	Olefinas leves	68
6.5	Resinas termoplásticas	71
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
	REFERÊNCIAS	76
	GLOSSÁRIO	85
	APÊNDICE A – MECANISMOS DE FORMAÇÃO DO COQUE ...	88
	APÊNDICE B – ZEÓLITAS	89

1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos representados pelas olefinas possuem um grande valor comercial, principalmente o eteno e o propeno que são matéria-prima para produção de resinas termoplásticas (polímeros), como o polietileno (PE), polipropileno (PP), politereftalato de etileno (PET), policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), entre outras. Estes materiais são intermediários das indústrias petroquímicas de terceira geração (conforme definições apresentadas no Glossário), nas quais são transformados em produtos como garrafas, embalagens, tubulações, juntas, turbinas de vento, pneus, materiais para construção civil, entre outros. Estima-se um aumento de 50% da demanda per capita de resinas termoplásticas de 2010 a 2050. Diante disso, a produção destes materiais duplicará entre 2010 e 2050, com destaque na produção de PET e polietileno de alta densidade (PEAD), como visto na Figura 1 (IEA, 2018; PEREIRA et al., 2007). Na Figura 1, há duas estimativas para projetar a produção per capita. De acordo com IEA (2018), RTS é o cenário da tecnologia de referência e o outro é uma variante de alta demanda, que representa um cenário explorando a sensibilidade dos resultados apresentados em relação a valores mais altos que o esperado.

Figura 1 - Produção dos principais termoplásticos.



Fonte: Adaptado de IEA (2018).

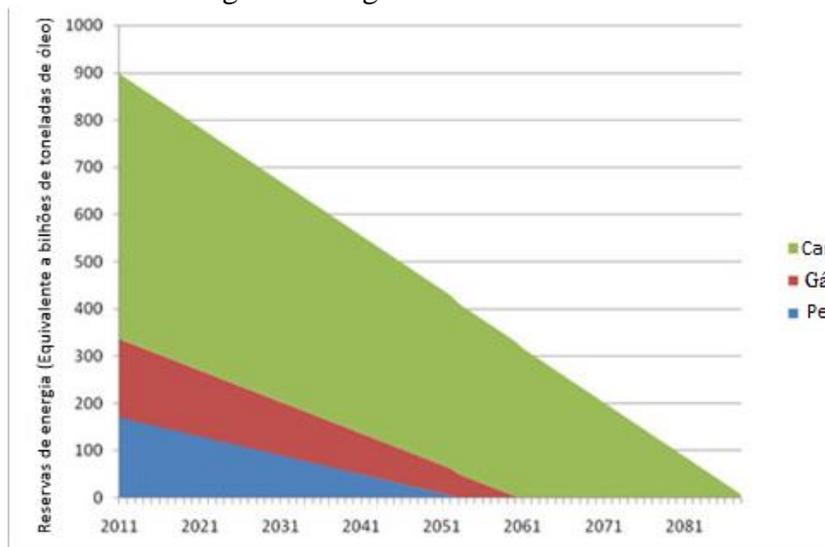
O eteno (etileno), cuja fórmula molecular é C_2H_4 , é o principal petroquímico produzido mundialmente, representa mais da metade do mercado mundial desse setor e é largamente utilizado na produção de polietilenos de baixa (PEBD) e alta densidade, PVC, PS, assim como do PET. Esse hidrocarboneto também é utilizado na produção do óxido de eteno, diclorometano e etilbenzeno. Já o propeno, também conhecido como propileno

(C₃H₆), é o segundo petroquímico básico mais produzido mundialmente e é utilizado na produção do óxido de propeno, polipropileno, ácido acrílico, poliacrilonitrila, entre outros intermediários. Ele é obtido, predominantemente, através da rota petroquímica, como subproduto do processo de obtenção do eteno. Ambos os insumos possuem elevada demanda mundial, principalmente por serem as principais matérias-primas das resinas termoplásticas (ANJOS, 2015).

Os petroquímicos básicos são produzidos, tradicionalmente, através do craqueamento a vapor (SC), craqueamento catalítico fluido (FCC) e a desidrogenação de parafinas, como o etano e propano. Este último consiste na remoção catalítica de hidrogênio das parafinas lineares, gerando olefinas leves e este processo requer energia. A principal rota para obtenção de olefinas leves é o craqueamento a vapor de hidrocarbonetos como nafta petroquímica, gasóleos e condensados, que são majoritariamente hidrocarbonetos leves de refino. No Brasil, o petróleo é considerado naftênico-aromático, que é caracterizado por produzir uma nafta de baixa qualidade e com menor rendimento. Portanto, surge a necessidade da importação desse material e de investimento em tecnologias alternativas para produção dessas olefinas, já que a produção nacional de nafta não supre sua demanda. Nesse contexto, o petróleo pesado nacional e o gás natural propiciam maiores vantagens como insumos para produção de petroquímicos básicos, em detrimento da nafta importada. O primeiro por ter grandes reservas no Brasil e o segundo devido ao seu baixo preço, sem levar em consideração gastos com dutos para transporte desse gás (ANJOS, 2015; PEREIRA et al., 2007).

A tecnologia que emprega o gás natural, constituído principalmente por metano, etano, propano, nitrogênio e dióxido de carbono, consiste na conversão deste em metanol, por meio da produção do gás de síntese (mistura predominantemente de CO e H₂), entre outros gases. Este gás pode ser obtido através da reforma a vapor do gás natural e também por meio da gaseificação de biomassa e do carvão mineral. O metanol gerado é então transformado em olefinas, principalmente eteno, propeno e buteno, portanto esta rota ficou conhecida como *methanol-to-olefins* (MTO). Entretanto, apesar do gás natural ser considerado uma fonte de energia limpa e ser menos nocivo ao meio ambiente, a maioria das tecnologias citadas utilizam de matérias-primas fósseis, o que contribui para o esgotamento desses recursos, como visto pela Figura 2 (MOTA et al., 2014; PEREIRA et al., 2007; QUEIRÓS, 2009). Com base na perspectiva apresentada na Figura 2, espera-se que em 2051 as reservas de petróleo tenham acabado e os principais recursos fósseis tenham se extinguido em 2087.

Figura 2 - Esgotamento de recursos fósseis.



Fonte: Adaptado de Ecotricity (2020).

Portanto, diante desse cenário e também da previsão de aumento do preço do petróleo, estimando que entre 2020 e 2030 seu valor seja dobrado, como evidenciado na Figura 3, algumas alternativas surgiram com o intuito de obter olefinas essenciais por meio de insumos renováveis. Uma delas é detalhada nos trabalhos de Inaba et al. (2010) e Inoue et al. (2009) e é conhecida como *ethanol-to-olefins* (ETO), consistindo na utilização do bioetanol como matéria-prima para produção de olefinas leves, como o etileno e propileno. Este método é bastante vantajoso de ser empregado no Brasil, devido à grande área de terras nacionais que cultivam cana-de-açúcar: principal insumo para produção do etanol no país (ANJOS, 2015).

Figura 3 - Previsão do preço médio do petróleo de acordo com o Banco Mundial.



Fonte: Adaptado de Knoema (2020).

Além disso, o processamento para obtenção da cana-de-açúcar auxilia na captura de gás carbônico (CO₂) da atmosfera, contribuindo para redução do efeito estufa. Estima-se que 2,15 toneladas de CO₂ são removidos, para cada tonelada de plástico verde (obtido sustentavelmente) produzido posteriormente nas indústrias petroquímicas de segunda geração, como a Braskem: maior produtora de resinas termoplásticas das Américas (BRASKEM, 2015). Outras biomassas são utilizadas para produção de etanol no mundo, como o milho, beterraba e trigo. Entretanto, essas fontes de energia sofrem pressão por serem necessárias, também, no mercado de alimentos (ANJOS, 2015).

Nesse contexto, o presente trabalho descreveu as principais rotas para obtenção de olefinas leves, precisamente o etileno e o propileno que são mais demandados, sejam elas petroquímicas, através de biomassa ou utilizando de fontes minerais, levando em conta aspectos sobre viabilidade. Também foram descritos os processos de obtenção das resinas termoplásticas PE e PP, nos quais ocorrem reações de polimerização. Devido à importância dos catalisadores nos processos mencionados, foi realizado um estudo sobre estes materiais e as condições operacionais mais adequadas para utilização. Por fim, foi feita uma análise mercadológica dos principais compostos presentes nas rotas apresentadas. Para confecção deste trabalho foram realizadas pesquisas, fazendo um levantamento bibliográfico de informações sobre as rotas utilizadas para obtenção e consumo do eteno e do propeno, as quais foram interpretadas e analisadas. Espera-se que este levantamento se constitua em um referencial, contribuindo assim para o desenvolvimento científico na área, além de apontar perspectivas futuras de rotas catalíticas promissoras para o processamento de eteno e propeno.

2 METODOLOGIA

Para confecção deste trabalho, foram realizadas pesquisas, fazendo um levantamento bibliográfico de informações sobre as rotas utilizadas para obtenção e também para consumo do eteno e do propeno, que são petroquímicos básicos. Com esse levantamento, objetiva-se que o trabalho se constitua em um referencial, contribuindo assim para o desenvolvimento científico na área, além de apontar perspectivas futuras de rotas catalíticas promissoras para o processamento de eteno e propeno.

As rotas petroquímicas estudadas foram o craqueamento a vapor (SC) e o craqueamento catalítico fluido (FCC), por serem as mais empregadas na obtenção de eteno e propeno. Já as rotas emergentes abordadas foram *methanol-to-olefins* (MTO) e *ethanol-to-olefins* (ETO), por serem as com maiores perspectivas de se tornarem comercialmente viáveis. Como os processos para obtenção e uso destas olefinas leves são predominantemente catalíticos, ao longo do trabalho buscou-se compreender e apresentar os catalisadores mais promissores de serem utilizados nestas tecnologias.

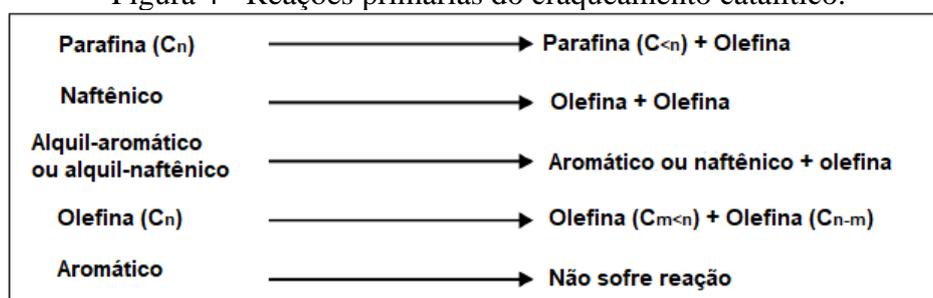
Assim, nos Capítulos 3 e 4 foram abordadas, respectivamente, as rotas tradicionais e emergentes para obtenção de olefinas leves, especificamente SC, FCC, MTO e ETO, bem como os catalisadores predominantemente utilizados nestas rotas e suas condições operacionais. Já no Capítulo 5, foram explicitados conceitos importantes a respeito da obtenção de resinas termoplásticas e apresentado o processo de produção do PEBD, já que PE é o tipo de resina termoplástica mais produzida no mundo, além de informações sobre os catalisadores e as condições operacionais. No Capítulo 6, foi realizada uma análise mercadológica dos principais compostos presentes nas rotas apresentadas: insumos requeridos nos processos para obtenção de olefinas, assim como os produtos obtidos, eteno e propeno, e as resinas termoplásticas. Por fim, no Capítulo 7, foram feitas considerações finais sobre o levantamento bibliográfico desenvolvido.

As informações foram coletadas a partir do estudo e investigação de dissertações de mestrado e teses de doutorado desenvolvidas na área. Também foram consultados livros didáticos que abordam processos petroquímicos, incluindo rotas de polimerização, como Brasil, Araújo e Sousa (2014) e Leite (2013), além de sites de empresas como a Braskem e de órgãos públicos como a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Por fim, para levantamento dos mais recentes avanços científicos relacionados ao tema de estudo, foram consultados periódicos consagrados, como as revistas internacionais: *Fuel*, *Catalysis Today* e *Catalysis Communications*.

3 ROTAS TRADICIONAIS PARA OBTENÇÃO DE OLEFINAS

Dentre os processos de conversão tradicionalmente empregados para obtenção das olefinas, os principais são o craqueamento (catalítico) a vapor (SC) e o FCC. As reações de craqueamento catalítico podem ser classificadas como primárias e secundárias, sendo as primeiras endotérmicas e englobam o craqueamento de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e a desalquilação de hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos, como visto na Figura 4 (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

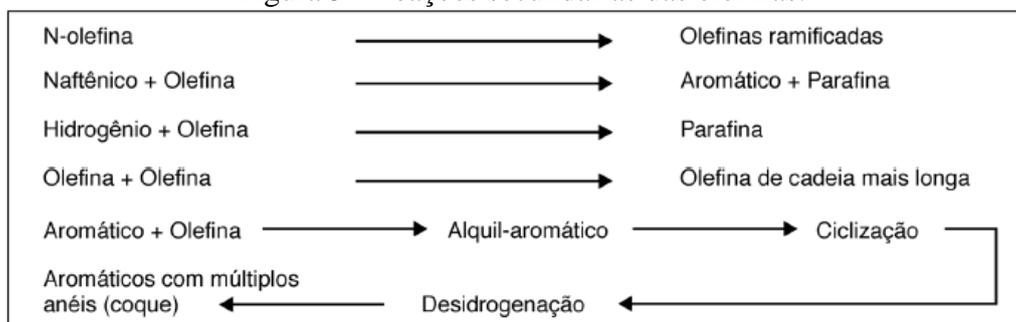
Figura 4 - Reações primárias do craqueamento catalítico.



Fonte: Adaptado de Brasil, Araújo e Souza (2014).

Com o decorrer das reações endotérmicas, a temperatura do sistema reacional diminui e, com isso, começam a ocorrer reações secundárias que são mais lentas e exotérmicas. Algumas delas são: isomerização, transferência de hidrogênio, hidrogenação, alquilação, ciclização e condensação molecular, sendo que esta última é responsável por gerar o coque, cujo mecanismo se encontra descrito no Apêndice A. Essas reações estão presentes na Figura 5 (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

Figura 5 - Reações secundárias das olefinas.



Fonte: Brasil, Araújo e Souza (2014).

O refino do petróleo (principal matéria-prima utilizada nos processos SC e FCC) consiste na obtenção de produtos que possuem maior valor agregado e podem ser

divididos em três grupos principais: combustíveis, óleos básicos lubrificantes e parafinas, como também insumos para indústrias petroquímicas, cujas definições estão presentes no Glossário. O primeiro deles é o mais demandado e constitui frações destinadas à produção de GLP, gasolina, querosene de aviação, óleo diesel, óleo combustível e cimento asfáltico de petróleo. Os lubrificantes e parafinas, no geral, compreendem o segundo grupo de derivados do petróleo e possuem maior valor comercial, devido à grande complexidade de refino destes materiais que advém das frações mais pesadas do petróleo. O último grupo de produtos do petróleo consiste nos petroquímicos básicos como as olefinas leves (com cadeias carbônicas de 2 a 4 átomos de carbono), aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos), podendo gerar também uma parcela de combustíveis (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

De acordo com Brasil, Araújo e Souza (2014), basicamente, são necessárias três unidades no processo de refino do petróleo, que são de separação, conversão e tratamento. Na primeira delas ocorre um processo físico, sem a presença de reações químicas e possui como finalidade fracionar o petróleo, de acordo com as propriedades do material submetido ao procedimento. As propriedades geralmente analisadas são os pontos de ebulição dos compostos presentes no petróleo bruto e a diferença de solubilidade desses componentes em determinado solvente. Comumente, os processos de separação mais utilizados são: destilação, desasfaltação, extração de aromáticos, desparafinação e adsorção de *n*-parafinas. As frações obtidas dos processos de separação podem ser convertidas em produtos de maior interesse.

Diferentemente dos processos de separação, a conversão de compostos envolve reações químicas, sendo que o meio reacional é submetido a temperaturas, pressões e tempos de reação convenientes para obtenção de determinados produtos. Na maioria dos casos, há a presença de catalisadores específicos na mistura de reagentes, que são essenciais para aumentar a velocidade de reação, assim como abrandar as temperaturas e pressões dos sistemas reacionais. Os principais processos de conversão são: craqueamento a vapor, coqueamento retardado, pirólise, craqueamento catalítico em leito fluidizado, hidrocrackeamento catalítico, alquilação catalítica e reforma catalítica (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

O FCC é bastante empregado no mundo devido a sua flexibilidade na produção, dependendo da demanda do mercado. Isso acontece porque diferentemente do SC, o FCC utiliza catalisadores, preferencialmente de alumínio, com alta seletividade para determinado produto. Além disso, este processo pode ser alimentado por frações residuais

e pesadas do petróleo com baixo valor comercial, ao passo que a matéria-prima mais empregada no SC é a nafta petroquímica que possui maior valor agregado. Ambos os processos visam fracionar o petróleo em produtos com elevado preço comercial, como a gasolina, GLP (predominantemente composto por propano e butano) e petroquímicos básicos, gerando grandes lucros para as refinarias. Além disso, o FCC pode operar em condições mais brandas, com temperaturas em torno de 520 e 545 °C, já o SC é submetido a temperaturas na faixa de 800 °C (PEREIRA et al., 2007).

Devido à presença de contaminantes - principalmente o enxofre - nos produtos obtidos, é necessário que haja processos para melhorar a qualidade dos derivados, como também padronizá-los de acordo com as exigências ambientais. Similarmente aos processos de conversão, o tratamento dos derivados abrange reações químicas, podendo ocorrer modificação destes materiais, além da purificação. Os principais processos deste tipo são: tratamento com aminas, tratamento cáustico e o hidrotreamento (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

O foco desta seção é sobre a produção de compostos do último grupo de hidrocarbonetos, as olefinas leves, que são utilizadas na produção de resinas termoplásticas. Dentre os processos de conversão tradicionalmente empregados para obtenção das olefinas, os principais são o craqueamento a vapor (SC) e o FCC.

3.1 Craqueamento a vapor (*steam cracking*)

O craqueamento a vapor passou a ser empregado no século XX, no ápice da indústria automobilística, para produção de combustíveis e ele se baseia na quebra de moléculas gasosas ou líquidas advindas do petróleo através do calor. Por isso são necessárias altas temperaturas (maiores que 700 °C) e pressões moderadas (menores que 200 kPa), na presença de vapor d'água que é empregado para reduzir a pressão parcial da carga e, com isso, aumentar a seletividade para produção de propeno e eteno, como também diminuir a produção de nafta de pirólise¹ e coque (REN; PATEL; BLOCK, 2006).

O principal produto obtido é o eteno, mas também são gerados outros derivados, como o hidrogênio, metano, propeno, butenos, butadienos e hidrocarbonetos pesados

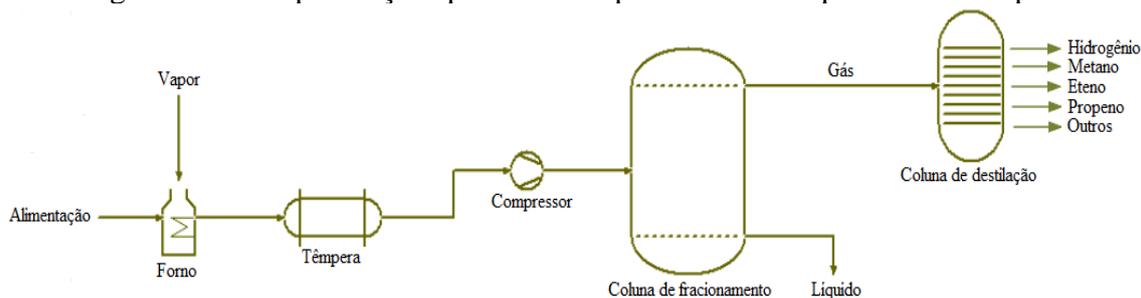
¹ A nafta de pirólise (C₅-C₉⁺) não é viável de ser empregada como reciclo do processo por ser um material pesado e, diferentemente da nafta petroquímica, ela não é rica em compostos parafínicos que são preferidos nesse processo.

(C₅⁺). As principais reações que acontecem nesse processo são a desidrogenação e o craqueamento. A primeira gera as olefinas, as diolefinas, os alcinos, o hidrogênio e os compostos aromáticos. A segunda forma produtos com cadeias carbônicas menores que as da carga de alimentação. As reações de polimerização, que são inconvenientes por produzirem coque (conforme descrito no Apêndice A), e as de condensação, responsáveis por gerar compostos naftênicos e aromáticos que constituem a nafta de pirólise, também são relevantes (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

A alimentação deste processo é predominantemente gasosa e é constituída por etano, propano, butano e GLP. A matéria-prima líquida é composta por nafta e gasóleos leves provenientes da destilação do petróleo. O uso de insumos gasosos ou líquidos depende principalmente da disponibilidade destes ingredientes e da lucratividade do processo. Se convenientemente há mais insumos gasosos, como o etano, eles terão predileção no processo que ocorrerá na fase vapor. Caso não haja quantidades suficientes de matérias-primas gasosas, um craqueamento na fase líquida será melhor, uma vez que o transporte de gases é dispendioso (ALOTAIBI et al., 2018). A fração de produtos obtidos a partir do craqueamento a vapor depende principalmente da carga utilizada, sendo que o etano é a melhor carga para produção de eteno e o propano gera compostos que possuem de 1 a 3 átomos de carbono (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

De forma geral, a seção de craqueamento a vapor é composta por um forno de craqueamento, uma seção de têmpera e colunas de destilação, como visto na Figura 6. As matérias-primas são alimentadas no forno, no qual ocorre a pirólise. Nesta seção, há um reator tubular com um comprimento que varia de 45 a 90 m e sua temperatura de operação é entre 700 e 900 °C. A corrente composta por vapor e óleo possui um tempo de residência no reator menor que 1 segundo e a pressão de saída deste equipamento gira em torno de 0,07 e 0,14 MPa. O efluente do reator passa por um processo de extinção, na têmpera, a aproximadamente 350 °C para evitar reações paralelas de polimerização. Em seguida, essa corrente é enviada para uma coluna de fracionamento, com o intuito de separar os produtos gasosos dos líquidos. As frações gasosas são posteriormente separadas por compressão à alta pressão, em uma coluna de destilação. O maior consumo de energia desse processo ocorre no forno, uma vez que ele necessita de elevadas temperaturas para operação. Essa energia advém principalmente da combustão do gás natural, o que contribui para emissões de gases de efeito estufa (ALOTAIBI et al., 2018).

Figura 6 - Principais seções presentes no processo de craqueamento a vapor.



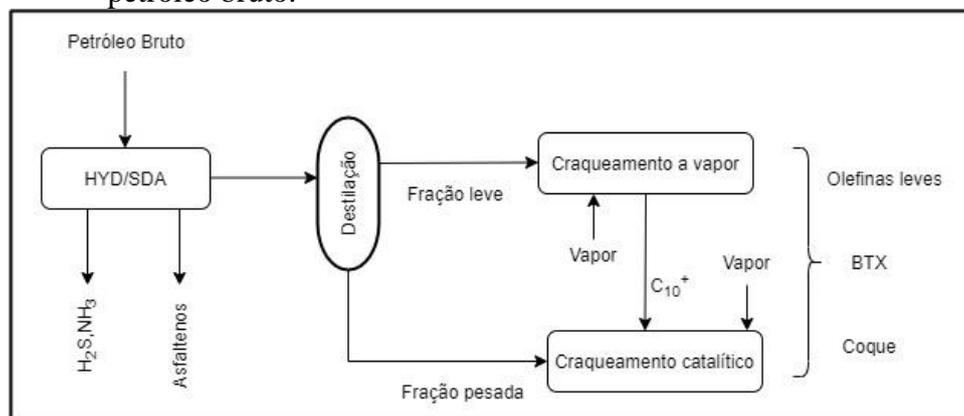
Fonte: Do autor (2021).

Segundo Chuapet e colaboradores (2016), o craqueamento a vapor é a tecnologia que mais consome energia na indústria química, além de ser responsável por emitir grandes quantidades de gases do efeito estufa. Os autores afirmam que, dependendo da carga alimentada ao processo, pode haver uma demanda de 2 a 3×10^{18} J de energia, com emissão de gases do efeito estufa em torno de 180 a 200 mil toneladas de gás carbônico equivalente. Deve-se ressaltar também que utilizando matérias-primas líquidas, há um maior consumo de energia em comparação ao uso de insumos na fase vapor. Isso acontece devido ao maior número de carbonos presentes nas moléculas constituintes da nafta (5-11 átomos) que precisam ser quebradas, em contraste com moléculas de propano que possuem somente 3 carbonos. Além disso, o SC de insumos líquidos requer tecnologias para separar os produtos dos subprodutos, o que acarreta maiores gastos com energia. Diante disso, é notável a necessidade de estudos para aumentar a eficiência energética desse processo, como também buscar processos alternativos (CHUAPET et al., 2016).

A carga também afeta as reações que ocorrem no craqueamento a vapor. Ou seja, o tratamento térmico depende do tipo de componente que será submetido a este processo. Os insumos podem ser saturados, aromáticos, entre outros já mencionados. Sendo assim, o craqueamento a vapor de hidrocarbonetos envolve principalmente reações do tipo radical livre, nas quais são geradas partículas eletricamente neutras e altamente reativas. As etapas englobam a quebra de ligações carbono-carbono para formação de radicais alquil, cisão β que consiste na decomposição do radical livre em uma olefina e outro radical, abstração de hidrogênio, desidrogenação, adição de radicais, desalquilação, ciclização, aromatização e condensação. Assim, devido à complexidade dessas reações, que ocorrem simultaneamente, além da presença de diversos compostos nas misturas de derivados do petróleo alimentadas ao processo, é difícil descrever com precisão o mecanismo envolvido (SOUZA, 2013).

A obtenção de olefinas é mais rentável a partir do petróleo bruto ou de suas frações mais pesadas, como o gasóleo de vácuo e resíduos atmosféricos. Entretanto, o uso destas matérias-primas sofre um grande empecilho por causa da formação de coque e compostos sulfurados, como o H_2S . Isso ocorre devido à presença de heteroátomos (S, N e O), microagregados de asfaltenos, resinas (maltenos) e metais (principalmente o níquel e o vanádio) nessas frações do petróleo. Além disso, o SC não possui boa seletividade para olefinas leves empregando esta carga pesada. Para evitar tais percalços e propiciar um bom rendimento na produção de olefinas leves, Corma et al. (2017) propuseram algumas estratégias². Uma delas consiste no pré-tratamento do petróleo cru seguido da combinação do craqueamento a vapor com o catalítico, como mostra a Figura 7.

Figura 7 – Estratégia para maximização da produção de olefinas leves, a partir do petróleo bruto.



Fonte: Do autor (2021).

No fluxograma simplificado apresentado na Figura 7, o pré-tratamento ocorre em duas etapas: a primeira é a hidrogenação para a retirada de heteroátomos (HYD) e a outra é a desasfaltagem por solvente (SDA) com o intuito de retirar asfaltenos, que aceleram a produção de coque. Então, o material tratado é destilado³, gerando uma fração mais leve que é enviada ao craqueamento a vapor e uma pesada, encaminhada ao craqueamento catalítico. Além disso, o material pesado (C_{10}^+) não craqueado na seção de SC, pode ser reciclado até o craqueamento catalítico e como subproduto, é gerada a mistura BTX (benzeno, tolueno e xilenos). As condições operacionais da seção de SC são mais severas que as do craqueamento catalítico, no qual a temperatura varia de 590 a 620 °C e o tempo

² As outras estratégias propostas pelos autores são: I) craqueamento a vapor do petróleo bruto com vaporização controlada e II) craqueamento a vapor com conversão contínua do produto de fundo através de pirólise catalítica.

³ A unidade de pré-tratamento pode estar antes ou depois da destilação.

de residência está entre 0,2 e 0,7 segundos. O coque gerado pela condensação de moléculas insaturadas, pode ser tratado em uma unidade de gaseificação que gera energia para o processo (ALOTAIBI et al., 2018).

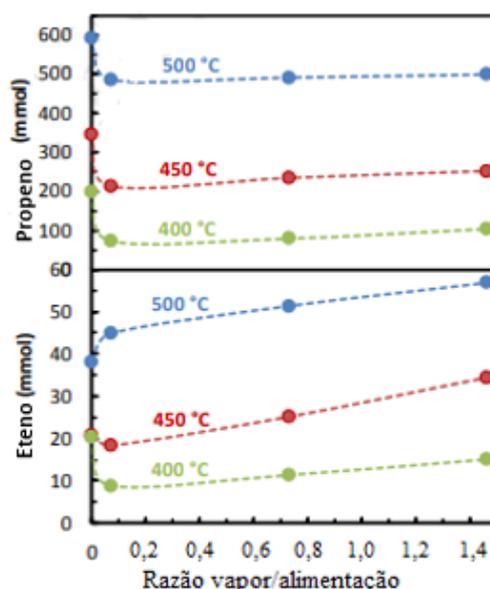
No craqueamento catalítico também pode ser empregado o vapor, sendo esse processo conhecido como craqueamento catalítico a vapor (SCC). Empregando frações pesadas do petróleo no SCC, é necessário o uso de catalisadores resistentes à presença de metais, principalmente do vanádio, que interfere diretamente na estabilidade hidrotérmica do catalisador e também pode causar a desaluminação do mesmo, com a sua subsequente desativação. De acordo com Akah, Williams e Ghrami (2019) e Li et al. (2018), a zeólita ZSM-5 modificada com óxidos de terras raras como o La_2O_3 é eficiente para contornar estes empecilhos e converter os insumos pesados em olefinas leves, uma vez que esses óxidos podem deixar o vanádio passivo, formando vanadatos de terras raras.

As zeólitas ZSM-5 pura e modificada também podem ser usadas na produção de olefinas leves a partir de insumos leves como a nafta e o etano, através do SCC. Devido ao fato de que estes catalisadores possuem a capacidade de produzir estes petroquímicos básicos com maior proporção propileno/etileno, em temperaturas menores que o SC (ALOTAIBI et al., 2018). De acordo com Zhao et al. (2007) e Zhu et al. (2005), citados por Alotaibi et al. (2018), a ZSM-5 mostrou-se superior na conversão de hidrocarbonetos C_4 à eteno e propeno, em relação aos outros catalisadores do tipo ZSM e SAPO-34. Entretanto, posteriormente, Corma, Mengual e Miguel (2013), citados por Alotaibi et al. (2018), mostraram que a zeólita IM-5 possui melhor ação catalítica que a ZSM-5 no processo de SCC da nafta para um mesmo rendimento de olefinas. Porém, ambos catalisadores são submetidos a desativação catalítica com o tempo, devido ao processo de desaluminação destes materiais, potencializado pela presença do vapor. Uma solução para melhorar a estabilidade hidrotérmica destes materiais, seria a incorporação de fósforo (P) e lantânio (La) em suas composições. De acordo com Xue et al. (2007) e Yang et al. (2005), os compostos de fósforo e lantânio, ao interagirem com a ZSM-5 exposta (devido ao processo de desaluminação), geram novos sítios ácidos, hidrotérmicamente estáveis ao decorrer do tratamento térmico. Isso ocorre devido à camada extra (semelhante ao alumínio retirado) proporcionada pela impregnação dessas substâncias. Além disso, a incorporação de P e La protege o alumínio residual.

Para ilustrar a influência das condições operacionais no processo catalítico, Zhao e Wojciechowski (1996), citados por Alotaibi et al. (2018), avaliaram a formação de eteno e propeno por SCC do 2-metilpentano, sob temperaturas em torno de 400 a 500 °C e

utilizando a zeólita Y ultraestabilizada (USY), que é muito empregada nos catalisadores de FCC. Eles observaram que quando a quantidade de vapor é aumentada, as reações de isomerização e a transferência de hidrogênio são favorecidas, além de incrementar a proporção alceno/alceno. Entretanto, sob temperaturas maiores, eleva-se consideravelmente a produção de eteno em relação ao propeno, ao aumentar a razão vapor/alimentação. A conversão em propeno é aumentada quando há pouca presença de vapor em menores temperaturas, como visto na Figura 8. Além disso, sob temperaturas semelhantes, a produção de propeno é aproximadamente 10 vezes maior que a de eteno.

Figura 8 - Influência da razão vapor/alimentação na obtenção do eteno e propeno no SCC do 2-metilpentano utilizando a zeólita USY.



Fonte: Adaptado de Alotaibi et al. (2018).

3.2 Craqueamento catalítico fluido (FCC)

Nas refinarias atuais, o processo de conversão para obtenção de olefinas leves predominante é o *Fluid Catalytic Cracking* (FCC), o qual utiliza catalisadores na forma de um pó fino que é arrastado por uma corrente de água na fase vapor, diferindo do SCC pela sua condição de fluidização. O FCC possui como finalidade decompor frações pesadas do petróleo em produtos com um maior valor comercial, geralmente a gasolina, GLP e olefinas leves. Para isso, ocorrem reações catalíticas na presença de elevadas temperaturas, com o intuito de vaporizar e decompor o material alimentado (através da combinação do craqueamento térmico com o catalítico) (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

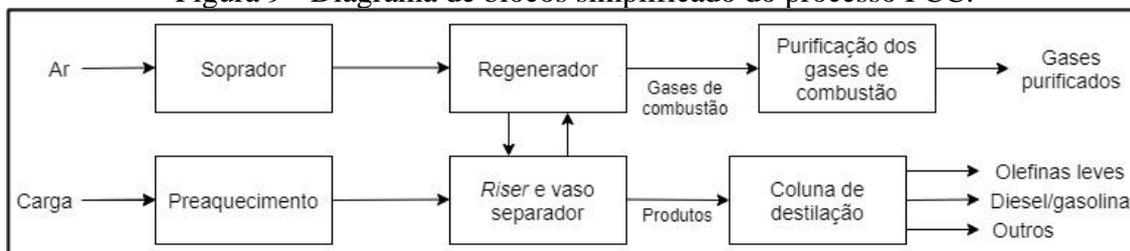
No processo de FCC, as matérias-primas mais adequadas possuem pontos de ebulição maiores e compreendem as frações residuais do petróleo. A alimentação mais comum é o gasóleo de vácuo, que é um hidrocarboneto com uma faixa de ebulição entre 343 e 552 °C e é obtido através do fracionamento à vácuo de resíduos atmosféricos do petróleo. Insumos pesados, com ponto de ebulição acima de 499 °C, também podem ser empregados, como o óleo desasfaltado, resíduos atmosféricos, gasóleo pesado, nafta pesada, entre outros. Para obtenção de olefinas, a alimentação mais adequada é de hidrocarbonetos mais pesados que a nafta, ou seja, com pontos de ebulição acima de 177 °C (PITTMAN; UPSON, 2007).

3.2.1 Descrição do processo

O FCC petroquímico possui como finalidade maximizar a produção de olefinas leves e seu desenvolvimento se baseou no FCC tradicional⁴, com alteração dos catalisadores e das principais variáveis de processo, como a temperatura, tempo de residência, razão catalisador/carga e vapor/carga (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

No FCC ocorre a formação contínua de coque (mecanismos descritos no Apêndice A), que deposita na superfície do catalisador, causando sua desativação. Devido a isso, é necessário que haja a combustão desse contaminante para que a atividade catalítica seja restabelecida. Com o intuito de intercalar as fases de regeneração e reação do catalisador, é proposto um método no qual os produtos da reação são enviados a um vaso separador, para obtenção do catalisador, que é enviado para o regenerador e, por fim, retorna ao reator, denominado *riser*, começando um novo ciclo reação-regeneração, como mostra a Figura 9 (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014; LEITE, 2007).

Figura 9 - Diagrama de blocos simplificado do processo FCC.

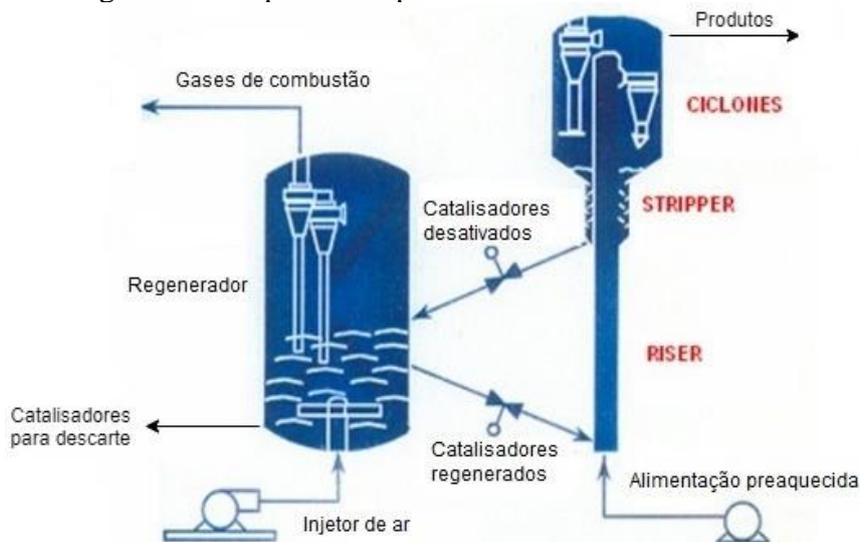


Fonte: Do autor (2021).

⁴ O FCC tradicional é empregado principalmente na produção de gases combustíveis, GLP, nafta petroquímica e óleos.

Como mostra o diagrama de blocos da Figura 9, o FCC pode ser dividido em três seções principais: de reação ou conversão, de regeneração e de destilação/separação. Antes de entrar no reator (*riser*), a alimentação é preaquecida por meio de um sistema de trocadores de calor e um forno. O *riser* é composto por uma tubulação na vertical com diâmetro em torno de 1 a 3 m e é por onde a mistura de catalisador, carga do processo vaporizada e vapor d'água é inserida de forma ascendente, como mostra a Figura 10 (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014; LEITE, 2007).

Figura 10 - Esquema simplificado de uma unidade FCC.



Fonte: Adaptado de Leite (2007).

Ambos os catalisadores, novos e regenerados, antes de entrarem no reator, são fluidizados através de vapor d'água acelerado. A alimentação é então imediatamente vaporizada e as moléculas geradas entram nos poros do catalisador, nos quais ocorrerão as reações de craqueamento. Devido à elevada velocidade de escoamento dos componentes no reator, o tempo de residência é muito pequeno, menor que 1 segundo. As reações de craqueamento ocorrem sob temperaturas em torno de 370 e 500 °C, que dependem da alimentação, do catalisador e da predileção por determinado produto. Na saída do *riser*, há uma rede de ciclones e um vaso separador, como mostra a Figura 10, que separam os produtos obtidos dos catalisadores a serem regenerados, de forma bem rápida, para minimizar a formação de coque (ALOTAIBI et al., 2018; BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014; LEITE, 2007).

O catalisador usado passa por uma seção de retificação (*stripper*) com vapor d'água, apresentada na Figura 10, para recuperar hidrocarbonetos ainda impregnados em

sua superfície. O vapor d'água também é utilizado para manter a fluidização do catalisador, promovendo seu escoamento. No regenerador, o coque presente no catalisador é queimado e, portanto, convertido em gases de combustão (Figuras 9 e 10).

A seção de regeneração é responsável por fornecer a maior parte da energia necessária para a operação do FCC, devido à elevada quantidade de energia liberada na combustão do coque. A temperatura do catalisador regenerado pode chegar a valores entre 680 e 760 °C, que ao entrar em contato com a carga, promove sua vaporização e a energia residual é utilizada para suprir as necessidades das reações de craqueamento, reduzindo muito o custo energético do processo, que como apresentado no subcapítulo anterior é significativo (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014; LEITE, 2007).

A corrente de produto, obtida por meio da separação no sistema de ciclones, é enviada para a seção de destilação, mencionada na Figura 9, na qual os produtos são separados de acordo com seus pontos de ebulição. Os principais produtos que podem ser obtidos são as olefinas leves (C₂-C₄), a nafta de craqueamento, o gás combustível, o GLP, a nafta pesada (C₉-C₁₁), o óleo leve de reciclo, o óleo decantado, como também a gasolina com boa octanagem (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014; LEITE, 2007).

Os gases gerados a partir da combustão do coque, antes de serem enviados para a atmosfera, devem ser regularizados de acordo com as leis vigentes, como ilustrado na Figura 9. O principal gás emitido é o CO₂ e o regenerador do FCC é responsável por emitir cerca de 20 a 35% de todo CO₂ gerado por uma refinaria padrão. Processos tradicionais de captura do CO₂ são amplamente empregados, como a captura na pós-combustão (PCC) e a captura na oxi-combustão (OCC), sendo que a segunda tecnologia possui rendimentos relativamente maiores que a primeira. No entanto, ambas tecnologias requerem altas quantidades de energia, o que encarece o processo de FCC. Uma solução é o uso da combustão com *loop* químico (CLC), que necessita de menos energia e consiste no emprego de óxidos metálicos para fornecimento de oxigênio na queima do coque ao invés do ar (GÜLEÇ et al., 2020).

3.2.2 Mecanismo das reações e catalisadores empregados

Apesar do mecanismo das reações catalíticas de craqueamento de frações do petróleo ser complexo, sempre haverá formação de um composto intermediário: o carbocátion. Este elemento é um íon positivamente carregado, bastante reativo e é gerado

no sítio ativo (ácido) do catalisador, como mostra a Figura 11 (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

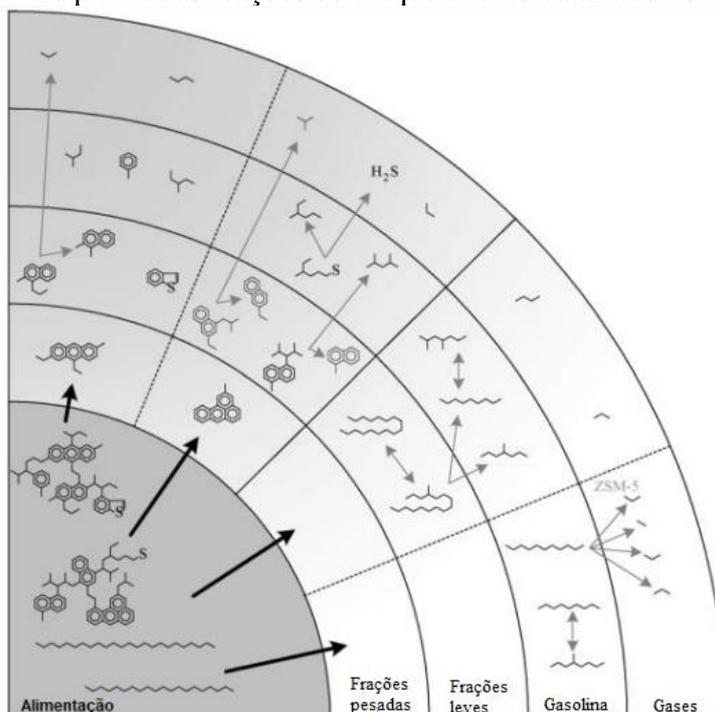
Figura 11 - Molécula de carbocátion no sítio ativo do catalisador.



Fonte: Brasil, Araújo e Souza (2014).

Embora a formação de carbocátion sempre ocorra no craqueamento catalítico, os caminhos e as intensidades de quebra das ligações dependem dos hidrocarbonetos presentes na alimentação, que podem ser parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014). Esse material alimentado é decomposto em frações mais leves, por meio de diversas reações, como mostrado nas Figuras 4 e 5, cuja evolução no FCC é mostrada na Figura 12. Já a qualidade do conteúdo gerado depende da quantidade de enxofre e compostos aromáticos inseridos no sistema, ou seja, quanto maior o conteúdo de parafinas e menor a quantidade de estruturas asfáltênicas e enxofre, melhor a qualidade do produto (MARQUES, 2019).

Figura 12 - Esquema das reações de craqueamento catalítico no reator FCC.



Fonte: Adaptado de Marques (2019).

No FCC, o catalisador empregado deve possuir alta atividade e seletividade para o produto desejado, como também resistência mecânica ao atrito, uma vez que as partículas de catalisador estão em constante impacto umas com as outras e com as paredes da unidade de circulação. Além disso, o catalisador necessita de alta estabilidade hidrotérmica, pois ele precisa suportar as elevadas temperaturas e pressões parciais do vapor presentes em todo o processo. Também, o catalisador deve possuir baixa seletividade para formação de coque e ter uma geometria que permita uma boa fluidização pela unidade de circulação (VOGT; WECKHUYSSEN, 2015). De acordo com Miranda (2009), o ideal é que estes catalisadores apresentem o formato de microesferas, com diâmetros em torno de 60 e 80 μm .

A zeólita, cuja definição está apresentada no Apêndice B (assim como suas principais características e técnicas caracterizações), se destaca na produção de olefinas leves no processo FCC, devido a sua elevada seletividade para estes produtos, ocasionada pela sua alta acidez. Os componentes que geralmente constituem as microesferas destes catalisadores são: a zeólita, a alumina, a sílica aglutinante, o caulim e as trapas metálicas. A alumina presente na superfície da matriz, é responsável por gerar a acidez de Lewis e nas interfaces da sílica-alumina forma-se a acidez de Brønsted. É na zeólita, bem como nestes sítios ácidos, que ocorre o craqueamento das moléculas e estes atuam de forma bastante seletiva, quebrando ligações específicas para formar os compostos mostrados na Figura 12. A sílica também tem a função de unir todos os componentes do catalisador, por isso ela funciona como uma “cola química” e o caulim é responsável por aumentar a resistência mecânica do catalisador. As trapas metálicas que são incorporadas ao catalisador, atuam como captor de metais e, com isso, conseguem desacelerar a desativação do catalisador, ocasionada devido à presença dos metais níquel (Ni) e vanádio (V) na composição do petróleo, que diminuem a cristalinidade da zeólita e alteram sua seletividade (GODOI, 2016; MARQUES, 2019). A seguir estão apresentados três trabalhos da literatura que estudaram diferentes zeólitas para o craqueamento catalítico em leito fluidizado.

De acordo com Jiang, Yu e Corma (2010), zeólitas com poros pequenos são requeridas no craqueamento catalítico para maximização da seletividade em olefinas leves. Corma e Martínez-Triguero (1997) estudaram a atividade da zeólita MCM-22 no craqueamento catalítico do gasóleo de vácuo, que foi baixa. Portanto, eles concluíram que a MCM-22 não possui boa atividade no craqueamento de compostos da mesma faixa de tamanho do gasóleo de vácuo, ou seja, moléculas pesadas. Com isso, eles analisaram a

MCM-22 como aditivo da ZSM-5, comumente empregada como catalisador no processo FCC. Os experimentos ocorreram a 492 °C, com uma concentração de 13,3% em massa de aditivo e foi utilizado um reator de leito fixo, no qual os catalisadores foram retirados manualmente e regenerados antes de cada experimento. A ZSM-5 com aditivo continuou apresentando baixa atividade, mas produziu menos gases que a ZSM-5 pura, acarretando maior rendimento da gasolina. Dos produtos gasosos obtidos, a ZSM-5 com aditivo apresentou maior seletividade para o propeno e buteno.

Miranda (2009) também estudou as zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 (formas ácidas da ZSM-5 e MCM-22, respectivamente) no craqueamento do *n*-octano (empregado como modelo da nafta). O autor observou que a HZSM-5 apresentou uma atividade maior que a HMCM-22 na obtenção de propeno e eteno, sendo obtida uma maior seletividade para eteno à medida que se aumentava a temperatura do sistema reacional (que foi em torno de 500 °C). A mistura de ambos os catalisadores, HZSM-5 e HMCM-22, apresentou menor atividade catalítica que os catalisadores puros.

Muraza et al. (2014) sintetizaram a zeólita ZSM-23 do tipo MTT com o auxílio de micro-ondas e analisaram sua seletividade na conversão do *n*-hexano em propeno. Entretanto, o material preparado apresentava baixa área disponível. Para aumentar o volume dos micros e mesoporos, foi feito um tratamento que utiliza micro-ondas em meio alcalino e, com isso, aumentou-se a vida útil do catalisador e manteve-se a seletividade total das olefinas leves em torno de 60%, com uma conversão de 85%, sob temperatura de 650 °C e a razão propeno/eteno foi acima de 2. Além disso, a seletividade para a mistura BTX foi consideravelmente baixa, menor que 4%.

Zhang et al. (2016) prepararam a zeólita EU-1 (EUO), com alta razão Si/Al. O estudo desse catalisador foi realizado por meio do craqueamento catalítico do *n*-hexano, que é amplamente empregado como um composto modelo da nafta. Para uma mesma conversão, foram obtidas maiores seletividades a propeno, buteno e etano com o aumento da razão Si/Al. Ao aumentar a temperatura, as concentrações de metano, etano e eteno aumentaram. Em comparação com a zeólita ZSM-5, a EU-1 proporciona maiores rendimentos na produção de propeno, mas a quantidade molar de eteno mais propeno produzida é semelhante entre os dois catalisadores. Além disso, a EU-1 possui baixa seletividade para a mistura BTX.

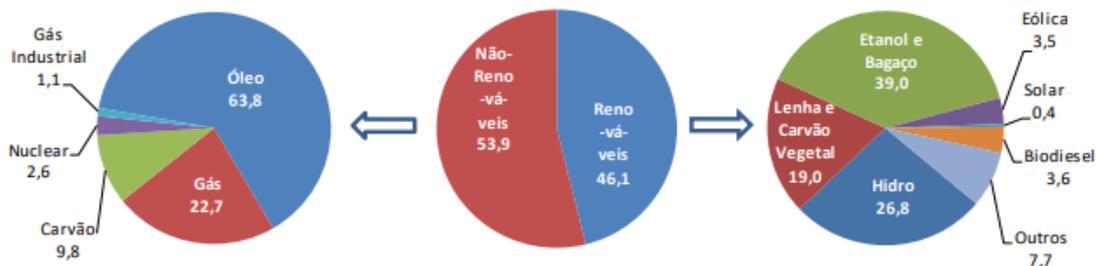
4 ROTAS ALTERNATIVAS PARA OBTENÇÃO DE OLEFINAS

Nesta seção, estão descritas as rotas que se destacam por serem sustentáveis do ponto de vista ambiental, principalmente por não dependerem de insumos fósseis.

Uma dessas tecnologias emergentes é conhecida como *methanol-to-olefins* (MTO) e ela foi descoberta pelo Instituto Dalian de Química e Física (DICP) que juntamente com as empresas SYN Energy Technology Corporation e SINOPEC Luoyang Petrochemical Engineering Corporation, construiu a primeira planta viável do mundo para produção de olefinas a partir de carvão, em 2010. A execução bem sucedida da planta difundiu a aplicação da MTO nas indústrias e disponibilizou os dados básicos do projeto para as unidades comerciais (TIAN et al., 2015). Cabe ressaltar que o metanol também pode ser utilizado na produção de combustíveis, por exemplo na transesterificação de gorduras, ou diretamente como combustível, e como solvente nas indústrias farmacêuticas (ANJOS, 2011).

Outra tecnologia alternativa consiste na conversão catalítica do etanol em olefinas leves e é conhecida como *ethanol-to-olefins* (ETO). O etanol passou a ser amplamente utilizado como combustível e insumo, durante a crise internacional do petróleo em 1970, e o Brasil foi o primeiro país a produzir esse álcool em grande escala. Com isso, foram empregados procedimentos para plantio da cana-de-açúcar, produção e comercialização do etanol. Portanto, a indústria álcoolquímica foi bastante incentivada nessa época e o etanol foi incluído na matriz energética do Brasil, apresentada na Figura 13, e se tornou o mais barato do mundo. A partir dos dados apresentados, é possível notar que o Brasil lidera no uso de recursos renováveis, com uma participação de 46,1% das fontes renováveis. Em contrapartida, de acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME, 2020), os países da OCDE (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico), a maioria desenvolvidos, utilizam apenas 10,8% desses recursos, enquanto o mundo usa uma média de 14,2%. Além de ser convertido em olefinas, o etanol pode ser transformado em hidrocarbonetos aromáticos, como a mistura BTX (ANJOS, 2015).

Figura 13 - Matriz energética brasileira de 2019, dados em %.



Fonte: MME (2020).

Nesse contexto, o presente trabalho descreveu as principais rotas para obtenção de olefinas leves, precisamente o etileno e o propileno que são mais demandados, sejam elas petroquímicas, através de biomassa ou utilizando de fontes minerais, levando em conta aspectos sobre viabilidade.

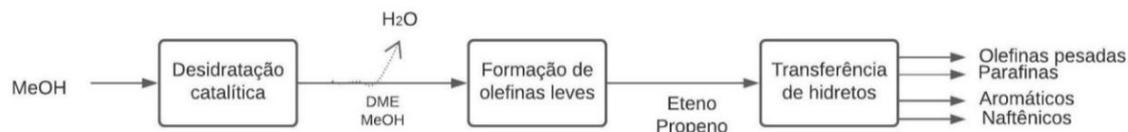
4.1 Obtenção de olefinas a partir do metanol

Na temperatura ambiente, o metanol ou álcool metílico, cuja fórmula molecular é CH_3OH , é um líquido sem cor e com cheiro suave. Inicialmente, o metanol era requerido para produção de hidrocarbonetos, principalmente de gasolina com boa octanagem, devido à crise do petróleo em 1970. Esse processo é conhecido como *methanol-to-gasoline* (MTG), a partir do qual é possível transformar o carvão em gasolina. A empresa Mobil foi a pioneira na utilização dessa tecnologia, com o avanço do estudo de zeólitas (GRAHAM; GRAEME; DAVID, 1999; STÖCKER, 1999).

As fontes mais usuais para obtenção do metanol são: o gás natural, por meio da sua reforma a vapor; a biomassa e o carvão, através da gaseificação destes. Em todos esses processos, é gerado o gás de síntese (uma mistura de CO e H_2) como intermediário, que pode ser convertido em gasolina (MTG) ou olefinas (MTO), dependendo do catalisador empregado e das condições operacionais utilizadas (ANJOS, 2011).

A principal reação presente no processo MTO é a desidratação catalítica do metanol que forma o dimetil éter (DME), cuja fórmula molecular é CH_3OCH_3 . A partir dessa reação, é gerada uma mistura em equilíbrio, composta por metanol, DME e água, que é convertida em olefinas leves, como pode ser visto pela Figura 14. O mecanismo de reação deve ser interrompido logo em seguida, para evitar a formação de olefinas pesadas, parafinas, aromáticos e naftênicos (PACHECO, 2011).

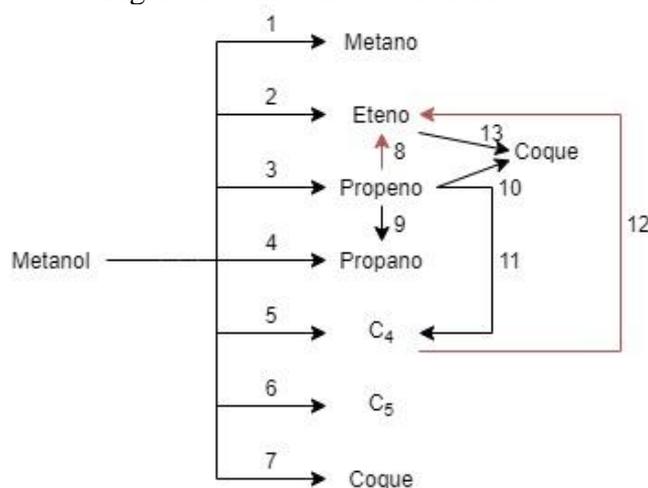
Figura 14 - Principais reações presentes no processo MTO.



Fonte: Do autor (2021).

Através do conhecimento da cinética das reações presentes no processo, para um determinado catalisador, é possível regular as condições operacionais do sistema e, assim, evitar a conversão de olefinas em produtos indesejados. Foram identificadas 13 reações presentes no processo MTO utilizando, por exemplo, a zeólita SAPO-34 (silicato-alumino-fosfatos), sendo 11 delas de primeira ordem e 2 de segunda ordem (em vermelho na Figura 15). O esquema reacional final pode ser visto na Figura 15. A taxa das reações foi melhor representada através de um modelo exponencial empírico, que descreveu melhor o efeito do coque no catalisador (RENÉ BOS; TROMP; AKSE, 1995).

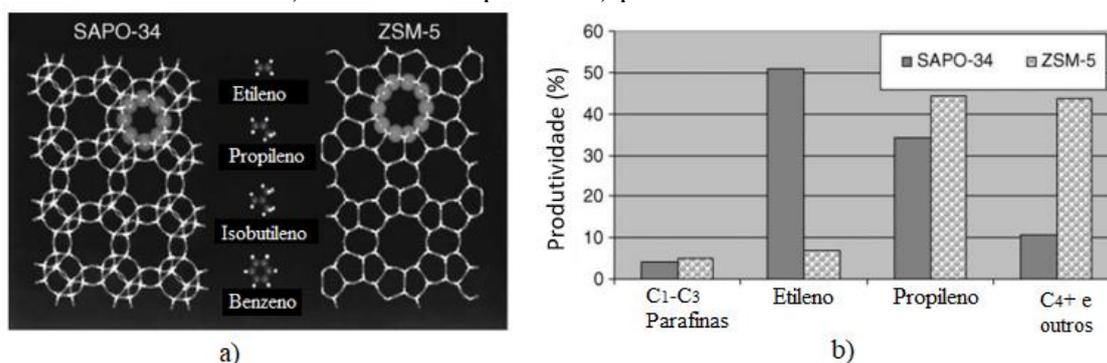
Figura 15 - Sistema reacional MTO.



Fonte: Adaptado de René Bos, Tromp e Akse (1995).

O catalisador mais empregado no MTO é a SAPO-34, por possuir maior seletividade na produção de olefinas leves a partir do metanol. Em contrapartida, a ZSM-5 possui poros maiores e, portanto, sua seletividade é maior para gasolina (composta por hidrocarbonetos maiores). Além disso, a SAPO-34 possui média acidez e alta estabilidade hidrotérmica, que são características favoráveis ao processo (TIAN et al., 2015). Na Figura 16, é mostrada uma comparação entre os dois catalisadores, quanto ao tamanho de poros (Figura 16a) e a produtividade no efluente do reator (Figura 16b).

Figura 16 - Comparação entre os catalisadores SAPO-34 e ZSM-5 quanto ao a) tamanho dos poros e b) produtividade.



Fonte: Adaptado de Chen et al. (2005).

Outras peneiras moleculares foram estudadas, como a SAPO-44, -17, -18, -35, -36, como mostra a Tabela 1, por serem catalisadores potenciais na produção de eteno e propeno, devido ao tamanho de seus poros. No entanto, eles exibiram desempenho inferior a SAPO-34, tanto em relação ao tempo de vida quanto à seletividade para propeno e eteno. Também foi analisada, por Dubois et al. (2003), a peneira SAPO-34 impregnada com metais, tais como o cobalto (Co), manganês (Mn) e níquel (Ni). Destes catalisadores, os que resultaram no aumento da seletividade para olefinas foram o CoSAPO-34 e MnSAPO-34. Já para o NiSAPO-34 foi observada uma baixa seletividade para olefinas, pois a presença deste metal de transição na estrutura do catalisador acarretou a decomposição do metanol, que gerou grandes quantidades de CH_4 na corrente de produto. Os experimentos ocorreram em um intervalo de temperatura entre 300 e 500 °C, em um reator tubular de leito fixo à pressão atmosférica.

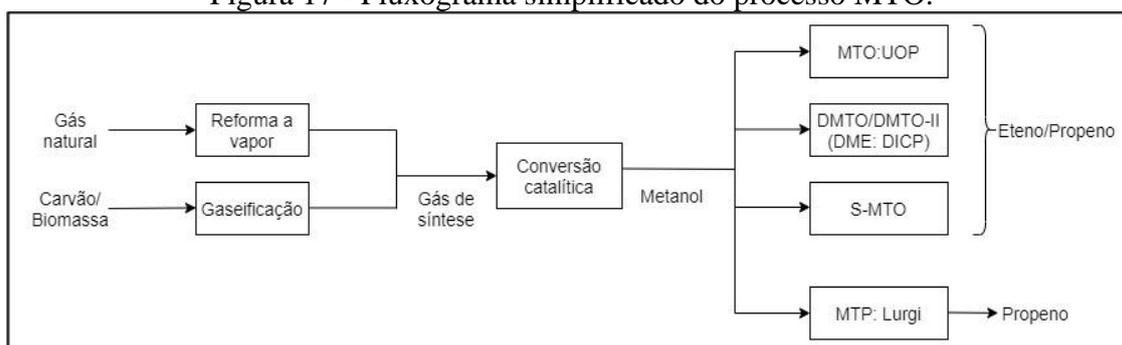
Tabela 1 – Catalisadores testados para o processo MTO.

Catalisador	Fonte	Tipo de reator	Temperatura (°C)	Pressão (atm)
SAPO-17	Wilson e Barger (1999)	Leito fixo	375-450	1,36
SAPO-18	Gayubo et al. (2007)	Leito fluidizado	325-475	-
SAPO-44	Fan et al. (2013)	Leito fixo	450	1
SAPO-35	Pinilla-Herrero, Márquez-Álvarez e Sastre (2016)	Leito fluidizado	400	1
SAPO-36	García Ruiz et al. (2020)	Leito fixo	400	-

Fonte: Do autor (2021).

A conversão do metanol em olefinas pode ocorrer por meio de quatro tecnologias. A primeira delas, a mais utilizada atualmente, é conhecida como UOP/ Norsk Hydro, uma vez que ela foi desenvolvida pela colaboração das empresas UOP (agora com o nome de Honeywell UOP) e a Hydro. A segunda rota é chamada de DMTO/DMTO-II: DICP e foi desenvolvida por pesquisadores do Instituto Dalian de Química e Física (DICP). A terceira tecnologia é a S-MTO e foi desenvolvida pela SINOPEC. A principal diferença entre as rotas DMTO/DMTO-II e S-MTO (ambas foram criadas na China) é que a última utiliza uma nova versão patenteada da zeólita SAPO-34 e, dependendo das condições operacionais, pode variar a razão de eteno e propeno produzidos de 0,6 a 1,3. A última rota é conhecida como *methanol-to-propylene* (MTP): Lurgi e produz predominantemente propeno (GOGATE, 2019). Na Figura 17, é apresentado um fluxograma com as principais etapas do processo MTO, desde a matéria-prima empregada até a obtenção dos produtos.

Figura 17 - Fluxograma simplificado do processo MTO.



Fonte: Do autor (2021).

Nas indústrias, a planta utilizada para produção de olefinas leves por meio dos processos MTO geralmente é integrada à obtenção de metanol, que, como mostra a Figura 17, pode ser produzido por meio da reforma a vapor do GN e da gaseificação de biomassa e carvão.

4.1.1 Gás natural para produção de metanol

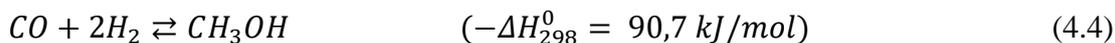
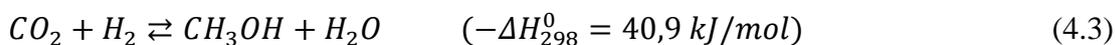
O gás natural (GN) é composto por hidrocarbonetos leves, sendo o metano a substância predominante. Esse gás também possui em sua constituição moléculas como o etano, butano, propano, entre outras. À temperatura ambiente e pressão atmosférica, o GN se encontra na fase gasosa e ele é encontrado na natureza em acumulações de rochas

porosas na superfície terrestre ou marinha. Geralmente, a presença de GN está associada ao petróleo (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2014).

A reforma a vapor do gás natural é utilizada majoritariamente para produção de hidrogênio, que geralmente compõe a maior parte do gás de síntese gerado. Esse processo é endotérmico e consiste na conversão catalítica da mistura de vapor d'água e hidrocarboneto em hidrogênio e parcelas de CO₂, CO, entre outros subprodutos. Geralmente, são necessárias duas etapas para ajustar a proporção dos produtos formados. Na primeira delas, é utilizado um reformador tubular e nele ocorrem reações sob altas temperaturas, denominadas SRR (*Steam Reforming Reactions*) (Equação 4.1). Na segunda etapa, em temperaturas moderadas, ocorrem as reações de troca água-gás, designadas por WGSR (*Water Gas Shift Reactions*) (Equação 4.2) (SHIRASAKI; YASUDA, 2013; SILVA, 2010).



O gás de síntese obtido é convertido, por meio de catalisadores a base de cobre altamente seletivos (cerca de 99,9%), em metanol bruto contendo uma pequena quantidade de água, gases dissolvidos e outros subprodutos como o dimetil éter (DME) (ANJOS, 2011; SILVA, 2018). As principais reações que ocorrem nesse processo podem ser vistas pelas Equações 4.3 e 4.4, ambas são exotérmicas, a partir de CO₂ e CO, respectivamente.



Portanto, para obtenção do metanol puro é necessário que haja uma seção para realizar a purificação do metanol bruto, que é composta por 1-3 colunas de leito fixo, na qual a primeira delas é responsável pela remoção de gases dissolvidos. O *design* dessa etapa depende do produto desejado. Por exemplo, para obtenção do metanol com elevado grau de pureza, utilizado na maioria dos processos químicos industriais, a água deve ser removida quase totalmente, assim como outros subprodutos. Já o metanol utilizado como

combustível pode ter concentrações de água e subprodutos mais flexíveis (PERTERSEN et al., 2008).

4.1.2 Gaseificação de biomassa e do carvão para produção de metanol

A biomassa é qualquer matéria orgânica ou vegetal, capaz de gerar energia mecânica, térmica ou elétrica. Sua origem pode ser florestal, agrícola e a partir de rejeitos urbanos e/ou industriais, que podem ser líquidos ou sólidos. Essa fonte renovável de energia influencia muito pouco no efeito estufa, em comparação com os insumos fósseis. Isso acontece, porque são produzidas pequenas quantidades de dióxido de carbono (CO₂) na queima de biomassa e essa parcela ainda é absorvida por plantas (LUNA, 2018).

Já o carvão mineral é uma rocha sedimentar, formada através do soterramento e compactação em bacias superficiais de vegetais. Os fatores que influenciam o aumento do teor de carbono na matéria vegetal são: pressão, temperatura, movimentos tectônicos e o tempo de atuação destes elementos. Esse combustível fóssil é bastante complexo e é composto por substâncias orgânicas e inorgânicas. Somente a parte orgânica do carvão, composta pelos grupos vitrinita, liptinita e inertinita, é convertida em gás de síntese durante o processo de gaseificação. A fração inorgânica do material pode atuar como inibidor ou catalisador durante a sua gaseificação. De acordo com o teor de minérios e o *rank* (carbonificação) do carvão, ele pode ser classificado como turfa, linhito, sub-betuminoso, betuminoso ou antracito (DOMENICO, 2013).

Ambos os insumos, biomassa e carvão, são transformados em gás combustível no processo de gaseificação, por meio da oxidação parcial em temperaturas elevadas e pressões de até 33 bar. O material oxidante pode ser o ar, vapor d'água, oxigênio ou uma mistura destes componentes (LUNA, 2018; SÁ et al., 2016).

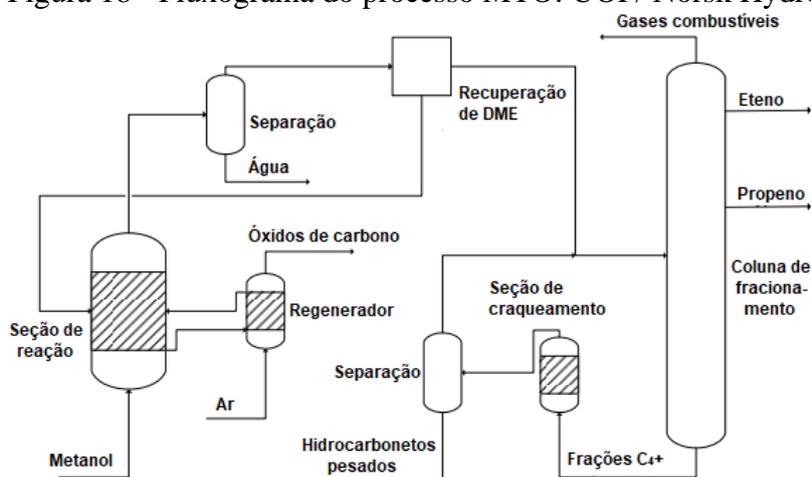
A gaseificação, tanto do carvão quanto da biomassa, passa por quatro etapas principais: secagem, pirólise, oxidação (combustão) e redução. Inicialmente, nos gaseificadores do tipo co-corrente, ocorre a secagem, mediante o aquecimento da alimentação, e uma grande parcela de umidade contida no material é transformada em vapor d'água. Após isso, a temperatura do sistema é aumentada e inicia-se o processo de pirólise, em que ocorre a queima total do material seco, sem a presença de oxigênio. Nessa etapa é formado o carvão vegetal, os gases de combustão (H₂, CO, CO₂, CH₄) e o alcatrão. Em seguida, ocorre a oxidação completa do carvão vegetal, a partir do qual é formado o CO₂ e energia é liberada. E por último, iniciam-se as reações de redução (sem oxigênio)

sob temperaturas mais elevadas, para favorecer a formação de CO, C, H₂ e CH₄ (LUNA, 2018; SÁ et al., 2016). Com isso, obtém-se o gás de síntese, cuja conversão em metanol se dá do mesmo modo explicitado no item 4.1.1.

4.1.3 Tecnologias UOP/Norsk Hydro e DMTO

Dependendo das condições operacionais, é possível gerar um amplo intervalo de proporções propeno/eteno no processo MTO do tipo UOP/ Norsk Hydro, cujo fluxograma pode ser visto na Figura 18.

Figura 18 - Fluxograma do processo MTO: UOP/ Norsk Hydro.



Fonte: Adaptado de Jasper e El-Halwagi (2015).

O metanol introduzido ao sistema é previamente aquecido até a fase gasosa e enviado a um reator de leito fluidizado, que possibilita o fluxo de catalisadores usados no processo para um regenerador, no qual ocorre a queima do coque presente no interior dos catalisadores, mediante injeção de ar. Além disso, a fluidização do sistema promove a troca de calor necessária, uma vez que a reação é extremamente exotérmica (é gerado cerca de 196 kcal/kg de metanol alimentado). Os compostos regenerados são enviados novamente para o reator, permitindo que as suas atividades e a quantidade de produtos formados sejam mantidas constantes. A conversão de metanol é quase de 100% e o rendimento de eteno e propeno gira em torno de 80%. Os produtos obtidos no reator são enviados para uma seção de separação, com o intuito de obter eteno e propeno quase puros e outros subprodutos (PACHECO, 2011). O reator opera na fase vapor, sob temperaturas na faixa de 340 e 540 °C e pressões no intervalo de 0,1 a 0,3 MPa (GOGATE, 2019).

Os parâmetros operacionais do reator podem ser regulados de acordo com o produto mais requerido pelo mercado. Na Tabela 2, são mostradas as razões mássicas aproximadas entre os produtos obtidos e o total de olefinas leves (C_2 mais C_3), para o máximo rendimento de eteno ou propeno (PACHECO, 2011).

Tabela 2 – Razão mássica entre os produtos formados e o total de olefinas leves produzidas.

Produtos	Eteno (modo alto)	Propeno (modo alto)
Eteno	0,57	0,43
Propeno	0,43	0,57
Butenos e pesados	0,19	0,28
C_3/C_2	0,77	1,33

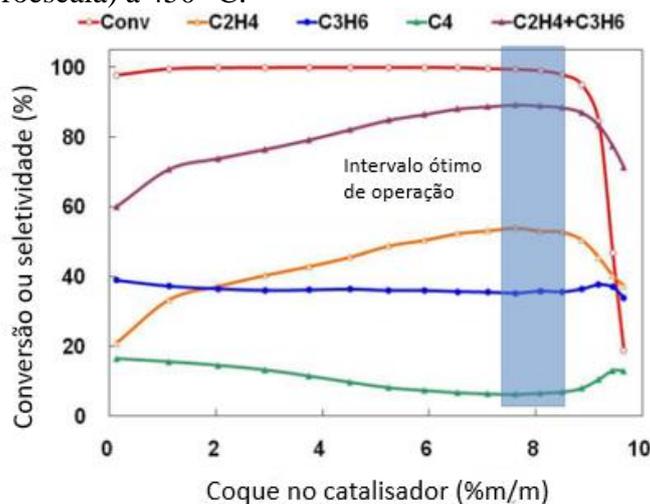
Fonte: Pacheco (2011).

Na coluna de fracionamento, mostrada no fluxograma da Figura 18, é gerada uma quantidade significativa de hidrocarbonetos mais pesados (C_4^+) que podem ser craqueados em olefinas leves. Esse processo é chamado de *Olefin Cracking* (OC) e foi desenvolvido pela Atofina/UOP, com o intuito de aumentar o rendimento de eteno e propeno do processo. É possível obter razões propeno/eteno em torno de 3,5-4,0, com o reator operando a 500-600 °C e pressões de 1-5 bar. As olefinas pesadas possuem conversão de 80-90% em propeno e eteno com alta pureza (em torno de 90%), o que favorece a separação dos produtos posteriormente.

A combinação dos processos MTO e OC proporciona uma maior flexibilidade ao sistema, por reduzir a formação de hidrocarbonetos C_4^+ em até 80% e possibilitar um aumento no rendimento em olefinas leves de no máximo 20% (LIMA NETO, 2009).

Apesar da presença de coque promover a desativação catalítica, foi constatado que uma certa quantidade de coque no catalisador favorece a seletividade para eteno e propeno, com alta conversão de metanol (> 99%). A concentração ótima de coque é de aproximadamente 8% em massa, pois como mostrado na Figura 19, obteve-se maiores conversões em eteno e propeno nessa faixa. Valores maiores que esse intervalo acarreta perda significativa da seletividade para olefinas leves, como resultado da desativação catalítica. No entanto, acumular essa quantidade (~8%) de coque no catalisador é difícil, uma vez que o tempo de residência necessário seria de aproximadamente 60 min e os reatores empregados possuem tempo de residência de poucos segundos (TIAN et al., 2015).

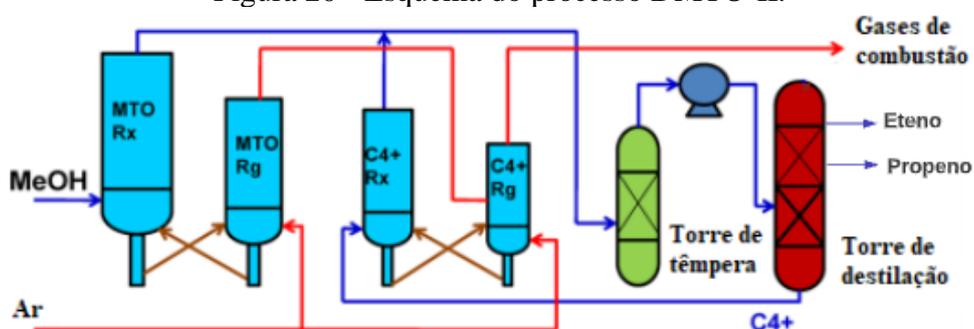
Figura 19 - Efeito da deposição de coque no DMTO em um reator de leito fluidizado (microescala) a 450 °C.



Fonte: Adaptado de Tian et al. (2015).

As condições operacionais dos reatores de metanol dos processos UOP e DMTO são bem semelhantes. Entretanto, a segunda tecnologia utiliza uma torre de têmpera para resfriar o efluente do reator, como mostrado na Figura 20. Além disso, a UOP solicitou muitas patentes para os reatores dos tipos *riser* e leito fluidizado. Na DMTO são geradas três correntes na torre de destila o: uma delas contendo eteno, outra propeno e a última hidrocarbonetos C_4^+ . Assim como ocorre na tecnologia UOP, na DMTO também há o craqueamento das moléculas C_4^+ . Portanto, estes subprodutos são separados da corrente que sai do reator e convertidos em eteno e propeno, através de um segundo reator de craqueamento em leito fluidizado. Este sistema mais eficiente ficou conhecido como DMTO-II, mostrado na Figura 20, na qual Rx representa os reatores e Rg os regeneradores (TIAN et al., 2015).

Figura 20 - Esquema do processo DMTO-II.



Fonte: Adaptado de Tian et al. (2015).

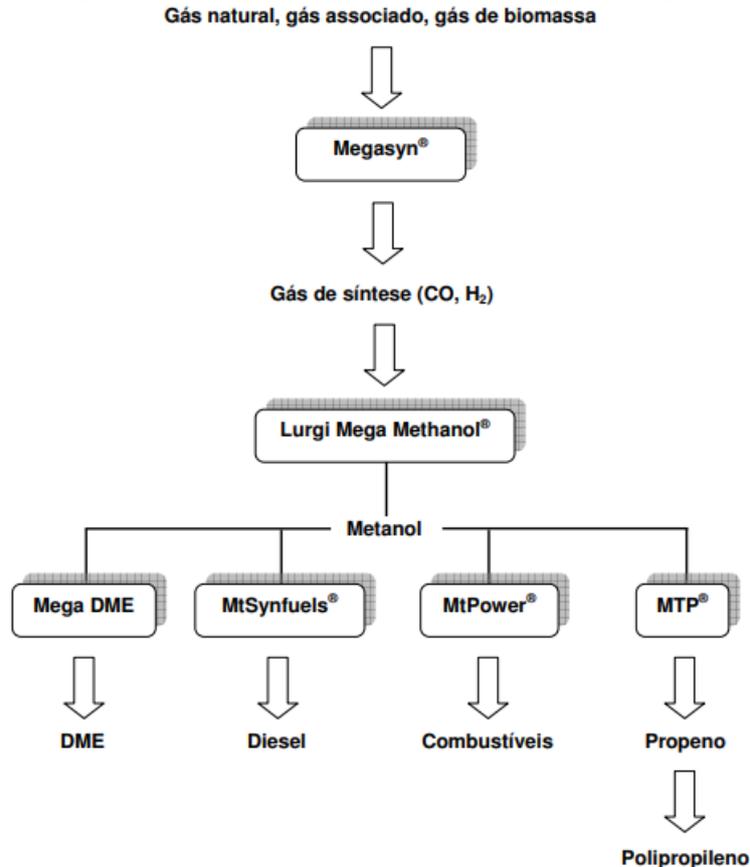
4.1.4 Processo MTP: Lurgi

Segundo Pacheco (2011), o processo MTP de Lurgi utiliza um sistema de reatores e catalisadores altamente seletivos para propeno e estáveis, como a zeólita ZSM-5, conforme ilustrado na Figura 16b. Os reatores utilizados nesse sistema são de leito fixo, por possuírem algumas vantagens para este sistema em relação aos de leito fluidizado. Entretanto, o sistema de reatores necessita da retirada constante de calor, uma vez que as reações são exotérmicas. Uma dessas vantagens é a facilidade de aumento de escala, como também um menor custo de investimento. E outras vantagens do processo Lurgi para produção de propeno estão listadas a seguir:

- Melhor eficiência carbono/energia em relação ao MTO, uma vez que a emissão de CO₂ e gastos com energia são menores que o processo MTO.
- Rendimento maior em comparação com outros processos de craqueamento;
- Uso da zeólita ZSM-5 que possui elevada seletividade para propeno e é um catalisador bastante simples e estável;
- Sistema devidamente testado e comprovado para comercialização;
- Elevada capacidade de produção (470.000 toneladas de propeno/ano);
- Formação de subprodutos relevantes.

Na Figura 21 é mostrado um fluxograma geral da tecnologia Lurgi's gas to chemicals (GTC[®]), na qual o metanol é empregado como matéria-prima no processamento de produtos com elevados valores comerciais. Na planta MegaSyn[®] é produzido o gás de síntese, seja através da gaseificação de biomassa ou reforma a vapor do gás natural. O gás de síntese é enviado para a planta MegaMethanol[®] e transformado em metanol através de reações catalíticas. Então, esse álcool pode ser convertido principalmente em DME (Mega DME), diesel (MtSynfuels[®]), combustíveis (MtPower[®]) e propeno, com sua posterior transformação em polipropileno (MTP[®]).

Figura 21 - Esquema geral da tecnologia de Lurgi.

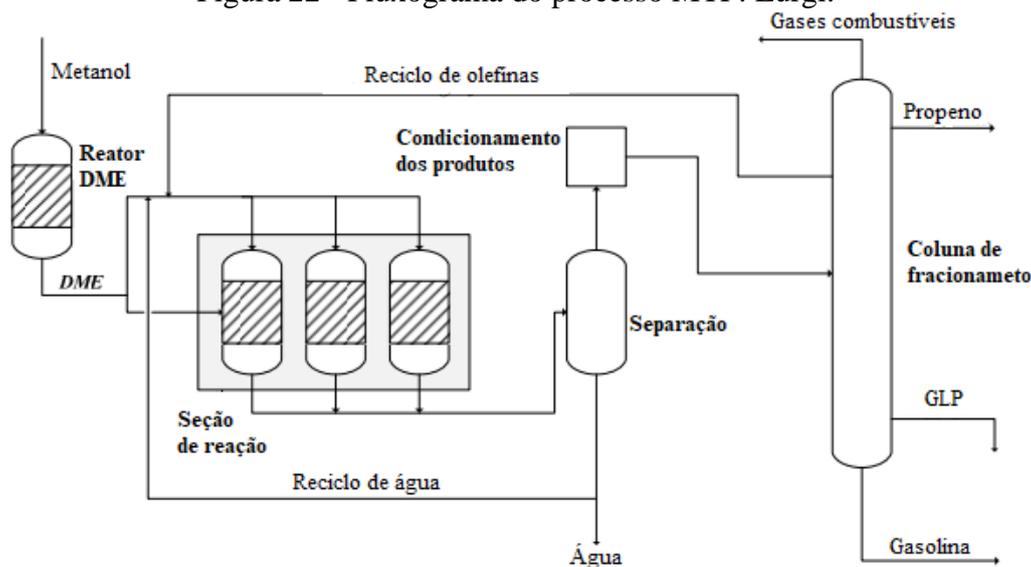


Fonte: Pacheco (2011).

A alimentação do metanol, obtido a partir da planta Mega Methanol[®] (Figura 21), é enviada para um pré-reator DME adiabático, no qual ocorre a conversão de metanol em DME e água. A mistura em equilíbrio, contendo metanol, DME e água, é encaminhada para o reator MTP[®], juntamente com uma corrente de reciclo de olefinas (fonte adicional de propeno) e água. A conversão de metanol e DME ocorre predominantemente para propeno, com um valor em torno de 99%. Em cada reator, são utilizados 5 ou 6 leitos de catalisadores, para garantir condições homogêneas de reação e maximizar o rendimento geral em propeno (KOEMPEL; LIEBNER, 2007).

Neste sistema, dois reatores operam paralelamente, enquanto o terceiro está sendo regenerado. A regeneração, que consiste na queima do coque, é necessária após um tempo de 500 a 600 horas, depois de os catalisadores estarem ativos novamente (KOEMPEL; LIEBNER, 2007). O processo MTP está representado pelo fluxograma da Figura 22.

Figura 22 - Fluxograma do processo MTP: Lurgi.



Fonte: Adaptado de Jasper e El-Halwagi (2015).

O efluente do reator é resfriado e os produtos gasosos e líquidos ricos em hidrocarbonetos são separados da água. Uma parcela de água, obtida do produto de fundo do separador, é reciclada para a seção de reação e o excesso é purgado para ser utilizado em outros fins. Após o condicionamento dos produtos, estes são enviados para uma coluna de fracionamento, a partir da qual é obtido o propeno com pureza maior que 97% e outros subprodutos relevantes como a gasolina e GLP (KOEMPEL; LIEBNER, 2007).

Fazendo um balanço de massa global do processo, para uma alimentação de 5.000 toneladas de metanol por dia (1,67 milhões de toneladas por ano), são produzidas 471.000 toneladas de propeno por ano. Deste processo, também pode ser gerada uma pequena parcela de eteno e outros subprodutos importantes, como o gás combustível (utilizado internamente), GLP, gasolina e água (KOEMPEL; LIEBNER, 2007).

A acidez do catalisador empregado influencia muito na produtividade do processo MTP. Uma acidez alta contribui para a conversão do metanol, mas também acelera a formação de coque, portanto essa acidez deve ser ajustada. Para adequar as características de acidez da ZSM-5 ao processo MTP, foram feitos alguns estudos alterando a razão Si/Al e adicionando promotores, metálicos ou não (KHANMOHAMMADI et al., 2016). Liu et al. (2009) analisaram a ZSM-5 com razão Si/Al=220 e incorporando elementos na estrutura deste catalisador, como o P, Ce, W, Mn, Gr, Mo, Ga, V e Ni. Destes elementos, a melhor seletividade encontrada foi com a impregnação do P, que resultou em um valor de 55,6% em comparação com a ZSM-5 pura que obteve 46,4%. Além disso, a incorporação do P propiciou uma razão propeno/eteno igual a 7, com a conversão total

do metanol. A ordem decrescente de seletividade para propeno foi $P > Ce > W > Mn > Fe > Gr > Mo > Ga > V > Ni$. Os experimentos ocorreram a 460 °C, em um microrreator de leito fixo à pressão atmosférica.

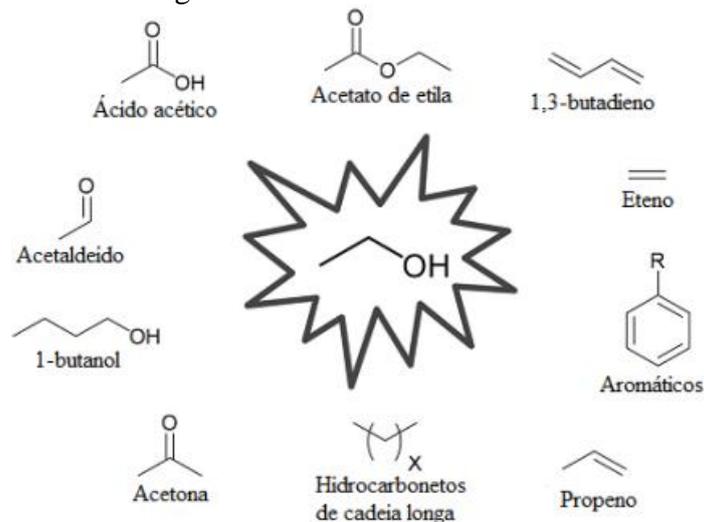
A principal diferença entre os processos MTO e MTP são os produtos desejados. O primeiro é focado na produção das olefinas eteno e propeno, já o segundo é projetado para produzir principalmente propeno e uma parcela de gasolina. Outra diferença entre as duas tecnologias, é que a MTP utiliza um reator de leito fixo e, por conta disso, o catalisador empregado não necessita de uma elevada resistência mecânica. Os múltiplos leitos empregados nos reatores de leito fixo contornam problemas relacionados ao calor da reação, juntamente com um sistema de troca de calor. Já o MTO utiliza o reator de leito fluidizado que é mais eficiente na troca térmica, mas necessita de catalisadores mais estáveis e os custos de ampliação desses reatores são maiores. Outro ponto importante, é que o MTO pode usar metanol bruto, já no MTP esse álcool precisa ser previamente purificado, o que demanda custos adicionais ao processo (JASPER; EL-HALWAGI, 2015).

4.2 Obtenção de olefinas a partir do etanol

No mundo, o etanol (álcool etílico), é utilizado principalmente como combustível. O etanol pode ser obtido através da hidratação do etileno e da redução do acetaldeído, mas é mais comumente fabricado a partir da fermentação de açúcares. Pequenas parcelas deste álcool são empregadas na fabricação de bebidas e em outros processos industriais. O etanol também pode ser utilizado na produção de olefinas (eteno, propeno e butenos) e de compostos oxigenados como o 1-butanol, acetato de etila, acetaldeído e ácido acético (ANJOS, 2015). A Figura 23 mostra os derivados do etanol.

Nesse contexto, é evidente a importância da consolidação dos processos que utilizam o etanol, por ser matéria-prima renovável de muitos produtos com maior valor agregado, e a implementação de biorrefinarias para melhorar a logística de todo o sistema de produção e unificar os processos (ANJOS, 2015).

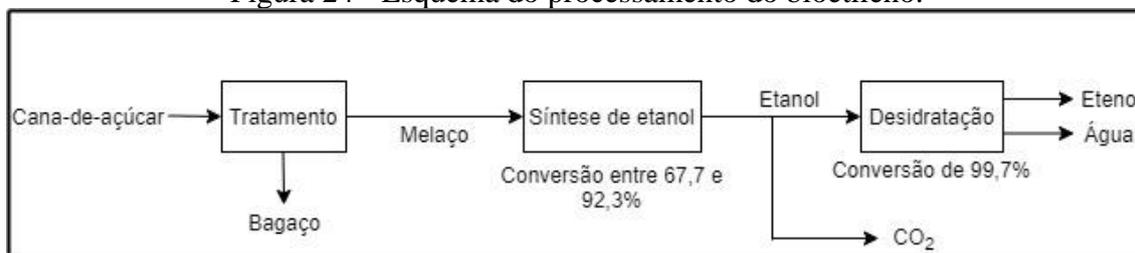
Figura 23 – Derivados do etanol.



Fonte: Anjos (2015).

O eteno é obtido através da desidratação catalítica do etanol e sua cadeia de produção está esquematizada na Figura 24. Já o propeno é produzido a partir de etanol por meio das tecnologias apresentadas na Figura 25 (LEITE, 2013).

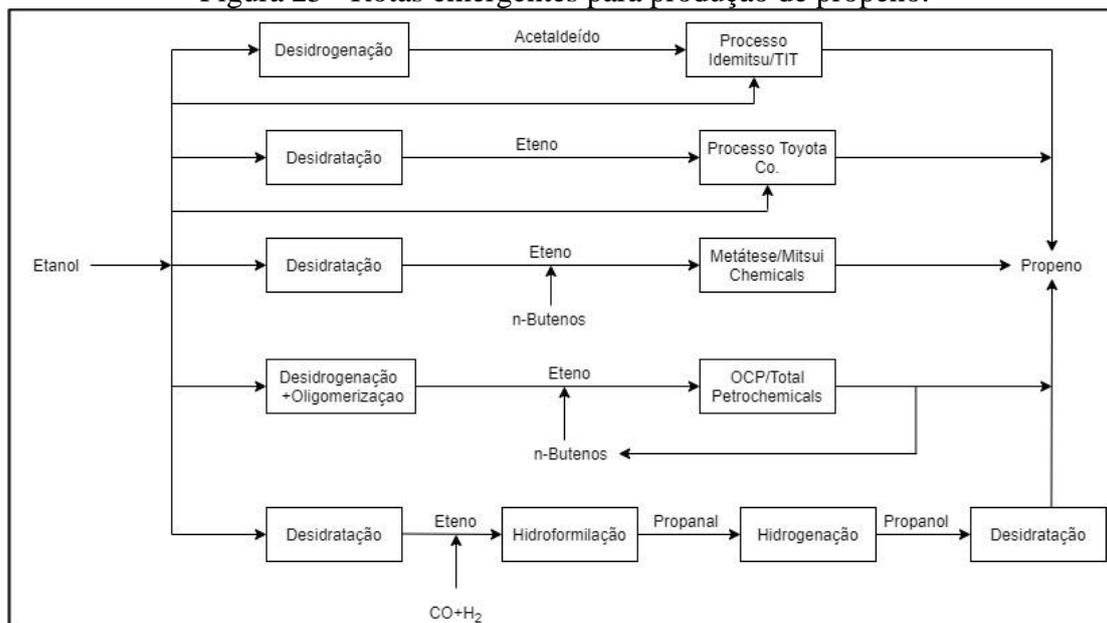
Figura 24 - Esquema do processamento do bioetileno.



Fonte: Do autor (2021).

Das tecnologias apresentadas na Figura 25, apenas a metátese foi comercialmente comprovada como viável. A rota de hidroformilação do eteno (gerado a partir do etanol) para obtenção do propeno, foi patenteada pela Braskem (LEITE, 2013).

Figura 25 - Rotas emergentes para produção de propeno.



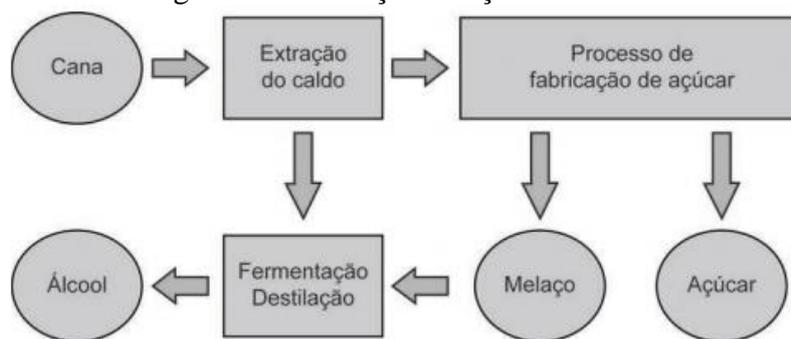
Fonte: Do autor (2021).

4.2.1 Produção do etanol a partir da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é a principal matéria-prima empregada no processo de obtenção do eteno a partir do etanol, e é um vegetal composto por uma parte fibrosa e uma líquida. A primeira é constituída pela celulose, hemicelulose e lignina e a segunda é uma solução, na qual o soluto principal é a sacarose. De modo que esse vegetal é composto por 70% de água, 13% de fibra e 17% de material solúvel em massa. A fase líquida (caldo da cana ou melado) é constituída por 14,5 a 24% de sacarose, 0,2 a 1,0% de glicose, 0 a 0,5% de frutose e sais minerais que variam de 0,2 a 0,7%. Também há a presença de aminoácidos, gorduras e ceras, corantes e ácidos em concentrações variáveis (LOPES; GABRIEL; BORGES, 2011).

A maioria das usinas que processam a cana são responsáveis por produzir tanto o álcool quanto o açúcar, que também é um produto de grande relevância no mercado. Uma parcela do caldo extraído da cana é enviada para produção de etanol e a outra parte é utilizada no processamento do açúcar, como mostra a Figura 26 que exibe um fluxograma simplificado do processo.

Figura 26 - Produção de açúcar e álcool.



Fonte: Lopes, Gabriel e Borges (2011).

Segundo a Nova Cana (2017), a primeira etapa do processamento do etanol de primeira geração⁵ consiste na colheita da cana que é realizada de forma mecanizada. O material colhido é enviado para a usina, na qual ocorrerá a sua lavagem para retirada de poeira, areia, terra e outras impurezas. Em seguida, a cana é cortada e passa por um eletroímã, no qual ocorrerá a extração de possíveis contaminantes metálicos.

Logo a seguir, ocorre a moagem do material através de rolos trituradores e é produzido o caldo de cana. Aproximadamente 70% da alimentação se transforma na fase líquida, os outros 30% que é a parte sólida (bagaço), segue para a geração de energia na usina.

Para a retirada de impurezas remanescentes (restos de bagaço, areia etc.), o caldo passa por uma peneira. Posteriormente, ele é enviado para um tanque, no qual ocorre o processo de decantação em repouso e, com isso, é gerado o caldo clarificado. Por fim, é realizado um processo de esterilização do melado, por meio do qual os organismos vivos são exterminados sob aquecimento.

O caldo puro e esterilizado é levado até as domas, nas quais é resfriado e misturado com leveduras, sendo que a mais utilizada é a *Saccharomyces cerevisia*. Os organismos convertem o açúcar em álcool e subprodutos (como o CO₂), através da reação mostrada na Equação 4.5. A fermentação ocorre até que a concentração de açúcar esteja bem baixa. O produto gerado é o vinho fermentado, constituído por aproximadamente 10% de etanol, leveduras e açúcar não fermentado. Para separação do etanol dessa mistura, ela é enviada até as colunas de destilação, através das quais é gerado o etanol hidratado, com teor

⁵ O etanol de primeira geração é obtido a partir do caldo ou melado da cana-de-açúcar. Já o de segunda geração é produzido a partir do bagaço da cana-de-açúcar. O etanol de terceira geração é gerado a partir de microalgas.

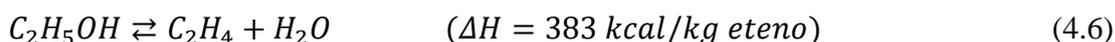
alcoólico de 96%. Ele pode ser usado na indústria farmacêutica, alcoolquímica, de bebidas, de produtos de limpeza e petroquímicas.



Para produção do etanol anidro, utilizado como combustível e solvente nas indústrias de tintas e vernizes, é necessário que seja feita a retirada da água presente no álcool hidratado. Como resultado, o teor alcoólico do etanol chega a aproximadamente 99,5%. Uma das técnicas empregadas nesse processo, é a adição de um solvente que se mistura somente com água e ambos são evaporados posteriormente. Também podem ser utilizadas peneiras especiais que retêm somente moléculas de água, sendo esse processo conhecido como peneiração molecular ou pervaporação. Tanto o etanol anidro quanto o hidratado seguem para serem armazenados em tanques, a partir dos quais são encaminhados até as distribuidoras por meio de caminhões (NOVA CANA, 2017).

4.2.2 Conversão do etanol em eteno

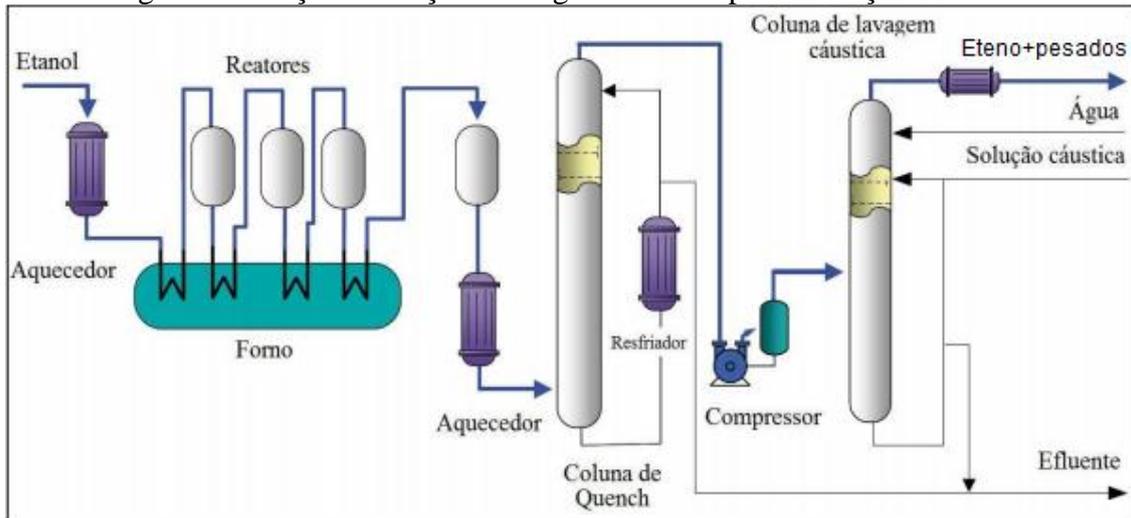
A desidratação catalítica do etanol é endotérmica e resulta na formação do eteno. Essa reação de etapa única é mostrada na Equação 4.6



A capacidade de produção nas indústrias pode variar de 5 a 200 mil toneladas de eteno por ano e a geração dessa olefina é favorável a baixas pressões (quantidade de produtos maior que a de reagentes) (LEITE, 2013).

O processo de obtenção do eteno consiste em três etapas principais: conversão do etanol hidratado em eteno e tratamento cáustico para retirada de produtos oxigenados (como o CO₂), ilustrados na Figura 27, e um sistema de purificação do etileno, como pode ser visto na Figura 28. A reação ocorre na fase vapor, sendo que o material entra na seção de reatores a 300 °C e à medida que passa por esses equipamentos ocorre queda de temperatura, por isso há um forno que fornece energia aos reatores. Estes equipamentos podem ser do tipo leito fixo ou fluidizado e o catalisador comumente empregado é de alumina ou sílica-alumina. A conversão recorrente é de 99% e os processos industriais podem atuar com reciclo de etanol não convertido (HOMBEECK, 2019).

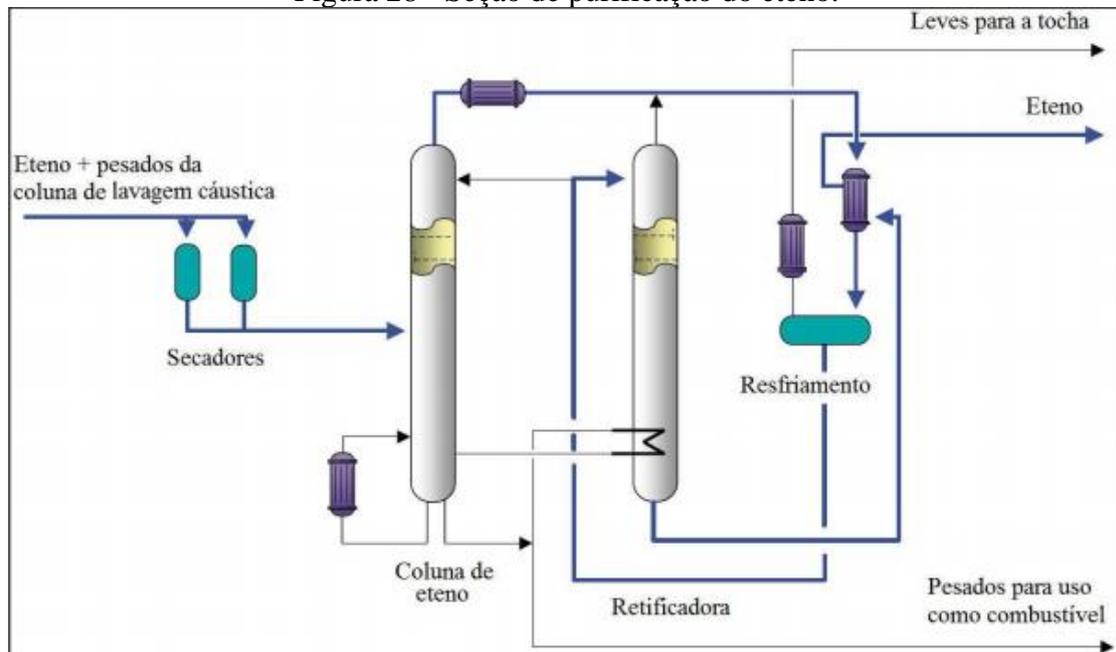
Figura 27 - Seção de reação e lavagem cáustica para obtenção do eteno.



Fonte: Polizeli (2012).

O efluente indicado na Figura 27 é composto pelos resíduos obtidos da lavagem cáustica e uma grande parcela de água condensada, gerada como produto de fundo da coluna de Quench (HOMBEECK, 2019).

Figura 28 - Seção de purificação do eteno.



Fonte: Polizeli (2012).

Após a lavagem cáustica, uma corrente formada pelo eteno e hidrocarbonetos mais pesados é encaminhada para secagem (Figura 28), na qual a água residual é retirada. Então, o material seco é enviado para o processo de separação, composto por uma coluna de destilação e uma retificadora, e são obtidas três correntes: a de topo é composta por

hidrocarbonetos leves que são usados na tocha, a intermediária é a de eteno e a de fundo, que contém moléculas mais pesadas, é empregada como combustível (HOMBEECK, 2019).

Estima-se que essa planta, como representado pelas Figuras 27 e 28, consuma de 2 a 5 GJ/t_{eteno} e somente a conversão de etanol necessita de 1,6 GJ/t_{eteno}. Desde o início da cadeia de produção (obtenção do etanol) até a geração de eteno são necessários 85,5 GJ/t_{eteno}. A energia gasta nesse processo é bem menor que o consumo energético de tecnologias petroquímicas e o eteno produzido por ambos os caminhos é idêntico. Deve-se ressaltar também que o custo inicial de uma unidade ETO é bem menor que a de uma planta de craqueamento a vapor. Além disso, para a produção de 1 tonelada de bioetileno são demandadas 1,74 toneladas de etanol (HOMBEECK, 2019; LEITE, 2013).

O gás natural e o bagaço da cana são os principais combustíveis utilizados na produção do etileno. O bagaço não é responsável pela emissão líquida de CO₂, visto que o gás emitido é absorvido durante o cultivo da plantação, já o gás natural libera gás carbônico. A Braskem, em 2016, realizou um balanço de CO₂ emitido em cada etapa do processamento do bioetileno e foi estimado que um total de -3,09 tCO₂eq/t_{eteno} são emitidos. Isso significa que há mais remoção deste gás do que emissão (HOMBEECK, 2019).

Além da alumina e da sílica-alumina já mencionadas, devido ao seu controle de acidez e poros com diâmetros cinéticos semelhantes aos das moléculas de reagentes e produtos, as peneiras moleculares são bastante empregadas na conversão de etanol em olefinas (ZACHAROPOULOU; LEMONIDOU, 2018). Alguns trabalhos da literatura estudaram catalisadores com incorporação de metais e obtiveram rendimentos consideráveis. Esses trabalhos com os respectivos catalisadores estudados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Catalisadores empregados na conversão do etanol em eteno.

Catalisador	Conversão do Etanol (%)	Seletividade para Eteno (%)	Temperatura (°C)	Fonte
STA-MCM-41 ⁶	99	99,9	250	Varisli et al. (2008)
0,5%La-2%P-HZSM-5	100	99,9	240-280	Zhan et al. (2010)
FSM-16	>99	>95	400	Sugiyama et al. (2012)
SynDol ⁷	99	96,8	450	Ondrey (2014)
Co-Cr/SAPO-34	99,3	99,4	400	Niu et al. (2020)

Fonte: Do autor (2021).

Dos estudos mostrados na Tabela 3, foram observadas elevadas conversões (> 99%) e seletividades (entre 96,8 e 99,9%) para eteno, portanto há boas perspectivas de catalisadores para produção seletiva de eteno. Destes catalisadores, o mais viável de ser empregado é a zeólita modificada 0,5%La-2%P-HZSM-5, uma vez que ela apresentou conversão de 100% e seletividade de 99,9% para eteno em condições consideravelmente mais brandas que os outros catalisadores. Entretanto, é importante ressaltar que, além da atividade catalítica, é necessário levar em consideração outras propriedades dos catalisadores ao projetar seu uso em plantas de escala industrial, como resistência mecânica, estabilidade hidrotérmica e custo.

4.2.3 Metátese para produção de propeno

A metátese catalítica consiste na clivagem e geração de novas ligações carbono-carbono, por meio da redistribuição de ligações duplas e uso de catalisadores.

A reação de metátese pode ser classificada em seis tipos:

- I. Metátese por fechamento de anel (*Ring-Closing Metathesis*, RCM): reação entre duas ligações duplas na mesma molécula;

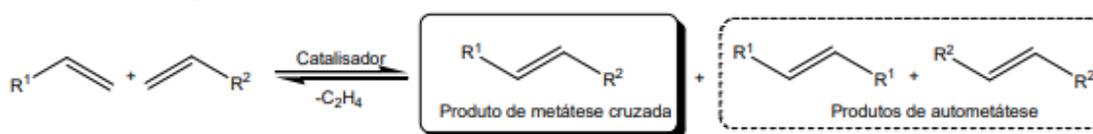
⁶ O termo STA indica que é um catalisador preparado a base de ácido silicotúngstico.

⁷ Catalisador composto principalmente por Al₂O₃-MgO/SiO₂, desenvolvido pela American Halcon Scientific Design Inc.

- II. Metátese por abertura de anel (*Ring-Opening Metathesis*, ROM): reação inversa a RCM. Ocorre abertura do anel de olefinas cíclicas, gerando dienos não conjugados;
- III. Metátese por polimerização com abertura de anel (*Ring-Opening Metathesis Polymerization*, ROMP): Reação de polimerização entre alcenos cíclicos;
- IV. Metátese por polimerização em dienos acíclicos (*Acyclic Diene Metathesis Polymerization*, ADMET): Reações de polimerização entre dienos acíclicos;
- V. Metátese cruzada (*Cross-Metathesis*, CM): reação entre duas olefinas distintas;
- VI. Autometátese (*Self-Metathesis*, SM): Reação entre duas olefinas iguais.

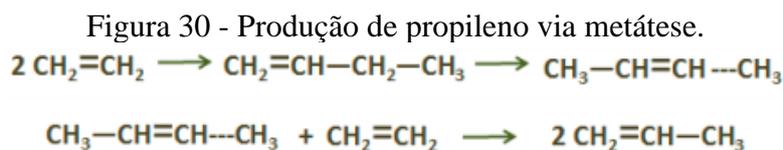
Dos tipos listados, a metátese cruzada é a responsável por gerar propileno. Um esquema genérico desse tipo de reação é mostrado na Figura 29, na qual os produtos das reações secundárias de autometátese são chamados homodímeros e os de metátese cruzada, heterodímeros. A otimização do processo é essencial para evitar a formação de produtos indesejados de autometátese, que são responsáveis pela diminuição da seletividade da reação (SANTOS, 2017).

Figura 29 - Produtos formados na reação de metátese cruzada.



Fonte: Santos (2017).

A reação de metátese para produção de propileno, utiliza o bioetileno⁸ e butenos como matéria-prima, através de duas abordagens principais: i) dimerização do bioetileno e então a reação com o eteno remanescente (Figura 30) e ii) reação direta entre o bioetileno e biobuteno, sendo esta abordagem correspondente à segunda etapa do mecanismo ilustrado na Figura 30 (ZACHAROPOULOU; LEMONIDOU, 2018).



Fonte: Zacharopoulou e Lemonidou (2018).

⁸ O prefixo “bio” se refere à compostos obtidos sustentavelmente.

Exemplos de matérias-primas para a produção do propeno é o 1-buteno produzido através da desidratação do biobutanol e o 2-buteno obtido a partir da isomerização do 1-buteno. Além disso, a oligomerização do eteno com posterior craqueamento da molécula formada, pode resultar na geração de propeno. Diferentemente do mecanismo da Figura 30, no qual ocorre a dimerização do eteno com a subsequente redistribuição de ligações duplas e quebra de ligação do carbono sp^3 , a oligomerização pode formar moléculas maiores (C_5^+) e estas serem craqueadas em propeno. Entretanto, esse mecanismo ainda não é bem conhecido e a seletividade para propeno gira em torno de 32% (INOUE et al., 2010; ZACHAROPOULOU; LEMONIDOU, 2018).

A conversão direta de etanol à propeno (ETP) foi estudada, utilizando zeólitas e catalisadores de óxido de metal, com o intuito de aumentar o rendimento de propeno, minimizar a formação de subprodutos (eteno, butenos, hidrocarbonetos aromáticos etc.), aprimorar a estabilidade e reduzir a geração de coque. Entretanto, o rendimento de propeno raramente ultrapassa 40%, sendo então necessário explorar catalisadores alternativos (ZACHAROPOULOU; LEMONIDOU, 2018).

No processo de metátese do bioetileno com butenos, são utilizados catalisadores homogêneos e heterogêneos, sendo que os últimos são mais empregados. Os catalisadores heterogêneos usados geralmente são a base de tungstênio, molibdênio, rutênio, óxidos de rênio suportados em alumina ou sílica. Os óxidos de tungstênio suportados na sílica são comumente empregados sob temperaturas maiores que 260 °C, pressões que variam de 30 a 35 bar, com seletividade maior que 90% para propileno e 60% de conversão do buteno. O tratamento de pré-redução destes catalisadores, assim como o aumento da acidez dos suportes, aumenta a atividade catalítica em temperaturas mais baixas. Os catalisadores de rênio mostraram uma seletividade de aproximadamente 100%, no entanto a desativação ocorre rapidamente e, portanto, é necessário regeneração (ZACHAROPOULOU; LEMONIDOU, 2018).

A seletividade dos centros metálicos para olefinas aumenta da esquerda para a direita e de baixo para cima na tabela periódica. Essa relação de reatividade para ligações duplas, entre os complexos com centros metálicos constituídos por tungstênio, molibdênio e rutênio, é mostrada no Quadro 1, no qual o aumento da reatividade ocorre de baixo para cima. Dentre os metais estudados, o que apresentou maior afinidade para ataque das ligações duplas foi o rutênio e, por isso, este complexo é um dos mais empregados na metátese de olefinas (SANTOS, 2017).

Quadro 1 - Reatividade dos complexos metal-alquidileno.

Tungstênio	Molibdênio	Rutênio
Ácidos	Ácidos	Olefinas
Álcoois, água	Álcoois, água	Ácidos
Aldeídos	Aldeídos	Álcoois, água
Cetonas	Olefinas	Aldeídos
Olefinas	Cetonas	Cetonas
Ésteres, amidas	Ésteres, amidas	Ésteres, amidas

Fonte: Santos (2017).

Debecker et al. (2012) prepararam o catalisador $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, por meio de impregnação úmida, para produção de propeno a partir do 2-buteno e eteno. A reação ocorreu a 425 °C com fluxos equimolares de reagentes. A seletividade obtida foi de aproximadamente 99%.

O catalisador WO_3/SiO_2 modificado com NaOH foi estudado por Maksasithorn et al. (2014) para produção de propileno a partir do 2-buteno e etileno. Neste trabalho, foram investigados catalisadores com diferentes concentrações de WO_3 (4 a 10% em massa) e o NaOH foi utilizado para reduzir a acidez dos catalisadores, de forma controlada. O tratamento com NaOH, que ocasionou a mitigação da acidez, mostrou-se favorável a seletividade para propeno no intervalo de 6 a 10% de WO_3 (que foi entre 73 e 77%) em detrimento de subprodutos (cis-2-buteno, 1-buteno etc.), além de reduzir a formação de coque no catalisador. Entretanto, a maior seletividade encontrada foi de 81,1% a 4% de WO_3/SiO_2 , sem a presença de NaOH, com uma conversão de 2-buteno de 52,8%. Os experimentos ocorreram a 400 °C, durante 10 h.

A metátese não convencional do 2-penteno com o etileno para produção de propileno, utilizando o catalisador $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi estudada por Phongsawat et al. (2011). O 2-penteno foi convertido totalmente e obteve-se um rendimento de 88% em massa de propeno, sob condições moderadas (35 °C e 1 atm).

5 PRODUÇÃO DE RESINAS TERMOPLÁSTICAS

5.1 Conceitos relevantes

As resinas termoplásticas, cujas propriedades e aplicações principais estão listadas no Quadro 2, são polímeros artificiais que ao serem submetidas a determinadas temperatura e pressão são amolecidas e podem fluir. Após cessar essas condições, o material volta a se solidificar. Esse processo pode ser feito diversas vezes, sem alterar as propriedades do polímero. Ao contrário das resinas termorrígidas ou termofixas, que ao serem aquecidas amolecem apenas uma vez e no término do processo de aquecimento se tornam rígidas, ou seja, se forem submetidas novamente a um aquecimento, ocorrerá a degradação da sua estrutura química (BARBOSA et al., 2017).

Quadro 2 – Propriedades, composição e aplicações das principais resinas termoplásticas (Continua).

Material	Propriedades	Composição	Aplicações
PEBD	Baixa condutividade térmica e elétrica. Resistente ao ataque de produtos químicos. Atóxico, flexível, leve e transparente.	Eteno	Frascos, tampas, filmes agrícolas, recobrimento de fios e cabos, filmes para alimentos, utilidades domésticas e brinquedos.
PEAD (homopolímero)	Opaco, resistente às baixas temperaturas, maiores propriedades mecânicas que o PEBD, leve, impermeável, rígido e ótima resistência química.	Eteno	Sacolas, absorventes higiênicos, fraldas, coletores de lixo, cosméticos, peças técnicas e brinquedos.
PP	Resistente a altas temperaturas e boa resistência química. Grande rigidez, pouca resistência ao impacto, maior sensibilidade a oxidação e maior fragilidade a baixas temperaturas.	Propeno	Caixas de DVD, eletrodomésticos, embalagens, copos e pratos descartáveis, filmes para balas e bombons e tampas com lacre.

Quadro 2 – Propriedades, composição e aplicações das principais resinas termoplásticas (Conclusão).

Material	Propriedades	Composição	Aplicações
PVC	Grande versatilidade a mudança de propriedades com a adição de aditivos. Alta resistência mecânica, rigidez e dureza, transparente, alta resistência química e flexibilidade ajustável.	Cloro e eteno	Filmes para embalar alimentos, calçados, brinquedos, móveis, revestimentos de fios e cabos, construção civil, bolsas de sangue, lonas e cartões magnéticos.

Fonte: Adaptado de Abiplast (2018).

Os polímeros são formados através da repetição de unidades químicas, sendo que uma unidade de molécula é denominada monômero. Portanto, estes monômeros reagem entre si para formar uma cadeia de polímero e esse processo é chamado polimerização (BARBOSA et al., 2017).

A polimerização ocorre em cinco etapas principais: iniciação, propagação, transferência de cadeia, terminação e cisão. A primeira consiste na formação do radical (centro ativo) e os compostos iniciadores podem ser o oxigênio, peróxidos orgânicos ou azo-compostos, que são substâncias constituídas pelo grupo funcional $R-N=N-R'$. Na segunda etapa ocorre o crescimento da cadeia através da adição de moléculas de monômero aos centros ativos, já na terceira ocorre a transferência do centro ativo para uma outra molécula presente no sistema. A quarta etapa abrange a eliminação do centro ativo e, por fim, ocorre quebra (cisão) da molécula de polímero (NEUMANN, 2001).

Os polímeros são compostos por moléculas orgânicas, tais como o carbono, hidrogênio e outros elementos não metálicos. Na união dessas substâncias, são formadas estruturas enormes, denominadas macromoléculas. A ligação entre elementos na estrutura da macromolécula é covalente, já entre as macromoléculas são formadas ligações mais fracas. Além disso, os polímeros podem ser classificados quanto a sua estrutura química, podendo ser um homopolímero ou copolímero. O primeiro, mostrado na Figura 31, é uma macromolécula gerada a partir de um mesmo tipo de monômero, como por exemplo o polietileno de baixa densidade, formado por unidades de etileno (BARBOSA et al., 2017).

Figura 31 - Estrutura de um homopolímero.



Fonte: Barbosa et al. (2017).

Já os copolímeros são macromoléculas compostas por mais de um tipo de monômero, que ainda podem ser subdivididos em aleatórios, alternados, em blocos e grafitizados ou enxertados. Um exemplo de copolímero é o poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] – EVA, muito usado na confecção de calçados. A Figura 32 mostra a estrutura de cada um destes subtipos de copolímero (BARBOSA et al., 2017).

Figura 32 - Estrutura de cada subtipo de copolímero.



Fonte: Alvim (2015).

A massa molar de um polímero está diretamente ligada ao tamanho de sua cadeia, além de estar relacionada com a estrutura química do plástico. Quanto maior a massa molar do polímero, maior será o comprimento de sua cadeia e mais difícil será moldar o termoplástico ao submetê-lo a pressão e calor (BARBOSA et al., 2017).

As formas das cadeias poliméricas podem ser lineares, ramificadas e de ligações cruzadas (reticulada), como mostra a Figura 33. O polietileno de alta densidade é um exemplo de polímero com cadeia linear, ao passo que o de baixa densidade possui ramificações na sua estrutura (BARBOSA et al., 2017).

Figura 33 - Formas da cadeia polimérica.



Fonte: Barbosa et al. (2017).

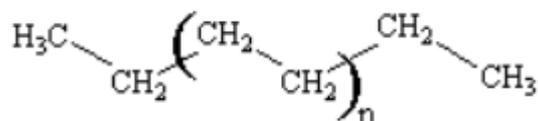
Catalisadores foram estudados por autores como Cossee (1964) e Cunha, Forte e Zacca (2000), com o intuito de abrandar as condições operacionais para produção de polímeros, principalmente a pressão. Tais condições geram um polímero caro e altamente ramificado. O uso de catalisadores, como o Ziegler-Natta e o Metaloceno, possibilitaram produzir resinas menos ramificadas, ou seja, com pontos de fusão maiores e com preços mais competitivos no mercado (LIMA, 2014).

5.2 Produção do polietileno e polipropileno

Nesta seção foram descritas as rotas tradicionais de obtenção das resinas termoplásticas polietileno e polipropileno, por serem alguns dos polímeros mais produzidos no mundo. Foram abordadas as condições operacionais e os catalisadores empregados nos processos.

O polietileno é obtido a partir da polimerização do eteno, cuja unidade de repetição é $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, como mostra a Figura 34.

Figura 34 - Estrutura do polietileno.

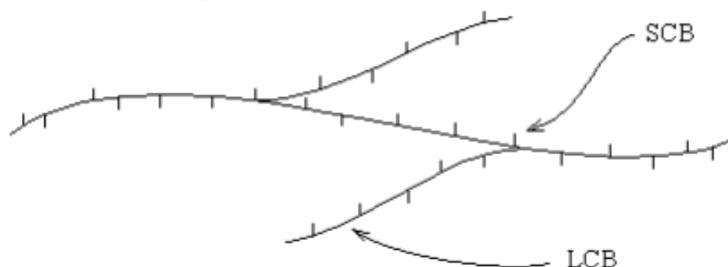


Fonte: Neumann (2001).

A principal diferença entre os polietilenos de baixa, média e alta densidade está no grau de ramificação e consequentemente na densidade. O primeiro possui valores de densidade entre $0,910$ e $0,925 \text{ g/cm}^3$, o segundo entre $0,926$ e $0,940 \text{ g/cm}^3$ e o último entre $0,941$ e $0,965 \text{ g/cm}^3$. Sendo que a densidade do polietileno é estabelecida de acordo com o grau de ramificações curtas (*short chain branching* - SCB): quanto menor esse valor,

maior será a densidade. É importante ressaltar também que o tipo e o grau de ramificações estão diretamente ligados às condições operacionais do reator de polimerização. Para exemplificar, a estrutura do PEBD, ilustrada na Figura 35, é composta por diversas ramificações, sendo que seu SCB gira em torno de 20 e seu grau de ramificações longas (*long chain branching* - LCB) é maior que 1 (NEUMANN, 2001).

Figura 35 - Estrutura do PEBD.



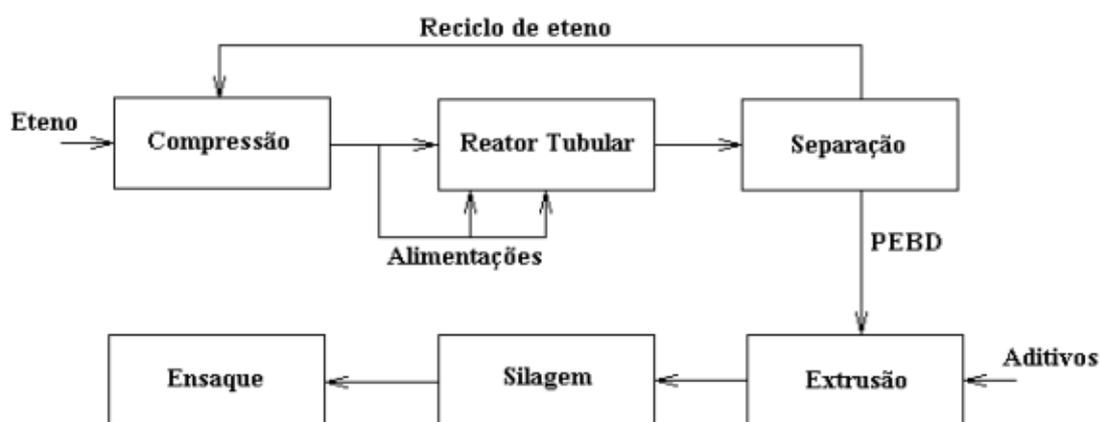
Fonte: Neumann (2001).

A cristalinidade do PE é tanto menor quanto maior for o número de ramificações curtas presentes na sua estrutura. Por isso, o grau de cristalinidade do PEBD é menor que o do PEAD, fazendo com que o PEBD seja um material mais flexível e com ponto de amolecimento menor (NEUMANN, 2001).

A obtenção do PEBD é realizada via radical livre, que consiste em sucessivas adições de unidades de monômero (eteno) na cadeia polimérica, resultando no crescimento dela. A cadeia é iniciada com a introdução de um radical livre ou íon ao sistema que, ao reagir com uma molécula de monômero insaturado, forma uma espécie ativa e este elemento realiza sucessivas reações com outras moléculas de monômeros, gerando uma cadeia polimérica. A reação de polimerização pode ocorrer na fase gasosa, de emulsão, suspensão ou solução (NEUMANN, 2001).

A reação de polimerização para a obtenção do PEBD pode ser realizada em um reator tubular ou em uma autoclave. A temperatura de atuação destes equipamentos é moderada e está entre 140 e 330 °C, ao passo que as pressões devem ser altas, na faixa de 1000 a 3500 atm. Um esquema do processo de produção do PEBD está ilustrado na Figura 36 (NEUMANN, 2001).

Figura 36 - Esquema do processo de obtenção do PEBD.



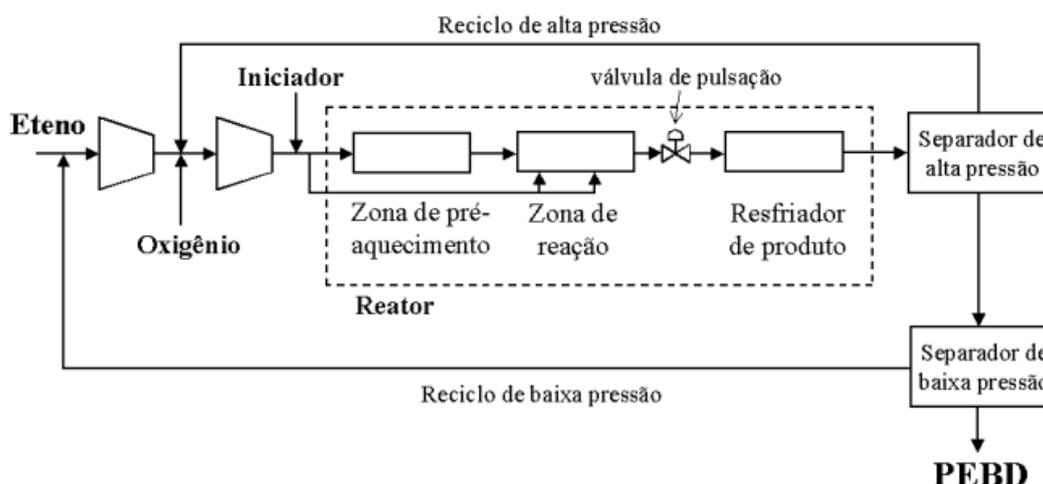
Fonte: Neumann (2001).

Como mostra a Figura 36, para a produção de PEBD são necessárias três unidades principais: de compressão, reação e separação. O reator empregado possui uma tubulação com formato em espiral, com comprimentos de até 1 km e diâmetros da ordem de centímetros. A relação entre comprimento e diâmetro está entre 250 e 12000. A conversão do monômero gira em torno de 25% e o tempo de residência é de aproximadamente 2 min. Após passar pela unidade de separação, o produto é encaminhado para a extrusão, na qual o polímero adquire a forma de *pellets* e recebe aditivos, principalmente antioxidantes. Por fim, o material é estocado no silo e ensacado (NEUMANN, 2001).

O reator do processo é dividido em zonas, como mostra a Figura 37. A primeira delas é a zona de aquecimento, na qual o fluido troca calor com uma camisa e atinge a temperatura reacional que deve ser suficiente para iniciar a reação. Na seção de reação, há uma outra camisa para retirar calor ao decorrer da reação. E a última seção, a de resfriamento, é responsável pela remoção do calor residual e, assim, as reações de polimerização são interrompidas (NEUMANN, 2001).

O eteno com alta pureza é alimentado ao sistema de compressão composto por dois compressores (Figura 37), que adequam o eteno até a pressão de reação. Nesta seção ainda ocorre a mistura do eteno da alimentação com o reciclo de material não convertido, gerado no separador. O eteno comprimido então recebe os iniciadores e agentes de transferências, sendo que estes últimos são modificadores de cadeia e alteram as propriedades finais do polímero. Após a reação, a corrente produzida é separada em duas e uma delas é alimentada na entrada frontal, ao passo que a outra é distribuída lateralmente, com o intuito de auxiliar na troca de calor (NEUMANN, 2001).

Figura 37 - Fluxograma simplificado do processo de obtenção do PEBD.



Fonte: Neumann (2001).

A válvula de pulsação (Figura 37) pode estar posicionada antes ou depois da zona de resfriamento e ela é responsável por remover depósitos de polímero das paredes do reator, para que não haja interferência na troca térmica. Uma pequena concentração de oxigênio é alimentada ao sistema, com o intuito de auxiliar na iniciação da cadeia (NEUMANN, 2001).

Lima (2014) estudou a eficiência do catalisador Ziegler-Natta em uma planta de bancada da empresa Braskem, utilizada para polimerização do eteno. O Ziegler-Natta é formado através da combinação do cloreto de titânio com um alquilalumínio, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, suportados em cloreto de magnésio. Portanto, a composição do catalisador é $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{MgCl}_2$. Após análise, foi observada uma maior eficiência, cerca de 12,9 g de polímero por grama de catalisador, na produção de polímeros com uma distribuição de partículas bem definida, que está dentro da faixa esperada pela empresa.

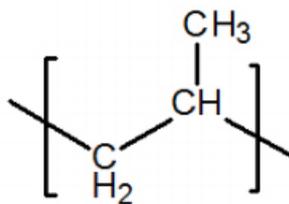
É importante ressaltar que ao empregar catalisador nesse processo, ele atua como a substância ativa, além de ser necessário incluir uma etapa de pré-polimerização no sistema. Nesta seção, uma pequena quantidade de polímero formado entra em contato com o catalisador e gera uma película protetora, a fim de evitar a decomposição desse composto nas etapas posteriores do processo, que são mais severas. O reator de pré-polimerização opera com baixos valores de tempo de residência (< 10 min) e temperatura ($< 15^\circ\text{C}$), para minimizar reações de polimerização (LIMA, 2011).

Diferentemente do PEBD, o PEAD é encontrado principalmente na forma de um copolímero obtido a partir da polimerização do eteno, juntamente com olefinas pesadas como o 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. Além disso, ele é obtido a baixas pressões e

possui uma estrutura linear que possibilita um empacotamento (rearranjo das moléculas) mais eficiente e, portanto, gera um polímero com maior cristalinidade, que afeta positivamente na resistência e flexibilidade do material (LIMA, 2014).

A produção do polipropileno é bastante semelhante ao processo descrito, entretanto o monômero da reação é o propeno e a unidade de repetição do processo está ilustrada na Figura 38. Além disso, existem homopolímeros e copolímeros randômicos de polipropileno, sendo que no primeiro caso é usado apenas o monômero de propeno e, no segundo, algumas unidades de eteno são distribuídas de forma aleatória na cadeia. O copolímero de PP possui temperatura de fusão mais baixa que a do homopolímero, além de ter maior flexibilidade, transparência, brilho e resistência ao impacto (LIMA, 2011).

Figura 38 - Unidade de repetição do PP.



Fonte: Fermino (2011).

6 ANÁLISE MERCADOLÓGICA

A indústria petroquímica brasileira de primeira geração é formada por quatro unidades que estão localizadas nas cidades de Camaçari/BA, Triunfo/RS, Mauá/SP e Duque de Caxias/RJ, como mostra a Figura 39, sendo que todas pertencem a Braskem. A capacidade de produção anual dessas centrais é de 4 milhões de toneladas de eteno, além de produzirem outros petroquímicos básicos como o propeno e mistura BTX. Também são produzidos petroquímicos básicos nas refinarias brasileiras (EPE, 2018).

As principais indústrias de segunda geração no Brasil são a BASF, Braskem, Dow, Elekeiroz, Innova, Lanxess, Oxiteno, PetroquímicaSuape e Unigel, que estão localizadas próximas as de primeira geração (EPE, 2018).

Figura 39 - Centrais petroquímicas do Brasil.



Fonte: EPE (2018).

A indústria brasileira de transformação de termoplásticos possui mais de um século de existência e está diretamente ligada ao progresso socioeconômico do Brasil. Isso porque os plásticos estão presentes em quase todas as cadeias produtivas e podem ser empregados como substitutos de diversos materiais como o aço, vidro e madeira, além de serem 100% recicláveis. Cerca de 10% do plástico consumido no Brasil é importado e o principal país fornecedor é a China (EPE, 2018).

Neste capítulo foram analisados alguns dados mercadológicos das principais matérias-primas utilizadas na produção dos petroquímicos básicos, assim como destes

produtos. Os insumos avaliados foram o petróleo, gás natural e cana-de-açúcar. Informações sobre a capacidade das indústrias instaladas, reservas totais, políticas de preços empregadas e produção, entre outras informações relevantes, estão expostas a seguir.

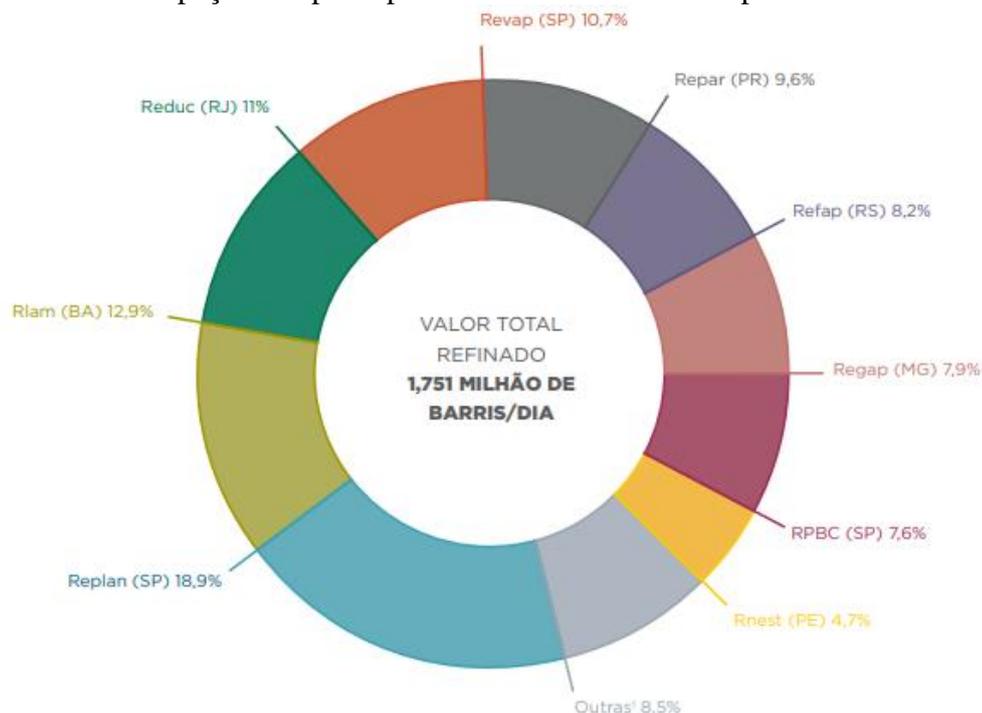
6.1 Petróleo

O refino do petróleo no Brasil começou na década de 50, quando foi formado o monopólio do petróleo no Brasil. Desde então, grandes investimentos nessa área foram efetuados, com o intuito de aumentar a escala de produção e mitigar gastos com a geração dos derivados. Monopólios regionais de petróleo foram criados, de acordo a área de atuação, acarretando refinarias que se complementam e, portanto, não concorrem entre si (MENDES et al., 2018).

A exploração e produção (E&P) do petróleo e seu refino são atividades que se complementam, sendo que o último setor é responsável por gerar valor ao petróleo, apesar de receber menos investimentos. A produção interna de petróleo visa atender as demandas energéticas e de outros derivados imprescindíveis para a vida contemporânea. É importante que as refinarias se localizem próximas ao consumo de derivados, como também da produção de petróleo, para maximizar o valor agregado do produto e mitigar gastos de logística (MENDES et al., 2018).

O Brasil deteve 19 refinarias de petróleo em 2019, com capacidade de aproximadamente 2,4 milhões de barris/dia, contando também com uma unidade de produção de xisto com capacidade de 7800 t/dia. Destas refinarias, 13 pertencem a Petrobras e representam 98,6% da capacidade brasileira total, sendo que a Replan (SP) possui a maior capacidade instalada, com cerca de 434 mil barris/dia ou 18% do total (ANP, 2020). A Figura 40 mostra as principais refinarias brasileiras e suas respectivas participações no refino do petróleo.

Figura 40 – Participação das principais refinarias no refino do petróleo no Brasil.



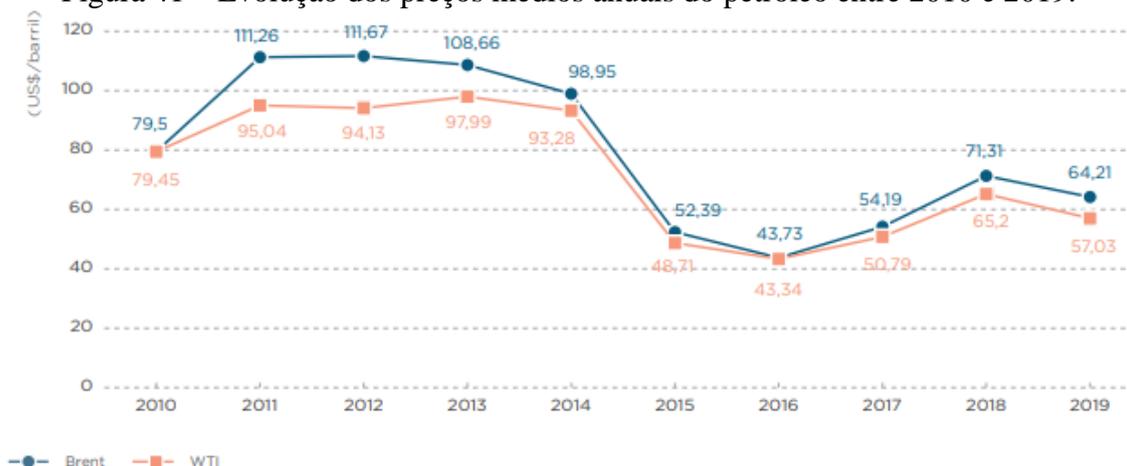
Fonte: ANP (2020).

Somente são conhecidos os princípios empregados na política de escolha do preço de venda pela Petrobras que entre 2001 e 2010 visavam alinhar aos preços internacionais, com ajustes periódicos, mas não diários ou semanais. Entre 2010 e 2014, os preços dos derivados ficaram significativamente abaixo do mercado internacional, acarretando prejuízos para as pequenas refinarias brasileiras, uma vez que a Petrobras se sobressaiu. Recentemente, a Petrobras voltou a estipular seus preços de acordo com o mercado internacional, de forma quase instantânea e, por isso, os preços passaram a ser ajustados diariamente. A Figura 41 mostra a evolução dos preços médios anuais no mercado dos petróleos do tipo Brent⁹ e WTI¹⁰, entre 2010 e 2019 (MENDES et al., 2018).

⁹ É o tipo de petróleo retirado do mar do norte da Europa e seu preço é usado como referência. É um petróleo mais leve.

¹⁰ É o tipo de petróleo produzido nos EUA e é mais denso.

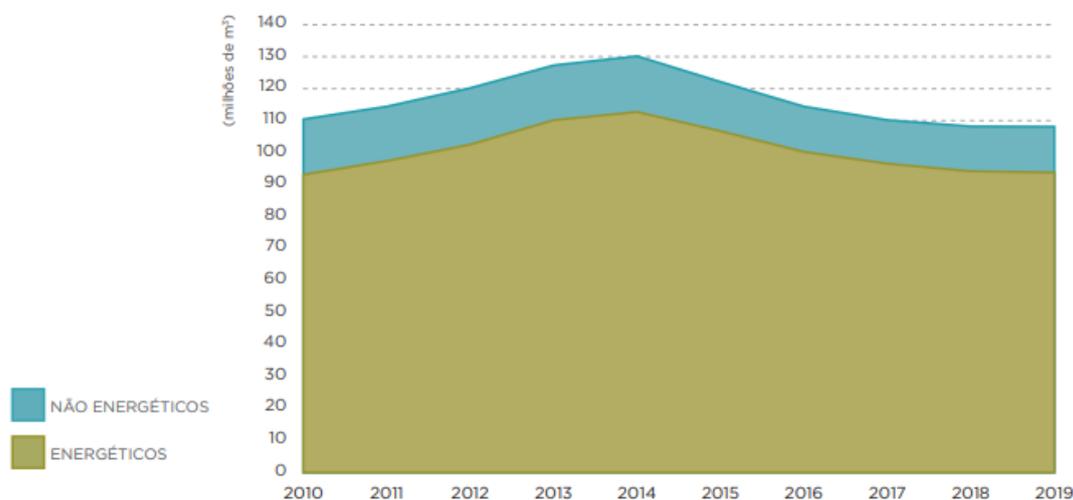
Figura 41 – Evolução dos preços médios anuais do petróleo entre 2010 e 2019.



Fonte: ANP (2020).

Em 2019, houve um aumento na produção de derivados do petróleo, cerca de 17,1 mil m³ a mais que 2018, totalizando 108,1 milhões de m³. Além disso, a produção de derivados não energéticos diminuiu, alguns desses produtos foram: asfalto, coque, óleo lubrificante, parafina e solventes. Em contrapartida, a produção da nafta (matéria-prima para produção de olefinas leves) aumentou cerca de 10,7%. A Figura 42 mostra o comportamento da produção de derivados energéticos e não energéticos entre 2010 e 2019 (ANP, 2020).

Figura 42 – Produção de derivados energéticos e não energéticos do petróleo, entre 2010 e 2019.



Fonte: ANP (2020).

6.2 Gás Natural

A Petrobras possui monopólio na comercialização do gás natural no Brasil, sendo proprietária da maior parte dos gasodutos que conectam as unidades de produção com o mercado consumidor. Como mostrado na Figura 43, todos os produtores de gás vendem seu material para Petrobras que é responsável por tratar, transportar e comercializar o gás natural para os centros de distribuição (LUCIANO, 2018).

Figura 43 – Participação das empresas em cada segmento de processamento do GN.



Fonte: CNI (2016).

As reservas nacionais totais de gás natural caíram 3,7% em 2019, com um total de 549 bilhões de m³. O Rio de Janeiro possui a maior parte das reservas provadas brasileiras, cerca de 64,3% e uma quantidade em volume de 234 bilhões de m³ de gás natural. O Brasil, em 2019, ficou em 32º lugar no *ranking* das maiores reservas provadas de GN (ANP, 2020).

Pelo nono consecutivo, a produção de gás natural aumentou, aproximadamente 9,5%, com um total de 44,7 bilhões de m³. De 2010 até 2019, houve um aumento médio de 6,9% na produção de GN nacional. A maior parte do gás natural produzido no Brasil vem do mar, que corresponde a 81,4% do GN produzido, com um total de 36,4 bilhões de m³. A produção em terra aumentou 3,6%, totalizando 8,3 bilhões de m³. O Rio de Janeiro produziu cerca de 25 bilhões de m³ em 2019, contra 20,2 bilhões de m³ em 2018, resultando em um aumento de 23,7% e, sendo também o maior produtor de GN do país. O segundo maior produtor do país é São Paulo, que produziu 6,7 bilhões de m³ em 2019.

O Amazonas é o estado que mais produz em terra e foi responsável por 12,5% do volume total gerado em 2019. No pré-sal houve um aumento de 23,3% na produção de 2018 para 2019, representando 57,9% da produção total. O Brasil ficou em 31º lugar no ranking de maiores produtores de GN em 2019 (ANP, 2020).

O preço do gás natural é estipulado de acordo com o valor do petróleo do tipo Brent, sendo que antes estava vinculado ao preço dos óleos combustíveis, além de ser dependente da disponibilidade de GN. O valor do GN corresponde a 12% do preço do Brent, ou seja, 12% do valor médio do Brent em dólares/barril corresponde ao preço do GN em dólares/milhão de BTU (US\$/MMBtu) (GAUTO, 2020).

O polo de Cabiúnas, no Rio de Janeiro foi responsável por processar o maior volume de GN em 2019, cerca de 7,2 bilhões de m³ e, juntamente com os polos de Caraguatatuba (SP), Urucu (AM) e Cacimbas (ES), processou aproximadamente 82,3% do volume total de gás natural. Os produtos gerados foram: 3,3 milhões de m³ de GLP, 1,2 milhão de m³ de C₅⁺ (gasolina natural), 282,9 milhões de m³ de etano, 783,3 mil m³ de propano e 21 bilhões de m³ de gás seco, predominantemente composto por metano e etano (ANP, 2020).

6.3 Cana-de-açúcar

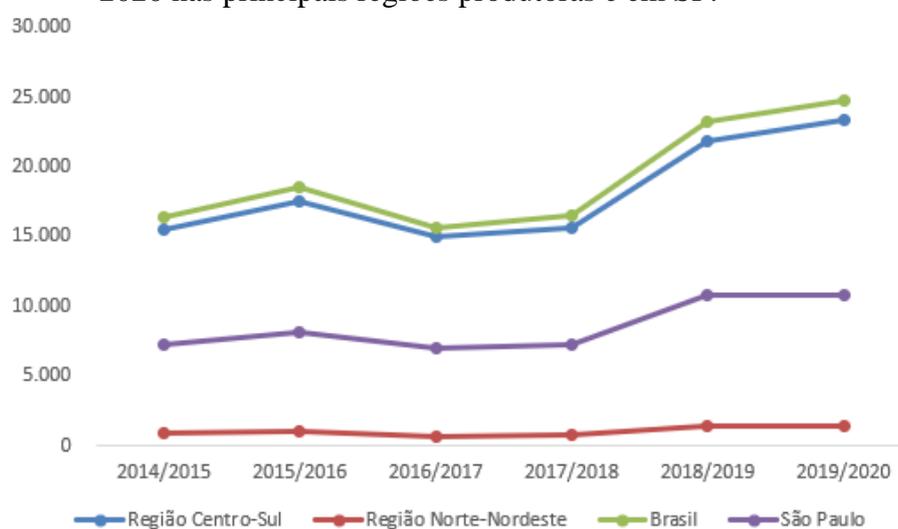
O cultivo e a comercialização da cana-de-açúcar acontecem em mais de 70 países, sendo que o Brasil, Índia e China são os maiores produtores do mundo. Isso se deve principalmente à combinação de clima e solo favoráveis para o cultivo da cana. O Brasil se destaca entre esses países e é responsável por 45% das exportações mundiais de açúcar e 20% da produção global de açúcar. Além disso, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo, ficando atrás somente dos Estados Unidos que utiliza majoritariamente o milho como matéria-prima. Nesse contexto, é evidente que o comércio da cana está diretamente ligado ao desenvolvimento econômico brasileiro (MORINI et al., 2017; UDOP, 2020).

As usinas brasileiras se dividem em usinas de açúcar, usinas de açúcar com destilarias e instalações que produzem somente o bioetanol. Cerca de 60% das usinas foram projetadas para produzirem tanto o açúcar quanto o etanol, 35% contêm somente destilarias e poucas unidades foram construídas exclusivamente para o processamento de açúcar (MORINI et al., 2017).

O setor sucroalcooleiro teve um aumento expressivo na produção de cana-de-açúcar, a partir da metade da primeira década de 2000. A área de cultivo da cana aumentou mais de 43%, entre 2006 e 2017, e a produção em toneladas teve um incremento de 59%. O aumento produtivo se deve mais à ampliação da área de cultivo do que um acréscimo no rendimento por hectare. O centro-oeste é a região que mais expandiu neste setor do agronegócio nos últimos anos, obtendo a segunda posição de maior área colhida de cana-de-açúcar na safra de 2010-2011. Na safra 2016-2017, 20% da área colhida foi de responsabilidade dessa região e Goiás foi o segundo estado que mais colheu cana-de-açúcar, cerca de 10,6% da área total cultivada brasileira. O estado de São Paulo possui a maior plantação de cana-de-açúcar do Brasil, cerca de 62% do total de áreas cultivadas. Por isso, as usinas se concentram mais nessa região, além da mesma apresentar infraestrutura e transportes adequados, proximidade dos mercados consumidores e possuir um bom suporte científico e tecnológico (VEDANA et al., 2019).

A Figura 44 mostra a evolução da quantidade total de etanol hidratado (matéria-prima das olefinas leves) produzida (em mil m³) em São Paulo e nas principais regiões produtoras do Brasil, entre as safras de 2015 e 2020. Na safra de 2019/2020, a região Centro-Sul se destacou na produção de bioetanol hidratado (UNICA, 2021).

Figura 44 – Produção de bioetanol hidratado, em mil m³, entre as safras de 2015 e 2020 nas principais regiões produtoras e em SP.

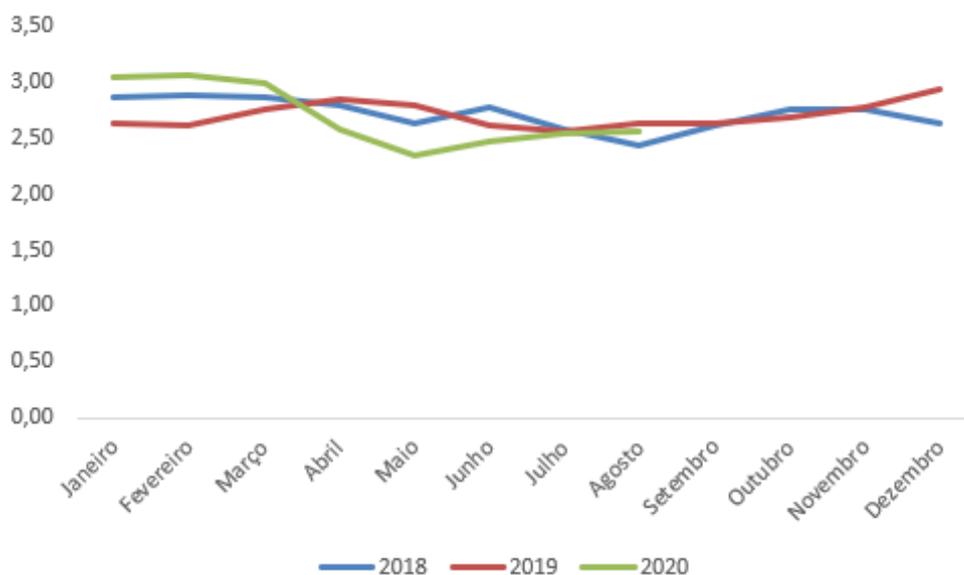


Fonte: UNICA (2021).

O preço do etanol é definido de acordo com os gastos na sua cadeia produtiva e leva em consideração os lucros dos produtores, custos de frete, gastos com mistura (no caso do etanol anidro que é misturado à gasolina) e impostos (LIMA, 2011). A Figura 45

mostra a variação do preço do etanol hidratado, entre 2018 e 2020, comercializado no estado de São Paulo.

Figura 45 – Variação do preço do etanol hidratado, em R\$/L, em SP.



Fonte: UNICA (2021).

No primeiro bimestre de 2021, foram exportados do Brasil 347,94 mil m³ de etanol, aproximadamente 50,9% a mais que o primeiro bimestre de 2020. Os principais destinos deste produto foram: Coréia do Sul (141,4 mil m³), Estados Unidos (62,24 mil m³), Países Baixos (32 mil m³) e a China (26,47 mil m³) (UNICA, 2021).

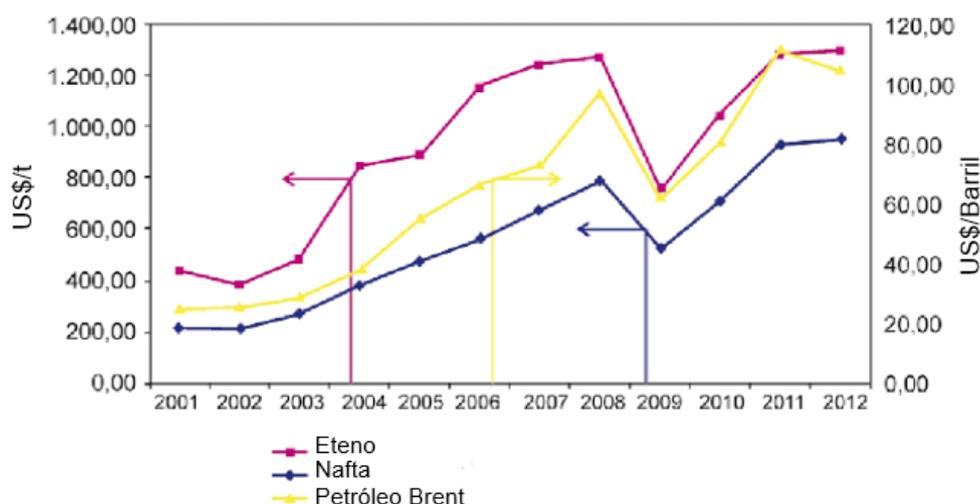
6.4 Olefinas leves

De acordo com Leite (2013), para a produção de eteno, a tendência mundial é implantar plantas de SC com elevadas capacidades e, assim, aumentar a competitividade desse produto. Já o processamento do propeno é feito principalmente em unidades FCC. Sendo que na produção de olefinas leves existem restrições de matérias-primas que afetam os custos de produção, assim como acontece em muitas outras indústrias químicas. De modo que, para não afetar negativamente na rentabilidade do processo, é importante que as indústrias petroquímicas estejam sempre atentas às variações de preço e disponibilidade de recursos como o gás natural, GLP, nafta petroquímica e gasóleo (LEITE, 2013).

A carga empregada no processamento do eteno varia de acordo com as regiões. Por exemplo, no Oriente Médio, EUA, Canadá e México, a matéria-prima principal é o etano advindo do gás natural. Nos EUA, cerca de 70% de eteno produzido advém de cargas leves, como o etano, misturas etano/propano, gás natural e GLP. Em menores quantidades, são processadas frações mais pesadas, como a nafta e o gasóleo, que também são utilizadas na produção de butadieno, aromáticos e gasolina. Na China, Coréia do Sul, Japão e Europa, a matéria-prima principal na produção de eteno é a nafta importada ou de refinarias locais, apesar do GLP estar ganhando espaço na linha de produção (LEITE, 2013).

Na Europa, o preço do eteno está diretamente ligado ao do petróleo, uma vez que o preço da nafta está relacionado ao desse recurso fóssil, como mostra a Figura 46, na qual é comparado o preço da nafta, do petróleo e do eteno, de 2001 até 2012 (LEITE, 2013).

Figura 46 - Comparação entre os preços do petróleo (US\$/barril) e da nafta e do eteno (US\$/t).

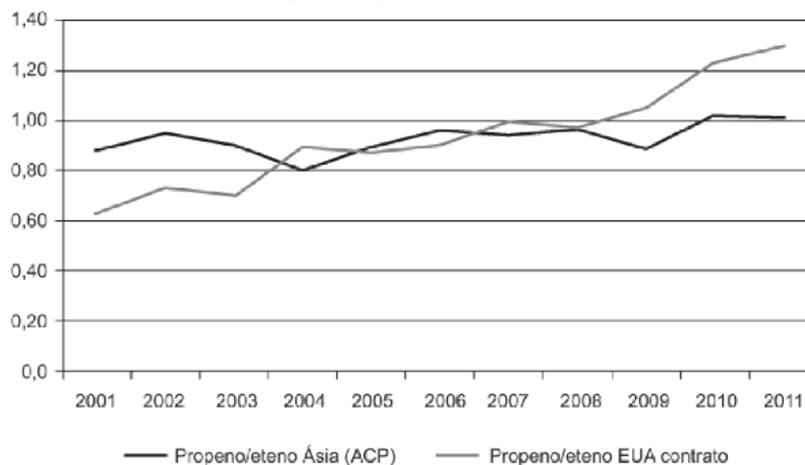


Fonte: Adaptado de Leite (2013).

Até pouco tempo atrás, o preço do propeno acompanhava o do eteno, por haver competição em aplicações de seus derivados: os polietilenos e polipropilenos. Entre 1999 e 2009, a razão de preço propeno/eteno era de aproximadamente 0,81, entretanto nos anos seguintes essa razão chegou a 1,1, como mostra a Figura 47 que exhibe a relação entre os preços do eteno e propeno entre os anos de 2001 e 2012, para a Ásia e os EUA. O aumento de preço do propeno se deve principalmente ao aumento da demanda pelo PP como

plástico de engenharia e a diminuição de sua oferta, por conta da redução do uso de FCC nas refinarias, devido a menor demanda por gasolina (LEITE, 2013).

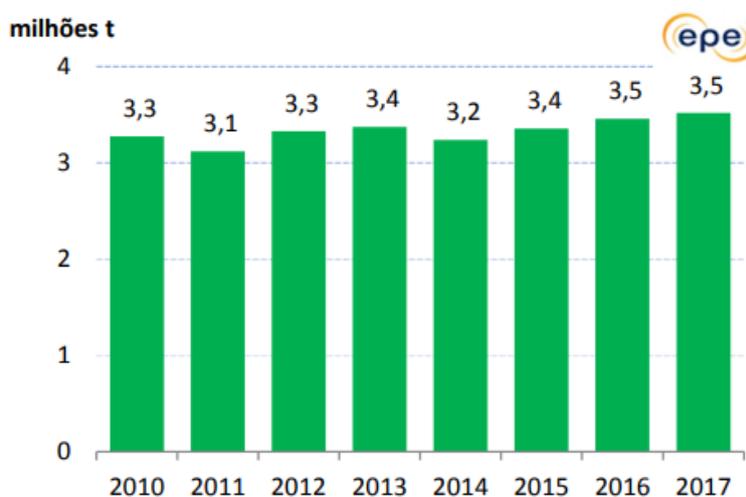
Figura 47 - Relação entre os preços do propeno e eteno.



Fonte: Leite (2013).

No Brasil, a produção de eteno ocorre principalmente através do craqueamento da nafta, de condensados, da desidrogenação do etano e propano e a partir da desidratação do etanol. A Figura 48 mostra o comportamento da produção de eteno nas quatro centrais petroquímicas da Braskem que correspondem à produção nacional, entre 2010 e 2017 que variou entre 3,1 e 3,5 milhões de toneladas, mantendo-se estável nos últimos anos (EPE, 2018).

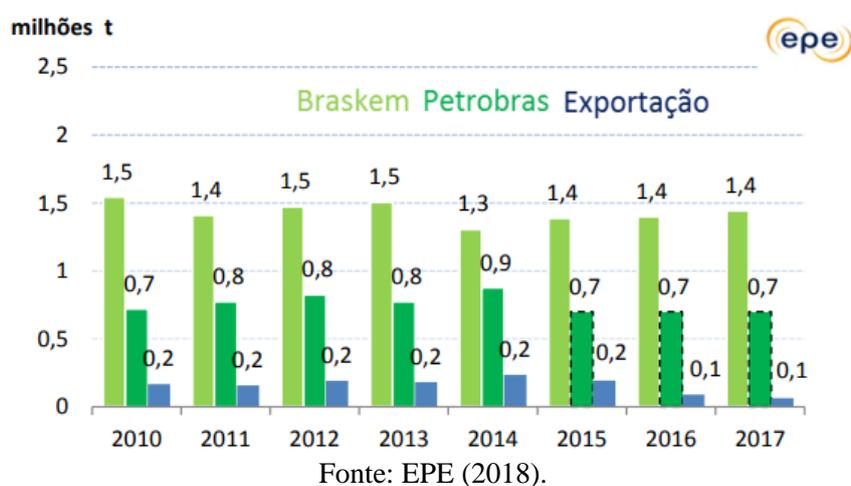
Figura 48 - Produção nacional anual de eteno, entre 2010 e 2017.



Fonte: EPE (2018).

A capacidade de produção de propeno nas quatro centrais da Braskem é de 1,6 milhões de toneladas anuais. Já a Petrobrás, possui capacidade de produção de 1,2 milhões de toneladas de propeno, que advêm principalmente do corte da corrente de GLP. Portanto, a capacidade total brasileira é de 2,8 milhões de toneladas de propeno por ano. Mesmo o propeno sendo requerido como matéria-prima nas indústrias de segunda geração, a produção brasileira supera a demanda. Portanto, o Brasil é exportador dessa olefina, como mostra a Figura 49, que exhibe a variação de produção e exportação de propeno, entre 2010 e 2017 (EPE, 2018).

Figura 49 - Produção e exportação brasileira de propeno.



6.5 Resinas termoplásticas

A Braskem monopoliza o mercado de resinas tradicionais (PP, PE, PVC) no Brasil e é a maior produtora da América Latina, tendo consolidado 28 plantas industriais no Brasil, 4 nos EUA e 3 na Alemanha. Além disso, a Braskem é a única empresa brasileira que atua nas indústrias petroquímicas de primeira e segunda geração. Ou seja, no Brasil é a única responsável por refinar os intermediários petroquímicos em resinas termoplásticas. E, por conta de seus avanços tecnológicos, obteve elevados faturamentos, principalmente na venda de produtos tradicionais (ESPÍNDOLA, 2018).

A produção de resinas termoplásticas no Brasil, apresentada na Tabela 4, está diretamente ligada à produção de petroquímicos básicos.

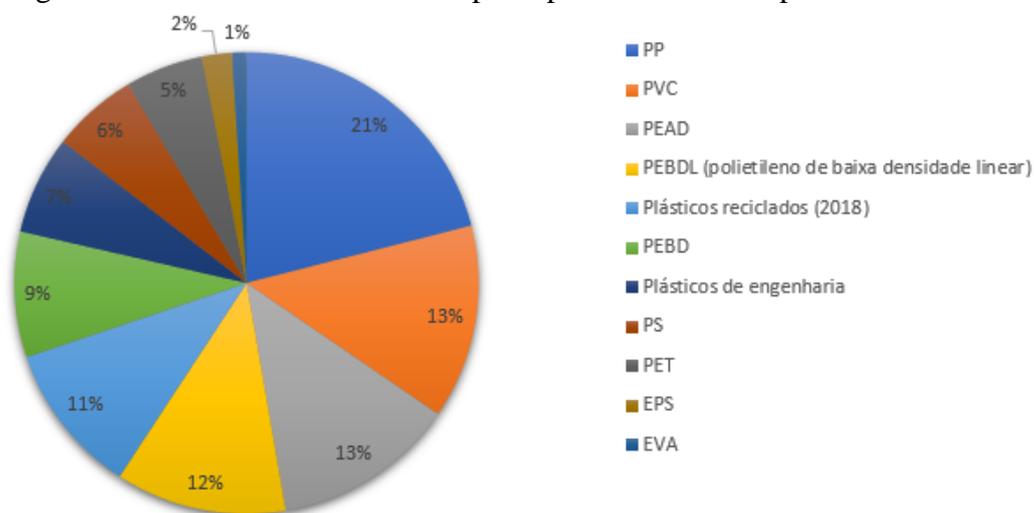
Tabela 4 - Desempenho do mercado brasileiro de resinas termoplásticas.

	Total Geral (toneladas)		1° Sem 2017/ 1°Sem 2016 (%)
	1° Sem 2016	1° Sem 2017	
Produção	3.068.422	3.163.266	3,1
Vendas Internas	2.109.189	2.184.087	3,6
Importação	691.508	754.828	9,2
Vendas Externas	1.027.195	954.693	-7,1
Saldo da Balança Comercial	335.687	199.865	-40,5

Fonte: Adaptado de Abiquim (2018).

O mercado interno brasileiro, cujo desempenho foi detalhado na Tabela 4, não consegue suprir a demanda por PE e PVC, entretanto o PP não precisa ser importado, sendo que uma parcela desta resina ainda é exportada e, por conta do monopólio, o PP é vendido 20% mais caro que o mercado internacional. O consumo dessas e de outras resinas termoplásticas em 2019 pelas indústrias petroquímicas de terceira geração brasileiras está apresentado na Figura 50, na qual EPS refere-se ao poliestireno expandido.

Figura 50 - Consumo brasileiro das principais resinas termoplásticas em 2019.



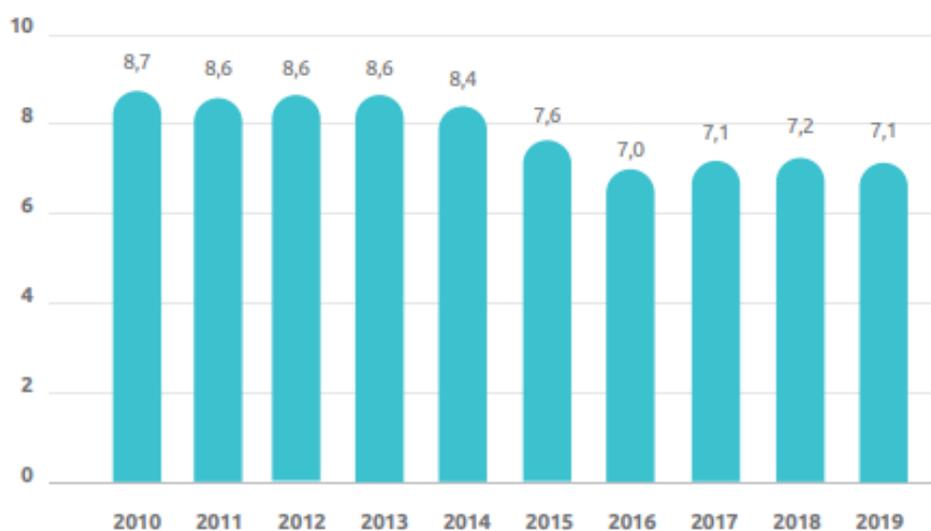
Fonte: Abiplast (2020).

De acordo com Espíndola (2018), além de controlar a política de preços, a Braskem domina os canais de distribuição, possui poder de barganha com o Estado, controla as matérias-primas e repassa possíveis prejuízos para a cadeia de produção (terceira geração), com intuito de obter maior faturamento. Entretanto, as resinas finas e superfinas, tais como PS, PET, acrilonitrila butadieno estireno (ABS), poliacetal (POM), poliftalamida (PPA), sulfeto de polifenileno (PPS), polisulfona (PSU) etc., que possuem

maior valor agregado, não são monopolizadas pela Braskem, por conta do menor consumo interno e da não dominação da tecnologia de produção destes produtos.

Como já mencionado, as indústrias de primeira e segunda geração localizam-se próximas umas das outras, já as de terceira geração, que são responsáveis pelas grandes quantidades de plásticos transformados, cujos valores estão apresentados na Figura 51, estão distribuídas de forma randômica pelo Brasil, o que encarece o deslocamento de suas matérias-primas, advindas dos polos petroquímicos (ESPÍNDOLA, 2018).

Figura 51 - Produção de transformados em plásticos, em milhões de toneladas.



Fonte: Abiplast (2020).

As empresas que transformam grandes quantidades de resinas no Brasil, tais como a Copobrás, Incoplast, Zanatta, Tigre, Amanco etc., possuem domínio na aquisição destes polímeros, se relacionando diretamente com a Braskem. Como vantagem disso, essas empresas controladoras da produção de plásticos podem gerar seus próprios *players* de importação (especialmente nos EUA, Alemanha, China e Oriente Médio) quando os preços das resinas no mercado interno sobem. Entretanto, devido ao monopólio da Braskem e para proteção do mercado nacional, são articuladas medidas com o intuito de sobretaxar a importação de resinas, cujos valores foram apresentados na Tabela 4 (ESPÍNDOLA, 2018).

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar da importância energética e a necessidade de suprir a demanda por derivados petroquímicos essenciais para a sociedade, as tecnologias que utilizam de insumos fósseis enfrentam grandes problemas ambientais, devido à diminuição constante destes recursos, assim como o agravamento do efeito estufa, por conta da emissão de gases que acentuam esse processo, em especial o CO₂. Por isso, rotas alternativas, que utilizam insumos renováveis, devem ser pesquisadas e implementadas para agregar tanto valor ambiental quanto econômico aos produtos.

Uma rota que não foi citada no trabalho, mas que merece atenção, é a conversão do glicerol em olefinas, utilizando catalisadores como alumina e ZSM-5 (LIMA, 2019). Esse tri-álcool pode ser obtido via fermentação, transesterificação e hidrogenólise de biomassa, sendo produzido em grandes volumes nos processos de obtenção do biodiesel; de modo que há grande interesse comercial em agregar valor ao glicerol. Outra rota relevante, conhecida como *Fischer–Tropsch to olefins* (FTO), é a transformação direta do gás de síntese em olefinas leves, através da reação de *Fischer–Tropsch*, na qual ocorre a conversão catalítica do monóxido de carbono e hidrogênio em eteno e água, por exemplo (SU et al., 2019). De modo que estas podem ser tecnologias alternativas aos processos MTO e ETO. Além disso, cabe mencionar que, apesar de ainda não haver aplicação industrial, pesquisas têm sido feitas para avaliar a viabilidade de converter o gás metano diretamente a metanol, como mostra o trabalho de Arruda (2018), o que simplificaria a produção desse álcool.

Ademais, além do interesse comercial em olefinas leves, cujas rotas de produção e os usos foram descritos neste trabalho, vale mencionar a grande relevância econômica dos butenos. Como esses compostos são precursores das borrachas, há muito interesse em processos catalíticos seletivos a suas produções, sendo, conseqüentemente, uma interessante linha de pesquisa.

É importante ressaltar também a necessidade de estudar novos catalisadores para os processos abordados neste trabalho, com propriedades que garantam elevadas atividade e seletividade, além de adequabilidade às condições operacionais, uma vez que estes materiais são indispensáveis para otimizar as reações presentes nestas rotas. De maneira que novas tecnologias possam ser descobertas a partir da pesquisa e do desenvolvimento de novos catalisadores. Além disso, nas etapas de estudo e projeto dessas tecnologias, é importante considerar o custo desses catalisadores, que pode ser

fator decisivo. Um exemplo da necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias é a atual impossibilidade de converter diretamente o etanol em propeno de forma eficiente, por não existir catalisadores que forneçam uma boa seletividade e rendimento para essa reação.

Neste cenário, o Brasil possui um grande potencial para produção de olefinas, por possuir diversas fontes de biomassa, grandes áreas de cultivo de cana-de-açúcar e extensas reservas de gás natural e petróleo, ainda que os processos petroquímicos sejam significativamente menos sustentáveis. Portanto, é essencial a consolidação de usinas que empreguem a biomassa como principal matéria-prima na obtenção de produtos relevantes para a sociedade.

Com este estudo, foi possível evidenciar os avanços já obtidos no desenvolvimento de rotas alternativas às petroquímicas para obtenção de eteno e propeno, importantes matérias-primas na fabricação de resinas termoplásticas com elevadas demandas, além de enfatizar o papel fundamental que a catálise tem nestes processos.

REFERÊNCIAS

- ABIPLAST [Associação Brasileira da Indústria do Plástico]. **Conceitos básicos sobre materiais plásticos**, 2018. Disponível em: http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/materiais_plasticos_para_site_vf_2.pdf. Acesso em: 20 abr. 2021.
- ABIPLAST [Associação Brasileira da Indústria do Plástico]. **Perfil 2019**, 2020. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/>. Acesso em: 25 abr. 2021.
- ABIQUIM [Associação Brasileira da Indústria Química]. **Anuário da Indústria Química Brasileira**, 2018. Disponível em: <https://abiquim.org.br/publicacoes>. Acesso em: 25 abr. 2021.
- AKAH, A.; WILLIAMS, J.; GHRAMI, M. An Overview of Light Olefins Production via Steam Enhanced Catalytic Cracking. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 23, n. 4, p. 265–276, 2019.
- ALOTAIBI, F. M. et al. Enhancing the production of light olefins from heavy crude oils: Turning challenges into opportunities. **Catalysis Today**, v. 317, p. 86–98, 2018.
- ALVIM, L. G. C. **Análise térmica de novos homo e copolímeros sintetizados via raft**, 2015. 13 f. Trabalho de conclusão de curso – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- ANJOS, W. L. dos. **Síntese e caracterização da peneira molecular SAPO-34 para a reação de obtenção de olefinas leves a partir de metanol**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2011.
- ANJOS, W. L. dos. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares para conversão catalítica de etanol em olefinas leves**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2015.
- ANP [Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis]. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2020/anuario-2020.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2021.
- ARRUDA, G. M. **Conversão fotocatalítica de metano em metanol: desenvolvimento do equipamento e experimentos**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2018.
- BARBOSA, L. A. et al. Polietileno de baixa densidade - PEBD: Mercado, produção, principais propriedades e aplicações. **Espacios**, v. 38, n. 17, 2017.
- BRASIL, N. I. do; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. de. **Processamento de petróleo e gás**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: Grupo Gen-LTC, 2014.

BRASKEM. **Plástico verde da Braskem completa cinco anos e conquista espaço no mercado mundial**, 2015. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/plastico-verde-da-braskem-completa-cinco-anos-e-conquista-espaco-no-mercado-mundial>. Acesso em: 4 nov. 2020.

CHEN, J. Q. et al. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1–4, p. 103–107, 2005.

CHUAPET, W. et al. A Study of Energy Intensity and Carbon Intensity from Olefin Plants in Thailand. **MATEC Web of Conferences**, v. 68, p. 6–10, 2016.

CNI [Confederação Nacional da Indústria]. **Reestruturação do setor de gás natural: uma agenda regulatória**. Disponível em: http://www.fgv.br/fgvenergia/reestruturacao_do_setor_de_gas_natural/files/assets/com-mon/downloads/Reestruturacao_do_Setor_de_Gas_Natural.pdf. Acesso em: 29 mar. 2021.

CORMA, A. et al. Crude oil to chemicals: Light olefins from crude oil. **Catalysis Science and Technology**, v. 7, n. 1, p. 12–46, 2017.

CORMA, A.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. The use of MCM-22 as a cracking zeolitic additive for FCC. **Journal of Catalysis**, v. 165, n. 1, p. 102–120, 1997.

COSSEE, P. Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 80–88, 1964.

CUNHA, F. O. V.; FORTE, M. C.; ZACCA, J. J. Avaliação do desempenho de catalisadores híbridos Ziegler-Natta/metaloceno na homo- e copolimerização de etileno. **Polímeros**, v. 10, n. 3, p. 122–129, 2000.

DEBECKER, D. P. et al. One-pot aerosol route to $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with ordered super microporosity and high olefin metathesis activity. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 51, n. 9, p. 2129–2131, 2012.

DOMENICO, M. D. **Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2013.

DUBOIS, D. R. et al. Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves. **Fuel Processing Technology**, v. 83, n. 1–3 SPEC., p. 203–218, 2003.

ECOTRICITY. **When will fossil fuels run out?** Disponível em: <https://www.ecotricity.co.uk/our-green-energy/energy-independence/the-end-of-fossil-fuels#:~:text=Globally%2C%20we%20currently%20consume%20the,in%20just%20over%2053%20years>. Acesso em: 5 nov. 2020.

EPE [Empresa de Pesquisa Energética] **Panorama do refino e da petroquímica no Brasil**, 2018. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-/topico-412/NT%20Refino%20e%20Petroqu%C3%ADmica_2018.11.01.pdf. Acesso em: 25 abr. 2021.

ESPÍNDOLA, C. J. **Estruturas e estratégias geoeconômicas**. Jundiaí: Altos do Anhangabaú, 2018. *E-book*.

FAN, D. et al. Aminothermal synthesis of CHA-type SAPO molecular sieves and their catalytic performance in methanol to olefins (MTO) reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 45, p. 14206–14213, 2013.

FERMINO, D. M. **Estudo da pré-polimerização do catalisador ziegler-natta em uma planta comercial de produção de polietileno**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

GARCÍA RUIZ, M. et al. Synthesis and Characterization of Aluminophosphates Type-5 and 36 Doubly Modified with Si and Zn and Its Catalytic Application in the Reaction of Methanol to Hydrocarbons (MTH). **Topics in Catalysis**, v. 63, n. 5–6, p. 437–450, 2020.

GAUTO, M. **Gás natural e o preço para a reindustrialização brasileira**. EPBR, 2020. Disponível em: [https://epbr.com.br/gas-natural-e-o-preco-para-a-reindustrializacao-brasil/#:~:text=Com%20petr%C3%B3leo%20cotado%20entre%2040,MMBtu%20\(MME%2C%202020\)](https://epbr.com.br/gas-natural-e-o-preco-para-a-reindustrializacao-brasil/#:~:text=Com%20petr%C3%B3leo%20cotado%20entre%2040,MMBtu%20(MME%2C%202020)). Acesso em: 29 abr. 2021.

GAYUBO, A. G. et al. Kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on a silicoaluminophosphate (SAPO-18) catalyst by considering deactivation and the formation of individual olefins. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 7, p. 1981–1989, 2007.

GODOI, L. de. **Recuperação de vanádio por eletrorremediação de catalisadores desativados provenientes do processo de craqueamento catalítico fluidizado**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2016.

GOGATE, M. R. Methanol-to-olefins process technology: current status and future prospects. **Petroleum Science and Technology**, v. 37, n. 5, p. 559–565, 2019.

GRAHAM, J. H., GRAEME, W. W., DAVID, J. W. Methanol conversion to hydrocarbons over zeolite catalysts: comments on the reaction mechanism for the formation of the first carbon–carbon bond. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, p. 67-77, 1999.

GÜLEÇ, F. et al. Demonstrating the applicability of chemical looping combustion for the regeneration of fluid catalytic cracking catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, n. February, p. 124492, 2020.

HOMBEECK, M. V. **Comparação entre as rotas via nafta e via etanol para a produção de eteno – análise de custos e emissões de CO₂**. 2019. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

IEA [International Energy Agency]. **The future of petrochemicals**. 2018. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-petrochemicals>. Acesso em: 3 nov. 2020.

INABA, M. et al. Production of olefins from ethanol by Fe and/or P-modified H-ZSM-5 zeolite catalysts. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 1, p. 95–104, 2011.

INOUE, K. et al. Metal modification effects on ethanol conversion to propylene by H-ZSM-5 with Si/Al₂ ratio of 150. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 101, n. 2, p. 477–489, 2010.

INOUE, T. et al. Synthesis of LEV zeolite by interzeolite conversion method and its catalytic performance in ethanol to olefins reaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 122, n. 1–3, p. 149–154, 2009.

JASPER, S.; EL-HALWAGI, M. M. A techno-economic comparison between two methanol-to-propylene processes. **Processes**, v. 3, n. 3, p. 684–698, 2015.

JIANG, J.; YU, J.; CORMA, A. Extra-large-pore zeolites: bridging the gap between micro and mesoporous structures. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 18, p. 3120–3145, 2010.

KHANMOHAMMADI, M. et al. Methanol-to-propylene process: Perspective of the most important catalysts and their behavior. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 3, p. 325–339, 2016.

KNOEMA. **Crude Oil Price Forecast: 2020, 2021 and Long Term to 2030**, 2020. Disponível em: <https://pt.knoema.com/infographics/yxptpab/crude-oil-price-forecast-2020-2021-and-long-term-to-2030>. Acesso em: 4 nov. 2020.

KOEMPEL, H.; LIEBNER, W. Lurgi's methanol to propylene (MTP[®]) report on a successful commercialisation. **Natural Gas Conversion VIII**, p. 261-267, 2007.

LEITE, L. F. **Olefinas leves: tecnologia, mercado e aspectos econômicos**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2013.

LEITE, R. C. N. **Desenvolvimento de zeólitas do tipo MCM-22 destinadas a serem utilizadas como aditivos em catalisadores de FCC**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2007.

LI, F. et al. Production of Light Olefins from Catalytic Cracking Bio-oil Model Compounds over La₂O₃-Modified ZSM-5 Zeolite. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 5, p. 5910–5922, 2018.

LIMA, A. C. **Análise de desempenho de um novo catalisador para a produção de polipropileno**. 2011. 10 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

LIMA, D. dos. S. **Conversão catalítica do glicerol**. 2019. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

LIMA, N. C. **A formação dos preços do etanol hidratado no mercado brasileiro de combustíveis**. 2011. Tese (Doutorado em Administração) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

LIMA NETO, E. P. de. **Perspectivas de reestruturação das indústrias da química e da energia: a via metanol**. 2009. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

LIMA, R. N. T. **Estudo da pré-polimerização do catalisador ziegler-natta em uma planta comercial de produção de polietileno**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

LIU, J. et al. Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 11, p. 1506–1509, 2009.

LOPES, C. H. L.; GABRIEL, A. V. M. D.; BORGES, M. T. M. R. Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar: tecnologia de produção de etanol. **Coleção UAB–UFSCar**, p. 133, 2011.

LUCIANO, R. B. de S. Aplicação da *smart contract* nos contratos de gás natural: uma análise exploratória. **ANPAD RAC**, v.22, n.6, art.5, 2018.

LUNA, F. E. T. de. **Efeito de um reservatório de gás (pulmão) na melhoria da eficiência energética de um gaseificador de biomassa**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2018.

LUZ, A. B. da. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. CETEM, 1994. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/132/1/stm-68.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2021.

MAKSASITHORN, S. et al. NaOH modified WO₃/SiO₂ catalysts for propylene production from 2-butene and ethylene metathesis. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 2, p. 232–241, 2014.

MARQUES, J. R. C. **Levantamento e mapeamento de zeólitas aplicadas ao craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) – uma visão comparativa entre o Brasil e o mundo**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

MENDES, A. P. A. et al. **Mercado de refino de petróleo no Brasil**. BNDES, v. 48, p. 7–44, 2018.

MIRANDA, A. V. **Avaliação do desempenho das zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 no craqueamento do n-octano**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MME [Ministério de Minas e Energia]. **Resenha energética brasileira**. Brasília, DF, 2020. Disponível em: <http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes/resenha-energetica-brasileira>. Acesso em: 10 nov. 2020.

MORINI, M. et al. **Cultura de cana-de-açúcar no Brasil: manejo, impactos econômicos, sociais e ambientais**. 1. ed. Bauru: Canal 6, 2017. *E-book*.

MOTA, C. J. A. et al. Carbon dioxide as a feedstock for the chemical industry. Production of green methanol. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 44–59, 2014.

MURAZA, O. et al. Selective catalytic cracking of n-hexane to propylene over hierarchical MTT zeolite. **Fuel**, v. 135, p. 105–111, 2014.

NEUMANN, G. A. **Modelagem e Simulação de um Reator Tubular de Alta Pressão para Produção de PEBD**. 2001. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Escola de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

NIU, P. et al. Synthesis of highly selective and stable co-cr/sapo-34 catalyst for the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. **Catalysts**, v. 10, n. 7, 2020.

NOVA CANA. **Processos da fabricação do etanol**. Disponível em: <https://www.novacana.com/etanol/fabricacao/>. Acesso em: 15 mar. 2021.

ONDREY, G. The launch of a new bioethylene-production process. **Chemical Engineering**, v. 121, n. 5, p. 11-12, 2014.

PACHECO, C. de M. A. **Síntese de Olefinas Leves a Partir de Metanol Empregando Penceiras Moleculares**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2011.

PEREIRA, R. A. et al. Tendências tecnológicas e mercadológicas dos principais produtos petroquímicos básicos: Eteno e Propeno. **4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, n. 2002, p. 1–10, 2007.

PERTERSEN, K. A.; NIELSEN, C. S.; DYBKJAER; PERREGAARD, J. Large scale methanol production from natural gas. **Haldor Topsoe: Catalysing your Business**, 2008.

PHONGSAWAT, W. et al. Production of propylene from an unconventional metathesis of ethylene and 2-pentene over Re₂O₇/SiO₂-Al₂O₃ catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 1, p. 83–90, 2012.

PINILLA-HERRERO, I.; MÁRQUEZ-ÁLVAREZ, C.; SASTRE, E. Methanol-to-olefin reaction on SAPO-35 catalysts synthesized with controlled crystal size and using mesoporogen additives. **Catalysis Today**, v. 277, p. 29–36, 2016.

PITTMAN, R. M.; UPSON, L. L. **FCC process with improved yield of light olefins**. US2003/O121825 A1. Depósito: 3 jul. 2003. Concessão: 25 dez. 2007.

POLIZELI, R. V. **Análise da indústria química baseada em matéria-prima fóssil e renovável sob a ótica energética**. 2012. 161 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

QUEIRÓS, A. I. da S. B. M. **Projecto de desenvolvimento em ambiente empresarial**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2009.

REN, T.; PATEL, M.; BLOK, K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. **Energy**, v. 31, n. 4, p. 425–451, 2006.

RENÉ BOS, A. N.; TROMP, P. J. J.; AKSE, H. N. Conversion of Methanol to Lower Olefins. Kinetic Modeling, Reactor Simulation, and Selection. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 11, p. 3808–3816, 1995.

SÁ, F. D. et al. Desenvolvimento e operação de uma planta piloto para gaseificação do carvão mineral de Candiota. **Anais do 8o Salão internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, n. 1, p. 2, 2016.

SANTOS, A. G. **Produtos da química fina através da metátese de propenilbenzenos de origem vegetal empregando catalisadores rutênio-alquilideno**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2017.

SHIRASAKI, Y.; YASUDA, I. **Membrane reactor for hydrogen production from natural gas at the Tokyo Gas Company: A case study**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, v.2, 2013.

SILVA, M. E. da. **Análise experimental da reforma a vapor de etanol: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo, 2010.

SILVA, M. G. da. **Avaliação do ciclo de vida do metanol produzido pela cogaseificação do carvão mineral e biomassa residual do arroz**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2018.

SOUZA, B. M. **Estudo cinético do craqueamento térmico de frações residuais de petróleo**. 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

STÖCKER, M. Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, n. 1–2, p. 3–48, 1999.

SU, J. et al. Syngas to light olefins conversion with high olefin/paraffin ratio using ZnCrO_x/AlPO-18 bifunctional catalysts. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, 2019.

SUGIYAMA, S. et al. Ethanol conversion on MCM-41 and FSM-16, and on Ni-Doped MCM-41 and FSM-16 prepared without hydrothermal conditions. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 7–10, p. 550–554, 2010.

TIAN, P. et al. Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 3, p. 1922–1938, 2015.

UDOP. Do etanol ao açúcar. **União Nacional da Bioenergia**, 2020. Disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2020/06/09/do-etanol-ao-acucar.html#:~:text=J%C3%A1%20o%20segmento%20do%20a%C3%A7%C3%BAcar,feito%20a%20partir%20do%20milho>. Acesso em: 30 abr. 2021.

UNICA. **Observatório da cana**. Disponível em: <https://observatoriodacana.com.br/>. Acesso em: 30 abr. 2021.

VARISLI, D.; DOGU, T.; DOGU, G. Silicotungstic acid impregnated MCM-41-like mesoporous solid acid catalysts for dehydration of ethanol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 12, p. 4071–4076, 2008.

VEDANA, R. et al. Distribuição espacial da produtividade de cana-de-açúcar no Brasil. **Revista de Política Agrícola**, p. 121–133, 2019.

VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7342–7370, 2015.

WILSON, S.; BARGER, P. The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, n. 1–2, p. 117–126, 1999.

XUE, N. et al. Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5. **Journal of Catalysis**, v. 248, n. 1, p. 20–28, 2007.

YANG, G. et al. Enhancement on the hydrothermal stability of ZSM-5 zeolites by the cooperation effect of exchanged lanthanum and phosphoric species. **Journal of Molecular Structure**, v. 737, n. 2–3, p. 271–276, 2005.

ZACHAROPOULOU, V.; LEMONIDOU, A. A. Olefins from biomass intermediates: A review. **Catalysts**, v. 8, n. 1, 2018.

ZHAN, N. et al. Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 7, p. 633–637, 2010.

ZHANG, Y. F. et al. Catalytic cracking of n-hexane over HEU-1 zeolite for selective propylene production: Optimizing the SiO₂/Al₂O₃ ratio by in-situ synthesis. **Fuel Processing Technology**, v. 153, p. 163–172, 2016.

GLOSSÁRIO

CRAQUEAMENTO CATALÍTICO – quebra de moléculas com o auxílio de um catalisador e calor.

CRAQUEAMENTO CATALÍTICO A VAPOR – quebra de moléculas com o auxílio de um catalisador, calor e vapor.

DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA – tem por finalidade separar componentes de uma mistura, de acordo com os seus respectivos pontos de ebulição.

FRAÇÕES LEVES DO PETRÓLEO – hidrocarbonetos derivados do petróleo com cadeias de tamanhos entre C₁-C₈

FRAÇÕES MÉDIAS DO PETRÓLEO – hidrocarbonetos derivados do petróleo com cadeias de tamanhos entre C₉-C₁₇.

FRAÇÕES PESADAS DO PETRÓLEO – hidrocarbonetos derivados do petróleo com cadeias de tamanhos C₁₈⁺.

GÁS RESIDUAL (C₁-C₂) – fração mais leve obtida da destilação atmosférica do petróleo, cujo ponto de ebulição é menor que 33 °C e é utilizado como combustível, uso doméstico e industrial. Composição: metano (CH₄), etano (C₂H₆) e eteno (C₂H₄).

GASÓLEO LEVE (C₁₃-C₁₇) – ponto de ebulição entre 233 e 343 °C e é usado como combustível e na produção do diesel.

GASÓLEO PESADO (C₁₈-C₂₅) – ponto de ebulição entre 343 e 427 °C e é utilizado como combustível, matéria-prima para lubrificantes, como também no craqueamento catalítico.

GASOLINA (C₅-C₁₁) – possui ponto de ebulição entre 33 e 105 °C, pode ser utilizada na composição da gasolina automotiva ou como solvente. Composição: parafinas (normal ou ramificada), olefinas, compostos naftênicos e aromáticos e, em menores quantidades, compostos oxigenados.

GLP (C₃-C₄) – obtido também da fração mais leve do petróleo, com as mesmas aplicações do gás residual. Composição: propano (C₃H₈), propeno (C₃H₆), isobutano (C₄H₁₀), *n*-butano (C₄H₁₀) e buteno (C₄H₈).

INDÚSTRIA PETROQUÍMICA DE PRIMEIRA GERAÇÃO – são as produtoras de básicos petroquímicos como as olefinas (eteno, propeno e butadieno) e os aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos).

INDÚSTRIA PETROQUÍMICA DE SEGUNDA GERAÇÃO – são as produtoras de intermediários e resinas termoplásticas.

INDÚSTRIA PETROQUÍMICA DE TERCEIRA GERAÇÃO – são empresas de transformação plástica, nas quais os produtos da segunda geração e intermediários são transformados em materiais e artefatos utilizados por diversos segmentos, como o de embalagens, construção civil, elétrico, eletrônico e automotivo.

NAFTA LEVE – hidrocarbonetos derivados do petróleo, constituintes da nafta, com cadeias de tamanhos entre C₅-C₈.

NAFTA PESADA – hidrocarbonetos derivados do petróleo, constituintes da nafta, com cadeias de tamanhos entre C₉-C₁₁.

PETRÓLEO – é uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, o qual é, ou pode ser, removido da terra no estado líquido.

PIRÓLISE (CRAQUEAMENTO TÉRMICO) – é o processo no qual a matéria orgânica é decomposta após ser submetida a condições de altas temperaturas e ambiente desprovido de oxigênio. Apesar de sua definição esclarecer a necessidade da inexistência de oxigênio, vários processos denominados como pirólise ocorrem com uma pequena quantidade dele.

PIRÓLISE A VAPOR – ocorre a quebra de moléculas com o auxílio do vapor, que possui a função de reduzir a pressão parcial dos componentes presentes na carga e proporcionar uma parcela de calor ao processo.

QUEROSENE (C_{11} - C_{12}) – possui ponto de ebulição entre 158 e 233 °C, pode ser usado como combustível, para iluminação. Composição: parafinas, naftênicos e aromáticos.

REATOR *RISER* – reator do tipo leito fluidizado, cuja alimentação possui fluxo ascendente.

RESÍDUOS (C_{26}^+) – ponto de ebulição maior que 427 °C e são usados como lubrificantes, combustível, asfalto, piche e na produção de impermeabilizantes.

APÊNDICE A – MECANISMOS DE FORMAÇÃO DO COQUE

Segundo Brasil, Araújo e Sousa (2014), existem basicamente dois mecanismos responsáveis pela formação de coque do petróleo. O primeiro deles ocorre através da precipitação de asfaltenos e o segundo por meio da policondensação de aromáticos e da polimerização de olefinas. A geração do coque depende de propriedades como a qualidade da carga e variáveis de processo, principalmente da temperatura e do tempo em que a carga é submetida a ela.

O mecanismo de formação do coque devido a precipitação de asfaltenos presentes principalmente nas cargas mais pesadas, geradas pela destilação atmosférica, ocorre da seguinte forma: as moléculas responsáveis por estabilizar os asfaltenos em solução são craqueadas e se vaporizam e, com isso, reduz a solubilidade dos asfaltenos. Então, a concentração desses compostos aumenta até atingir o seu limite de solubilidade, formando uma segunda fase líquida, na qual há principalmente asfaltenos e resinas, que formam ligações de forma desordenada, carbonizando-se. Além disso, as resinas adicionais sofrem condensação quando submetidas a altas temperaturas, formando mais asfaltenos.

Por conta do mecanismo explicado, o coque gerado apresentará uma estrutura desorganizada e amorfa, com uma grande quantidade de ligações cruzadas e esse material é classificado como isotrópico, por possuir propriedades homogêneas em todas as direções. Portanto, quanto maior a quantidade de resinas e asfaltenos na carga, maior será a quantidade de coque amorfo gerado.

O coque também pode ser formado através das reações de policondensação de aromáticos e polimerização de olefinas. Esse mecanismo ocorre via desidrogenação e desalquilação, sendo que posteriormente os radicais livres formados são polimerizados. Ao serem condensados, os anéis aromáticos formam lamelas que se empilham e geram uma estrutura semelhante a do grafite. O coque produzido por este mecanismo possui poucas ligações cruzadas, com uma rede cristalina ordenada. Isso se deve ao processo de carbonização ser mais lento que o da precipitação de asfaltenos, possibilitando a geração de uma estrutura cristalina.

O coque formado por este mecanismo possui melhor qualidade, apresentando alta condutividade elétrica e baixo coeficiente de dilatação térmica, e é classificado como anisotrópico, por possuir diferentes propriedades dependendo da orientação da cadeia cristalina.

APÊNDICE B – ZEÓLITAS

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio. No Quadro 3 estão apresentadas as fórmulas naturais das zeólitas mais comuns (LUZ, 1994, p. 4).

Quadro 3 – Principais zeólitas naturais.

Zeólitas	Fórmula Química
laumontita	$Ca Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 4 H_2O$
clinoptilolita	$(Na,K,Ca)_{2-3} Al_3 (Al,Si)_2 Si_{13} O_{36} \cdot 12 H_2O$
stilbita	$Na Ca_2 Al_5 Si_{13} O_{36} \cdot 14 H_2O$
phillipsita	$(K,Na,Ca)_{1-2} (Si,Al)_8 \cdot O_{16} \cdot 6 H_2O$
erionita	$(K_2,Ca,Na_2)_2 Al_4 Si_{14} O_{36} \cdot 15 H_2O$
offretita	$(K_2,Ca)_5 Al_{10} Si_{26} O_{72} \cdot 30.H_2O$
faujazitita	$(Na_2 Ca) Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 8 H_2O$
chabasita	$Ca Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 6 H_2O$
natrolita	$Na_2 Al_2 Si_3 O_{10} \cdot 2 H_2O$
thomsonita	$Na Ca_2 Al_5 Si_5 O_{20} \cdot 6 H_2O$
mordenita	$(Ca,Na_2,K_2)Al_2 Si_{10} O_{24} \cdot 7 H_2O$
epistilbita	$Ca Al_2 Si_6 O_{16} \cdot 5 H_2O$
analcima	$Na, Al Si_2 O_6 \cdot H_2O$
heulandita	$(Na,Ca)_{2-3} Al_3 (Al,Si)_2 Si_{13} O_{36} \cdot 12 H_2O$

Fonte: Luz (1994).

Segundo Luz (1994), comumente as zeólitas são representadas pela fórmula química por célula unitária é: $(M_{x/n}[AlO_2]_x(SiO_2)_y]m.H_2O$, sendo que: M é o cátion de valência n; m é o número de moléculas de água e $x+y$ é o número de tetraedros por célula unitária.

Técnicas de caracterização, exemplificadas a seguir, são empregadas para identificar as zeólitas e determinar suas propriedades físicas, composição química, estrutura cristalina e morfologia. Algumas das propriedades físico-químicas destes materiais são: superfície específica (m^2/g); volume de vazios; índice de refração; massa específica (g/cm^3); capacidade de adsorção de gás e capacidade de troca catiônica.

A capacidade de adsorção de gases pode ser obtida através da medição da massa da zeólita, antes e depois que ela entra em contato com o gás metano. A capacidade de troca catiônica pode ser encontrada inserindo a zeólita em uma solução com o cloreto do cátion a ser trocado. A estrutura cristalina pode ser determinada através das técnicas de

difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho, sendo que esta é complemento da DRX. Para compreender a morfologia das zeólitas, é empregada a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e/ou varredura (MEV). Outra técnica relevante para caracterização da zeólita é a ressonância magnética nuclear (RMN), que fornece informações sobre as condições das moléculas de água presentes na zeólita, entre outros dados relevantes.

As zeólitas possuem estruturas que fornecem a elas propriedades de grande importância industrial como: alto grau de hidratação; baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada; estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada; capacidade de troca catiônica; canais uniformes nos cristais desidratados; condutividade elétrica; adsorção de gases e vapores e atividade catalítica.

Por conta de sua estrutura cristalina apresentar cavidades espaçosas, as zeólitas possuem uma ótima eficiência na adsorção de gases. Além disso, as características catalíticas das zeólitas estão ligadas às superfícies ativas, com os canais internos de passagem e vazios, com o tamanho destas cavidades e às propriedades de troca catiônica.