



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

USO DE ADITIVOS PARA O ABATIMENTO DE EMISSÕES DE SO_x DO FCC

William Gilbert¹, Rodolfo Roncolato¹

¹ Petrobras/CENPES, Cidade Universitária, Q.7, Rio de Janeiro,
gilbertw@petrobras.com.br

Resumo – O controle de emissões de SO₂ na atmosfera é fundamental para garantir a qualidade do ar. O esforço da sociedade na busca da minimização do impacto ambiental das indústrias de processo se traduz na imposição de limites cada vez mais restritivos pelos órgãos ambientais dos teores de gases tóxicos a serem liberados na atmosfera. A unidade de FCC é a maior fonte pontual de emissões de SO₂ de toda a indústria do petróleo e é merecedora de uma atenção especial na estratégia de redução de emissões. Existem várias soluções possíveis para se atacar o problema, cada uma com vantagens e desvantagens. Neste trabalho, será abordada a utilização de catalisadores/aditivos para redução de emissões, uma tecnologia introduzida na década de 80, que tem se mostrado uma opção interessante por não exigir maiores investimentos e conseguir reduções bastante expressivas no teor de SO₂ emitido pelo FCC. Várias questões devem ser avaliadas na decisão de usar este tipo de aditivo, por exemplo: (1) como escolher a melhor opção dentre os produtos disponíveis no mercado, (2) como calcular a dosagem ótima para garantir o nível de emissões acordado com o órgão ambiental e (3) até que ponto o uso de aditivos é competitivo em relação a outras opções de mais alto investimento. No trabalho são discutidos métodos de avaliação de aditivos, o que ajuda a responder a primeira questão, e um modelo matemático do desempenho do aditivo, para melhor avaliar as duas últimas questões.

Palavras-Chave: FCC, SO₂, aditivos, emissões atmosféricas.

Abstract – Controlling SO₂ emissions is mandatory to achieve acceptable air quality. As part of society's effort to reduce the impact of the process industry on the environment, regulating agencies are imposing progressively lower limits on the levels of toxic gases allowed to be released to the atmosphere. The FCC unit is the largest single source of SO₂ emissions in the whole of the petroleum industry, and is therefore worthy of special focus in the emission reduction strategy. There are many possible ways of facing the problem and each one has its advantages and disadvantages. In this work, the use of catalyst-additives will be described; a technology introduced in the eighties which has been shown to be an interesting option particularly in the case where capital expenditure must be avoided. A few questions must be considered in using this type of additive, for instance: (1) how to choose the best product available in the market, (2) how to calculate the optimum dose to meet the target SO₂ level agreed with the environmental agency and (3) what is the minimum SO₂ limit at which additives remain competitive when compared to other higher capital options. Methods for the evaluation of SO₂ additives and a mathematical model that describes additive performance will be discussed, helping to answer the above questions.

Keywords: SO₂, additives, atmospheric emissions.

1. Introdução

O SO₂ produzido na queima de combustíveis contendo enxofre é liberado na atmosfera produzindo sérios danos à saúde de populações de grandes centros urbanos quando a sua concentração passa de certos limites. Além do impacto direto sobre o ser humano, o SO₂ também é responsável por importantes agressões ao meio ambiente ao se combinar com a água na atmosfera produzindo a chuva ácida, problema crônico de ecossistemas vizinhos a grandes complexos industriais.

Em 2002 no Brasil, o Refino respondia por 90% das emissões de SO₂ da indústria de petróleo e o FCC por 26% das emissões do Refino, correspondendo a cerca de 0.5 kg de SO₂ por tonelada de carga processada (figura 1). Com a substituição progressiva da queima de óleo combustível por gás nos fornos e caldeiras e com melhoras nas UREs e no tratamento de gás ácido residual, a participação do FCC no percentual de emissões de SO₂ vai passar a mais de 60% das emissões da refinaria, ficando ainda mais evidente a sua importância na estratégia de redução de emissões (Stelling 2003). Um sintoma desta importância é a instalação de sistemas de monitoramento contínuo dos níveis de SO₂ na maioria das UFCCs da Petrobras a partir de 2003. Estes sistemas requerem um investimento considerável por parte da refinaria na aquisição e manutenção dos delicados analisadores de processo.

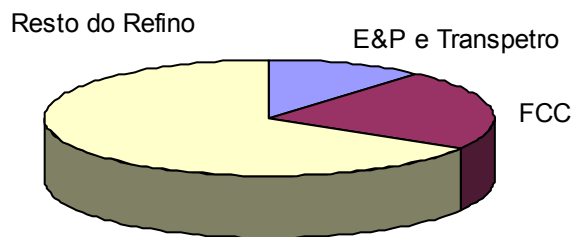
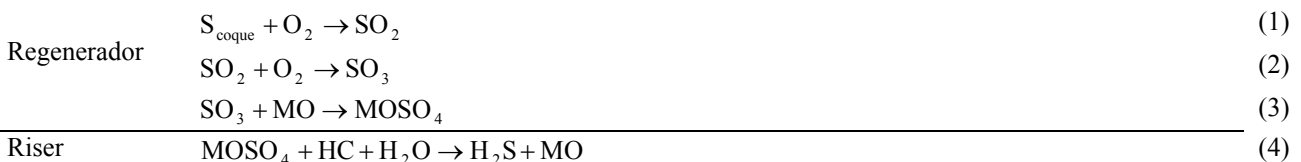


Figura 1 – Participação das emissões de FCC no total da Petrobras em 2002.

O enxofre da carga do FCC se distribui pelos produtos da seguinte forma: 45 a 55% vai para o gás ácido na forma de H₂S, 35 a 45% vai para os produtos líquidos e 5 a 10% vai para o coque, sendo queimado a SO₂ no regenerador do FCC (Bhattacharyya, 1988). As estratégias de redução de emissão de SO₂ são basicamente três: (1) reduzir o teor de enxofre da carga através do hidrotratamento, (2) remediar o problema lavando os gases da chaminé do FCC e (3) deslocar o balanço de enxofre do FCC através de aditivos, de forma que o enxofre que seria emitido pelo regenerador como SO₂ seja convertido em H₂S no gás seco que por sua vez é absorvido nas unidades de amina. O hidrotratamento da carga é de altíssimo investimento (US\$500-200 milhões) e de alto custo operacional, por conta do consumo de hidrogênio. Como benefícios desta primeira opção, além da redução das emissões de SO₂, se tem também a redução do teor de enxofre dos produtos e a melhora nos rendimentos de produtos nobres como gasolina e olefinas leves. A instalação de um lavador de gases também requer investimento (cerca de US\$20 milhões), tem um custo operacional razoável e gera um resíduo líquido que precisa ser descartado. A terceira opção, os aditivos, dispensa investimentos e representa um custo operacional aproximadamente igual ao de uma lavadora de gases, de 200-500US\$/d para uma unidade de 8 mil m³/d de capacidade.

2. Aditivos para redução das emissões de SO₂

Os aditivos atuam no balanço de enxofre do FCC conforme as Equações 1 a 4 abaixo. Inicialmente o enxofre do coque é queimado a SO₂ (na temperatura do regenerador a formação de SO₂ é favorecida termodinamicamente). Na presença do aditivo, o SO₂ é convertido a SO₃ e capturado por um óxido metálico, componente do aditivo, formando um sulfato que é transportado do regenerador para o reator onde é posteriormente convertido de volta a forma óxido, liberando o enxofre na forma de H₂S.



O aditivo deve ter diversas funcionalidades. Inicialmente deve ser capaz de catalisar a reação de oxidação do SO₂ a SO₃, importante na fase de captura, depois deve ter um ingrediente de características básicas, normalmente um óxido de magnésio, para reagir com o SO₃ ácido, sem formar um sulfato demasiadamente estável, o que facilita a reação seguinte de redução que também precisa ser catalisada.

Uma limitação dos aditivos para redução de SO₂ é o tempo de vida extremamente curto quando comparado ao do catalisador de FCC. A maioria dos aditivos comerciais tem uma capacidade de absorção inicial de SO₂ muito alta, e

são capazes de praticamente zerar o nível de SO_2 no gás de combustão em doses bem pequenas, da ordem de 1% do inventário de catalisador. Porém, num tempo bastante curto, que pode ser menor do que um dia, eles perdem a maior parte da capacidade de absorção. O comportamento dinâmico do aditivo torna mais complexa a sua avaliação sendo interessante utilizar um modelo matemático na comparação entre produtos comerciais e no cálculo da dosagem ótima. Em avaliações comerciais, é importante também desenvolver um modelo empírico para o nível de SO_2 na ausência de aditivo, descontando o impacto das variações da qualidade da carga e das variáveis operacionais sobre o nível de SO_2 durante um teste de mais longa duração. O bom funcionamento de um sistema de análise em linha de SO_2 no gás de combustão é fundamental em todas as etapas da avaliação comercial de um aditivo. Normalmente o teor de SO_2 emitido na ausência de um aditivo é uma função do teor de enxofre na carga e do rendimento de coque da unidade. A composição da carga, que pode conter fontes distintas de compostos sulfurados, também deve ser um fator a ser levado em conta em unidades de FCC onde a carga é variável.

3. Avaliação em laboratório de aditivos para redução de SO_2

A melhor opção para avaliação de aditivos de SO_2 em laboratório é uma unidade piloto contínua e circulante (Gilbert 2002). Esta unidade deve ser capaz de reproduzir todo o ciclo de funcionamento do aditivo, incluindo o coqueamento do catalisador no reator e a queima do coque, geração e captura do SO_2 no regenerador. O ciclo deve ser repetido várias vezes para monitorar a perda de atividade do aditivo ao longo do tempo. A figura 2 mostra o comportamento dinâmico da concentração de SO_2 no gás de combustão de uma unidade piloto circulante durante os testes de cinco aditivos, todos na mesma dosagem, porém com cargas diferentes. O nível inicial de SO_2 ou *linha base* é função da carga usada (teor de enxofre principalmente), e do rendimento de coque; a *absorção inicial* é a redução no nível de SO_2 no momento em que o aditivo é introduzido, e o *tempo de vida* o tempo que leva para o nível de SO_2 retornar ao valor inicial. A efetividade do aditivo é definida como sendo a massa de SO_2 que deixou de ser emitida dividida pela massa de aditivo. A massa de SO_2 absorvida é proporcional à área compreendida entre o prolongamento da *linha base* e a leitura da concentração de SO_2 após a injeção do aditivo. Na figura 2 é possível notar como aditivos de efetividade parecida diferem em características importantes, para alguns a *absorção inicial* é maior e *tempo de vida* mais curto (aditivo A), para outros a *absorção inicial* é menor e o *tempo de vida* é mais longo (aditivo E).

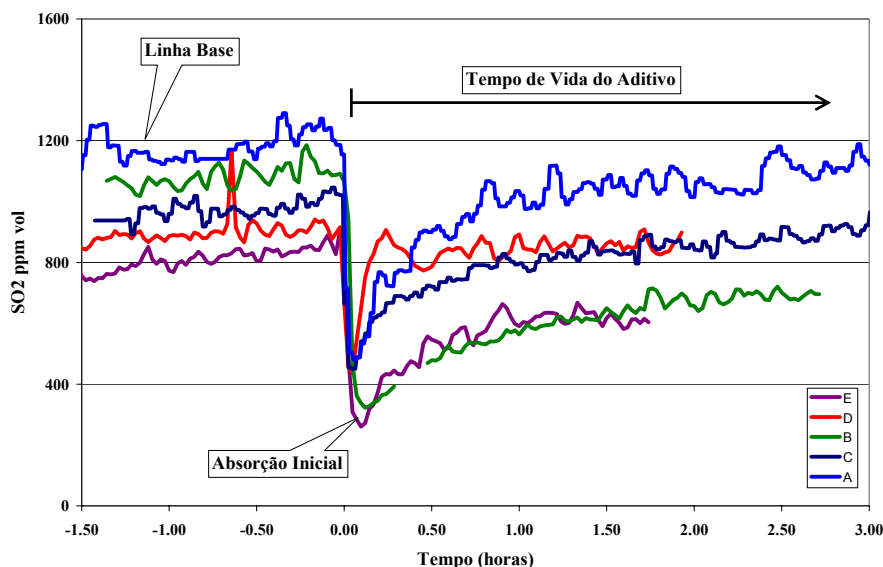


Figura 2 – Variação do teor de SO_2 no gás de combustão da unidade piloto em função do tempo durante testes de aditivos.

A avaliação dos aditivos pode ser feita também num reator batelada (Geritsen 1991), a um custo mais baixo do que na unidade piloto. No reator batelada o catalisador coqueado é queimado de forma controlada, e o teor de SO_2 no gás de combustão monitorado ao longo do tempo. Apesar da simplicidade do experimento, a interpretação dos resultados é mais complexa. Para medir a efetividade do aditivo, é feita uma queima de catalisador coqueado sem aditivo para gerar um caso base e a massa de SO_2 absorvida é calculada subtraindo as áreas dos gráficos de tendência com e sem aditivo. A rápida desativação da maioria dos aditivos de SO_2 faz com que resultados totalmente diferentes sejam obtidos, dependendo da forma como o teste em reator batelada é feito. A figura 3 mostra os perfis de SO_2 de três aditivos testados num reator batelada de desativação cíclica em duas condições. O aditivo F foi preparado apenas com a função de captura de SO_2 (sem a função Redox necessária para a oxidação do SO_2 e redução do sulfato), os aditivos B e G diferem na escolha do metal de transição usado para suprir a função Redox. No gráfico da esquerda o aditivo é misturado com catalisador previamente coqueado em outro reator (não é feito o envelhecimento da mistura), no gráfico

da direita o aditivo e o catalisador base foram inicialmente misturados e depois submetidos a 6 ciclos de coqueamento e queima no mesmo reator, sendo apresentados os teores de SO₂ no gás de combustão durante a queima do coque após o sexto ciclo. Observa-se uma dramática inversão na ordem de efetividade dos aditivos, com o aditivo G tendo de longe a melhor efetividade no gráfico da esquerda e um desempenho medíocre, igual ao aditivo F (sabidamente deficiente), no gráfico da direita. Quando a desativação prévia do aditivo de SO₂ não é feita, a absorção inicial é supervalorizada num teste batelada, levando a erros de avaliação. É importante ressaltar também que a desativação do aditivo de SO₂ é diferente da do catalisador de FCC, onde ocorre unicamente um processo hidrotérmico de sinterização dos componentes ativos. No caso do aditivo de SO₂ a maior parte da perda de atividade ocorre pela formação de sulfatos estáveis que rapidamente vão consumindo a sua capacidade absorvedora (Gilbert 2002), sendo necessária portanto uma exposição prévia do aditivo ao SO₂ antes da sua avaliação.

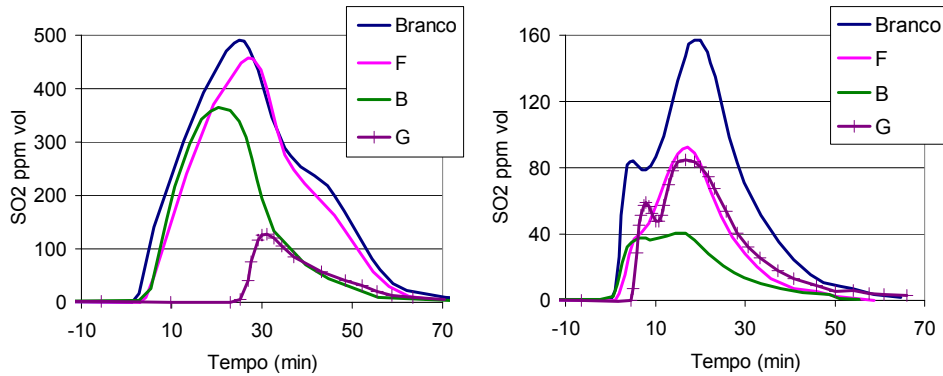


Figura 3 – Avaliação de aditivos para SO₂ em unidade CD (desativação cíclica). Esquerda: perfil de SO₂ sem envelhecimento prévio da mistura FCC/aditivo. Direita: perfil de SO₂ após 6 ciclos de coqueamento/regeneração da mistura FCC/aditivo.

4. Modelagem da desativação de aditivos de SO₂

O modelo de desativação dos aditivos SO₂ assume dois mecanismos de desativação. O primeiro e principal é a formação de sulfatos estáveis descrito pelas Equações 5 e 6 e o segundo um mecanismo de desativação hidrotérmica semelhante ao que ocorre com o catalisador de FCC, correspondendo ao termo exponencial da Equação 7. A Equação 7 final descreve a influência de todos os parâmetros relevantes dos resultados experimentais dos testes realizados tanto em unidade piloto (figura 4) quanto em unidade comercial (figura 5).

$$\frac{dA}{dt} = -k \cdot A^x \cdot \left(\frac{SO_2 BL}{m} \right) \quad (5)$$

$$A = \left[(a_o \cdot m)^{(x-1)} - k \cdot \frac{SO_2 BL}{m} \cdot t \right]^{\frac{1}{(x-1)}} \quad (6)$$

$$A = \left[(a_o \cdot m)^{(x-1)} - k \cdot \frac{SO_2 BL}{m} \cdot t \right]^{\frac{1}{(x-1)}} \cdot \exp(-S \cdot t) \quad (7)$$

Tabela 1 – Nomenclatura do modelo de desativação de aditivos SO₂

A = sítio de absorção de SO ₂	m = massa de aditivo
k = constante cinética	S = constante de desativação hidrotérmica
x = ordem de reação	a_o = absorção específica inicial
$SO_2 BL$ = linha base	

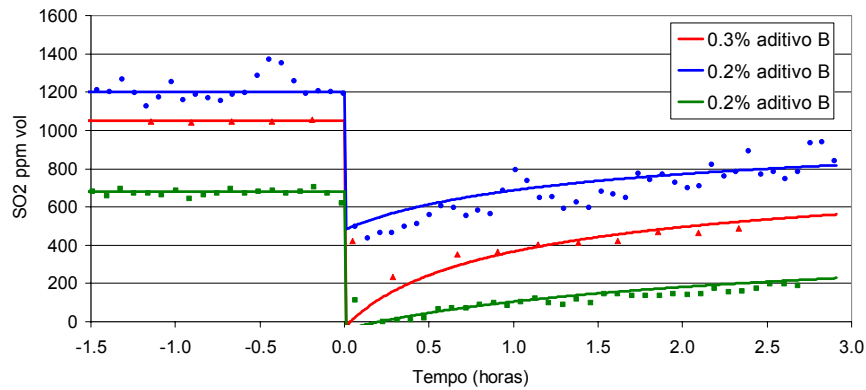


Figura 4 – Comparação dos resultados previstos pelo modelo (linha contínua) contra os resultados experimentais da unidade piloto (pontos) para diferentes dosagens do aditivo B e valores iniciais de SO_2 .

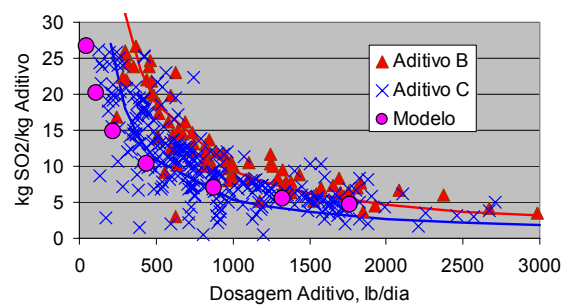


Figura 5 – Comparação das efetividades medidas experimentalmente na UFCC de Valero-Paulsboro (EUA) com os valores preditos pelo modelo para o aditivo B com o modelo sintonizado para a UFCC de Bahia Blanca (Argentina).

5. Avaliação comercial de um aditivo para SO_2

Para confirmar as informações dos testes obtidos dos testes de unidade piloto, programou-se um teste comercial do aditivo B para a refinaria de Bahia Blanca na Argentina, uma UFCC de 1500m³/d, 35 T de inventário de catalisador, operando com uma carga com 0.6% de enxofre e 350ppm de *linha base* de SO_2 . A unidade de Bahia Blanca é particularmente interessante para testes de aditivos por ter um inventário pequeno e por dispor de um sistema de análise em linha de SO_2 no gás da chaminé funcionando desde 2000. Inicialmente obteve-se um modelo empírico para explicar o teor de SO_2 em função das variáveis operacionais da unidade na ausência de aditivo (figura 6). O teste foi realizado adicionando-se quatro vezes a dosagem normal de aditivo nos primeiros dois dias, para impregnar o inventário. Do terceiro dia em diante foi mantida a dosagem de manutenção normal até o sexto dia. Para ajustar o modelo à tendência de SO_2 da unidade foi necessário apenas modificar o parâmetro de desativação hidrotérmica obtido do teste do mesmo aditivo em unidade piloto (figura 7). É interessante notar que o comportamento dinâmico do aditivo leva a resultados de efetividade diferentes quando o cálculo é feito a partir de uma única dosagem mais alta na fase de impregnação (efetividade = 1 kg SO_2 /kg de aditivo) em relação a dosagens menores na fase de manutenção da atividade (efetividade = 10 kg SO_2 /kg de aditivo).

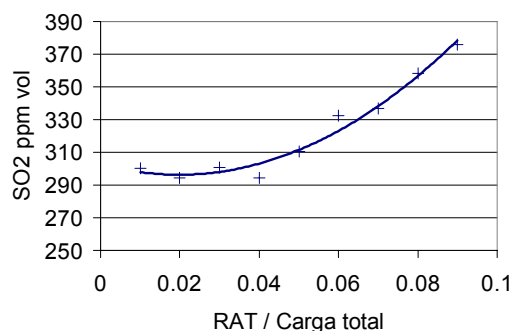
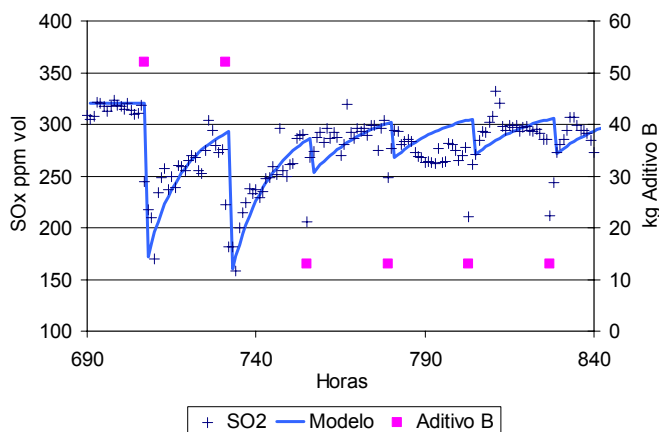


Figura 7 – Modelo empírico para o teor de SO_2 no gás de combustão da UFCC de Bahia Blanca sem aditivos.



Sintonia do Modelo para o teste comercial do Aditivo B:

$$\begin{aligned} x &= 3.5 \\ SO_2BL &= 320 \text{ ppm vol} \\ m &= 52/35000 \text{ kg/kg} \\ k &= 1.87e-12 \\ a_o &= 1e5 \\ S &= 0.05 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

Figura 8 – Resultados do teste comercial do aditivo B na UFCC de Bahia Blanca.

6. Conclusões e Recomendações

A Petrobras está conseguindo reduções importantes nas emissões de SO_2 das refinarias substituindo a queima de óleo combustível por gás nos fornos e caldeiras e com melhoras nas UREs e sistemas de recuperação de gás ácido. A próxima etapa deste processo será a unidade de FCC e nesse momento o uso de aditivos para redução de SO_2 será fundamental.

Como parte dos preparativos para o uso mais generalizado de aditivos nas UFCCs da Petrobras foi conduzida uma série de testes em unidades de laboratório e em unidade industrial que colocam a empresa numa posição bastante segura tanto para selecionar aditivos de fornecedores internacionais quanto para prestar apoio ao desenvolvimento e produção de aditivos competitivos no Brasil através da FCC S.A.

A comparação dos resultados dos testes em unidade piloto com o teste comercial na UFCC de Bahia Blanca e o uso do modelo para transposição dos resultados validou a piloto como uma ferramenta de avaliação de aditivos. Em paralelo prossegue o trabalho de desenvolvimento de um teste mais simples em unidade batelada que possa ser usado com um maior número de amostras, importante no trabalho de desenvolvimento de novos aditivos.

7. Referências

- BHATTACHARYYA, A., Catalytic SO_2 abatement: the role of magnesium aluminate spinel in the removal of SO_2 from fluid catalytic cracking (FCC) flue gas. Ind. Eng. Chem., Res., v. 27, p. 1356-1360, 1988.
- GERITSEN, L., WIJNGAARDS, H., VERWOERT, J., O'CONNOR, P., Cyclic deactivation: a novel technique to simulate the deactivation of FCC catalyst in commercial units., Cat.Today, v.11, p. 61, 1991.
- GILBERT, W., RONCOLATTO, R. Deactivation of FCC SO_2 additives in pilot riser evaluations, 223rd ACS, Orlando, Abril 2002.
- STELLING, G. R. Emissões atmosféricas de FCC, impactos, regulamentação e tendências., 5º Simpósio de Craqueamento Catalítico, FCC S.A., São Paulo, Agosto 2003.