

Reduzir as emissões de óxido de enxofre (SOx) é um desafio crescente para a indústria de refino global, que continua avançando em direção a leis ambientais mais restritivas. Além disso, muitas refinarias procuram maximizar a lucratividade da unidade de FCC processando cargas mais desafiadoras com elevado teor de enxofre, o que provoca o aumento das emissões de SOx.

Os aditivos para redução de SOx em unidades de FCC são uma ferramenta econômica para ajudar os refinadores a gerenciarem suas emissões e atingirem seus objetivos de conformidade ambiental.

O aditivo SOxMASTER-2 da Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. e da Ketjen possui características exclusivas, sendo o único aditivo de redução de SOx que catalisa a oxidação do SO2 sem usar terras raras entre seus elementos proprietários. O aditivo tem alta capacidade de adsorção de SO2 e desativa-se a uma taxa significativamente mais baixa que outros aditivos de redução disponíveis no mercado, apresentando uma plataforma de redução de SOx extremamente estável.

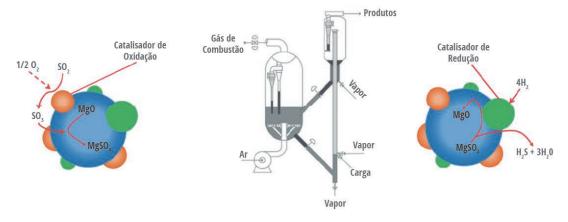
O resultado líquido é que o SOxMASTER-2 atua como um aditivo tradicional em operações de combustão total e tem desempenho superior em regime de combustão parcial.

# Captura e liberação do enxofre durante o uso do aditivo

Os aditivos para redução de SOx são projetados para capturar e remover os compostos de enxofre oxidados formados no regenerador e liberá-los no riser. Ao ser liberado, o enxofre sai da unidade de FCC como sulfeto de hidrogênio, junto com os produtos craqueados no efluente do reator. O sulfeto de hidrogênio é facilmente processado na planta de gás à jusante da UFCC.

Extensos estudos nos anos 70 focaram na adsorção de SOx por vários óxidos metálicos e concluíram que os catalisadores à base de MgO,  $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$  (espinélio),  $La_2O_3$  e  $CeO_2$  eram os mais adequados para as operações de FCC. A introdução de hidrotalcita ( $Mg_6Al_2OH_{16}$ ), que é uma argila laminar aniônica, aumentou a relação Mg/Al de 1:2 para 3:1, em comparação com outras tecnologias. A importância da razão Mg/Al torna-se aparente quando se considera o mecanismo de captura e subsequente liberação do enxofre por aditivos. A Figura 1 ilustra as reações catalisadas pelos aditivos de redução de SOx.

O magnésio atua como meio de captura pela formação de sulfato de magnésio no regenerador. O enxofre liberado do sulfato de magnésio no riser efetivamente regenera a partícula e torna-a disponível para capturar o enxofre mais uma vez na nova passada pela UFCC.



**Figura 1:** Reações de captura e liberação de enxofre que ocorrem durante o uso de aditivos da FCC SA - Ketjen

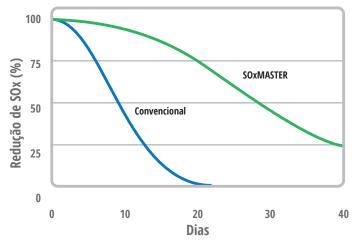
A Ketjen foi a pioneira e patenteou aditivos com tecnologia baseada em hidrotalcita, tendo entrado no mercado de aditivo de SOx nos anos 80. Estimase que hoje cerca de 70% do uso mundial de aditivos de SOx é baseado nesta tecnologia. A tecnologia patenteada com base em hidrotalcita é a opção preferida para reduzir emissões de SOx em UFCCs porque oferece as maiores quantidades de Mg disponíveis no mercado e, consequentemente, maior redução de emissões de SOx.

### A vantagem tecnológica do SOxMASTER-2

Além de ter a hidrotalcita como base, o SOxMASTER-2 tem características importantes que não se encontram nos produtos dos competidores. Os aditivos de SOx incluem um agente de oxidação e os produtores geralmente escolhem o cério (Ce) devido ao seu alto desempenho. Contrariando noções pré-concebidas, o SOxMASTER-2 catalisa a oxidação do SO2 sem usar terras raras entre seus elementos proprietários.

O aditivo tem alta capacidade de adsorção de SO2 e desativa-se a uma taxa significativamente mais baixa que outros aditivos de redução disponíveis no mercado (Figura 2). Sua plataforma de redução de SOx extremamente estável é um dos pontoschave do sucesso do aditivo. Isto significa que o SOxMASTER-2 é a melhor escolha para unidades com regeneradores operando a altas temperaturas ou com baixas taxas de troca de inventário de catalisador: situações em que os aditivos convencionais se mostram insuficientes para atingir a redução de SOx esperada.

O resultado líquido é que o SOxMASTER-2 atua como um aditivo tradicional em operações de combustão total e tem desempenho superior em regime de combustão parcial.



**Figura 2:** Decaimento da atividade após o uso indica a maior estabilidade do SOxMASTER-2 em comparação com aditivos convencionais.

### A ausência de Ce no SOxMASTER-2 o torna a melhor escolha para aplicações em combustão parcial

Os aditivos competidores contendo Ce quando empregados em combustão parcial provocam aumentos significativos no carbono do catalisador regenerado, mesmo quando usados em pequenas concentrações no inventário. A regra geral é que o aumento de cerca de 0,1% p/p de CRC resulta na redução de 1% p/p de conversão. A Figura 3 mostra como um aditivo competidor prejudicou os rendimentos de uma unidade de FCC aumentando o carbono no catalisador regenerado em quatro vezes, estando presente em uma quantidade menor que 3% do inventário.



Figura 3: Em combustão parcial, um aditivo competidor aumentou o CRC e prejudicou os rendimentos.

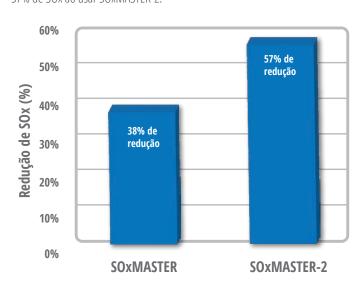
### SOxMASTER-2: melhorias transformadoras

O SOxMASTER original mostrou aos refinadores que um excelente controle de SOx poderia ser obtido tanto em aplicações em combustão parcial quanto total.

O SOXMASTER-2 eleva este padrão com melhorias transformadoras. O índice de atrito (AI) é aproximadamente 33% menor e a área específica (SA) é cerca de 23% maior. A combinação de melhor remoção de enxofre e propriedades físicas traduzse em um desempenho igual ou melhor com o uso de menores quantidades de aditivo pelo refinador. O SOXMASTER-2 é uma ferramenta econômica para ajudar os refinadores a atingirem seus objetivos de conformidade ambiental.

# Novo padrão de desempenho com SOxMASTER-2

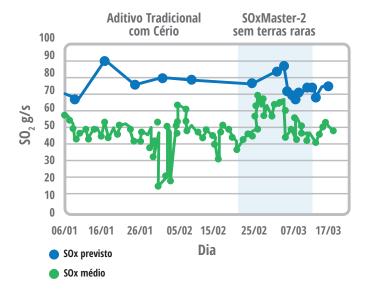
Os benefícios do SOxMASTER-2 foram provados comercialmente em aplicações de combustão parcial e total. A Figura 4 ilustra os benefícios do refinador ao passar do SOxMASTER original para SOxMASTER-2. Em regime de combustão parcial, este cliente observou uma redução de 38% no SOx com a tecnologia original. Em condições operacionais comparáveis, ele obteve uma redução de 57% de SOx ao usar SOxMASTER-2.



**Figura 4:** Em uma UFCC sob as mesmas condições operacionais em combustão parcial, o SOxMASTER-2 apresenta um novo padrão de desempenho.

# Caso de sucesso comercial comparando o SOxMASTER-2 com aditivo tradicional contendo Ce

A Figura 5 ilustra o desempenho em uma segunda refinaria operando em combustão total. Este refinador operava tradicionalmente com um aditivo contendo Ce. Seguindo a mudança para SOXMASTER-2, ele observou uma remoção de 94% do enxofre comparado ao aditivo em uso. Este segundo refinador está agora posicionado para utilizar a tecnologia da Ketjen livre de terras raras dependendo das condições de mercado.



**Figura 5:** Teste comercial em uma UFCC em combustão total, comparando lado a lado o SOxMASTER-2 com um aditivo tradicional contendo Ce.

#### **Benefícios do SOxMASTER-2**

O aditivo SOxMASTER-2 oferece as seguintes vantagens:

- Alto nível de redução de SOx tanto em aplicações em combustão parcial quanto total;
- Excelente controle de SOx tanto em aplicações em combustão parcial quanto total;
- Melhor escolha para aplicações em regime de combustão parcial, trazendo benefícios relacionados ao equilíbrio térmico e a conversão da unidade;
- Alta capacidade de adsorção de SO2 e taxa de desativação significativamente mais baixa;
- Maior remoção de enxofre e melhores propriedades físicas quando comparado ao SOxMASTER original.

O SOxMASTER-2™ é uma estratégia eficaz e econômica para redução de SOx tanto em unidades em combustão parcial quanto total.



Para maiores informações, entre em contato com a equipe de Serviços Técnicos da FCC S.A.

#### **SOBRE A EMPRESA**

A Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. é uma empresa de tecnologia de ponta, com sede no Rio de Janeiro, formada pela associação das empresas Petrobras S.A. e Ketjen. Única fabricante de catalisadores de craqueamento catalítico e aditivos para o refino de petróleo no mercado sul-americano, tem como clientes consumidores as refinarias do Sistema Petrobras, bem como refinarias de petróleo de países da América do Sul.