FCCSA

Momento Técnico

ARTIGO

V-KETCH™ – Tecnologia para Captura de Vanádio em Unidades de FCC

V-KETCH™



NOVEMBRO
2026

V-KETCH™ – Tecnologia para Captura de Vanádio em Unidades de FCC



Tiago Coelho
Consultor de Estrategia e Inteligencia de Mercado
FCCSA

1. Introdução

Contaminantes metálicos como níquel (Ni), vanádio (V) e ferro (Fe) estão presentes em diferentes concentrações nos petróleos brutos. A deposição desses metais sobre o catalisador de FCC é inevitável durante o craqueamento catalítico e se intensifica no processamento de correntes residuais (gasóleo de vácuo residual, resíduo atmosférico). O mecanismo de desativação e o impacto operacional de cada contaminante são distintos entre si.

O vanádio destaca-se como o contaminante de maior impacto sobre a atividade catalítica em operações com cargas residuais. Diferentemente do ferro e do níquel, que se depositam predominantemente na superfície externa das partículas do catalisador, o vanádio possui alta mobilidade no ambiente oxidante do regenerador e interage diretamente com a zeólita Y, o componente catalítico responsável pela maior parcela da atividade de craqueamento. O resultado é a destruição progressiva e irreversível da estrutura zeolítica, com redução de área específica, cristalinidade e densidade de sítios ácidos de Brønsted [1, 2].

A base de dados da FCCSA e da Ketjen evidencia crescimento consistente do teor relativo de vanádio nos catalisadores de equilíbrio (Ecat) acompanhados nos últimos cinco anos, reflexo da tendência das refinarias de processar correntes progressivamente mais pesadas e contaminadas. O entendimento do mecanismo de ação do vanádio e o desenvolvimento de soluções catalíticas eficazes para seu controle constituem requisitos técnicos fundamentais para a operação rentável de unidades de FCC que lidam com cargas residuais desafiadoras.

NOVEMBRO
2026

2. Distribuição do vanádio na partícula do catalisador

Análises de tomografia por microfluorescência de raios X em Ecats com alta concentração de contaminantes metálicos revelam que cálcio e ferro se concentram predominantemente na superfície externa das partículas catalíticas [3]. Esses elementos se depositam na região periférica e, juntos, comprometem o acesso à estrutura interna da partícula e as propriedades de fluidização do catalisador.

O vanádio apresenta comportamento fundamentalmente distinto. No regenerador, em condições oxidantes e temperaturas entre 690-750 °C, o vanádio é oxidado ao estado pentavalente (V^{5+}), formando pentóxido de vanádio (V_2O_5). Esse composto possui ponto de fusão de 690 °C, valor comumente inferior às temperaturas operacionais do regenerador de FCC, o que lhe confere mobilidade elevada no estado fundido. Como resultado, o vanádio penetra o interior da partícula catalítica e alcança a zeólita Y, conforme demonstrado por diferentes análises na literatura (EDS e tomografia de fluorescência de raios X) em seções transversais de partículas de Ecat [3].

Essa mobilidade intrínseca, ausente nos demais contaminantes metálicos, é o fator determinante do caráter destrutivo diferenciado do vanádio sobre a atividade catalítica da unidade.

3. Como o vanádio acelera a degradação da zeólita

Durante a operação de uma unidade de FCC, a zeólita Y sofre um envelhecimento natural devido às condições severas de temperatura e vapor presentes no regenerador. Entretanto, quando há deposição de vanádio no catalisador, esse processo de degradação é significativamente acelerado.

Embora espécies ácidas de vanádio possam interagir com a estrutura da zeólita e contribuir para sua destruição (via remoção de alumínio da rede), as evidências experimentais mostram que o principal mecanismo de desativação em catalisadores comerciais de FCC está relacionado à interação entre vanádio e sódio [4,5].

O principal efeito do vanádio sobre a zeólita não ocorre por ataque direto à estrutura cristalina, mas pela mobilização de parte do sódio presente no catalisador, favorecendo a formação de hidróxido de sódio (NaOH). O NaOH é uma espécie altamente alcalina que ataca as ligações Si–O da estrutura da zeólita, promovendo perda de cristalinidade, redução da área específica e diminuição da atividade catalítica da zeólita [4].

Essa interação explica por que refinarias que processam cargas com maior contaminação por sódio costumam apresentar uma desativação mais intensa do catalisador, mesmo operando com teores semelhantes de vanádio no Ecat. O sódio pode ser introduzido na unidade em decorrência de dessalgação ineficiente, contaminação de correntes ou processamento de petróleos com elevado teor de sais.

4. Efeito adicional: atividade de desidrogenação

Além da destruição da zeólita, o vanádio em seu estado oxidado (+5) atua como catalisador de reações de desidrogenação, levando ao aumento do rendimento de hidrogênio e do delta coque no *riser*. Esses efeitos podem introduzir restrições operacionais relacionadas à capacidade do sistema de gás úmido, elevar a temperatura do regenerador e reduzir a produção de produtos líquidos de maior valor comercial [6].

A atividade de desidrogenação do vanádio aumenta com o grau de oxidação: V^{5+} é mais ativo que V^{4+}. Em consequência, esse efeito é mais pronunciado em unidades operando em modo de combustão completa (full burn), nas quais o inventário de catalisador circula em condições mais oxidantes e o vanádio se encontra predominantemente no estado pentavalente.

A combinação dos dois mecanismos, aceleração da destruição de zeólita e desidrogenação, fundamenta o monitoramento ativo do vanádio e sódio como prioridade técnica em refinarias que processam cargas residuais com elevado teor metálico.

5. Diagnóstico e monitoramento do impacto do vanádio no Ecat

O acompanhamento sistemático do impacto do vanádio sobre o catalisador requer análise de quatro dimensões complementares do Ecat:

- **Teor de metais:**

A análise por fluorescência de raios X (FRX) permite determinar com precisão os teores de vanádio e sódio presentes no ECAT. O monitoramento contínuo desses elementos fornece informações sobre o acúmulo de contaminantes no inventário catalítico e serve como base para correlacionar o nível de metais com a perda de desempenho do catalisador ao longo do tempo.

- **Integridade estrutural da zeólita:**

A difração de raios X (DRX) quantifica a cristalinidade relativa do catalisador em relação ao catalisador fresco. Reduções progressivas no índice de cristalinidade indicam destruição da rede zeolítica. O acompanhamento da retenção de cristalinidade em função do acúmulo de vanádio no Ecat permite diagnóstico precoce da desativação e estimativa da taxa de degradação do inventário.

- **Integridade do sistema de poros:**

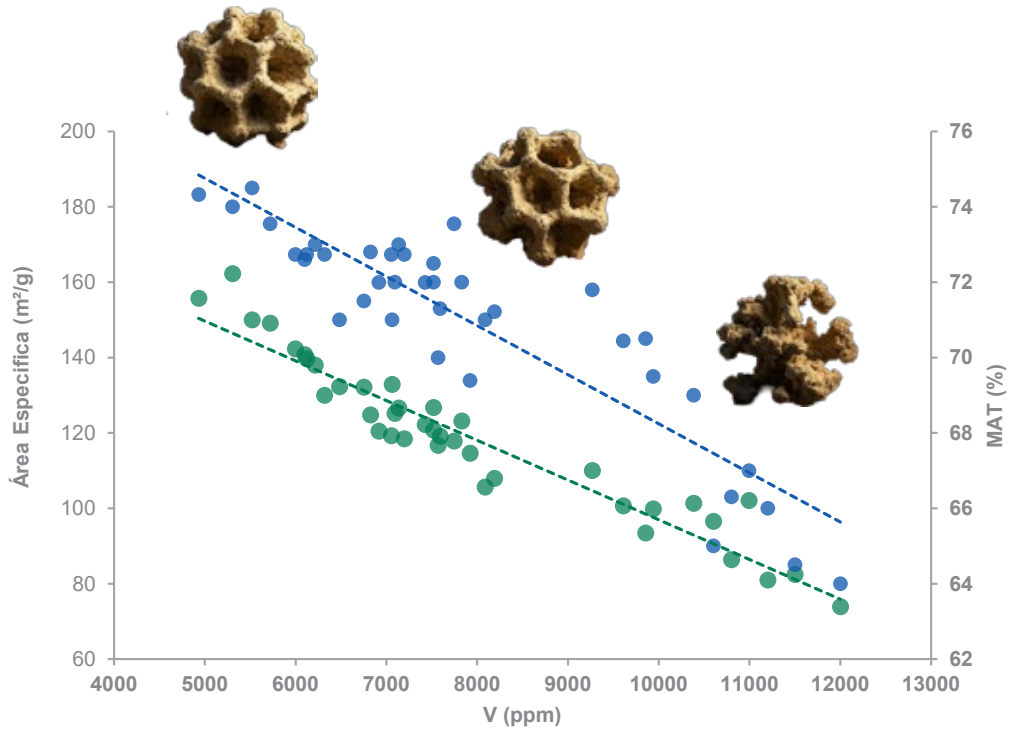
A análise de fisissorção de N_2 permite determinar a área específica total e, por meio de tratamento analítico, a área de zeólita (ZSA). A diminuição na área específica é um dos indicadores mais sensíveis da desativação por vanádio, em particular da perda de microporosidade zeolítica. A correlação entre o aumento do teor de V no Ecat e a redução de ZSA constitui ferramenta de diagnóstico de alto valor operacional.

- **Atividade e seletividade catalítica:**

Experimentos que analisam a performance do catalisador (MAT, ACE ou FST) também podem ser utilizados como ferramenta complementar no monitoramento do impacto do V na unidade. Essas análises traduzem as alterações estruturais do Ecat em impacto direto sobre os rendimentos de produtos. O acompanhamento periódico da atividade catalítica em função do teor de vanádio no Ecat, integrado às análises de DRX e Fisissorção de N2, possibilita a identificação antecipada de tendências de desativação antes que se tornem perceptíveis e/ou significativos nos rendimentos da unidade comercial.

Os dados da FCCSA indicam que, em catalisadores sem mecanismos específicos de proteção contra vanádio, a área específica diminui de aproximadamente 200 m²/g para valores inferiores a 80 m²/g à medida que a concentração de V no Ecat aumenta de 4.000 para 12.000 ppm. Nesse mesmo intervalo, a atividade MAT apresenta comportamento semelhante, reduzindo-se de cerca de 74% para aproximadamente 63% (Figura 1). Essa perda de desempenho está associada ao colapso progressivo da estrutura zeolítica provocado pela interação do vanádio e sódio com a rede cristalina, fenômeno também esquematizado na Figura 1.

Figura 1. Efeito do aumento da concentração de vanádio sobre as propriedades físico-químicas de um catalisador de FCC sem mecanismo específico de passivação de vanádio.



Fonte: Banco de dados da FCCSA

Reduções dessa magnitude resultam em perda de conversão, elevação de fundos e diminuição de gasolina na unidade comercial, e são frequentemente confundidas com variações de qualidade de carga quando o monitoramento analítico do Ecat não é conduzido de forma criteriosa e sistemática.

6. Solução: V-KETCH™ - Trapa de vanádio

A estratégia catalítica para mitigar a desativação por vanádio consiste em incorporar ao catalisador componentes capazes de reagir com o V, imobilizando-o antes que ocorra a formação de ácido vanádico e a sequência de reação com o sódio.

6.1. Limitações das trapas convencionais à base de óxidos alcalino-terrosos

Há versões de trapas de vanádio disponíveis no mercado que utilizam óxidos de metais alcalino-terrosos, como CaO e MgO, como sítios reativos para a passivação do vanádio. No entanto, esses óxidos apresentam uma reação competitiva que limita sua eficácia operacional: os SOx presentes no regenerador de FCC reagem preferencialmente com os CaO ou MgO, sulfatando-os antes que possam reagir com o vanádio.

Cálculos termodinâmicos indicam que a ordem de preferência de sulfatação entre os óxidos comumente utilizados como trapas é a seguinte, do mais ao menos reativo com SOx: Ba>Ca>Mg>Óxido de terra rara. Portanto, os óxidos de terras raras são os mais tolerantes à presença de SOx nas condições do regenerador, preservando sua capacidade de reagir com o vanádio mesmo em unidades que processam cargas com alto teor de enxofre.

6.2. Mecanismo de passivação por óxidos de terras raras

A tecnologia V-KETCH™ desenvolvida pela Ketjen em parceria com a FCCSA, consiste em uma trapa de vanádio que incorpora óxidos de terras raras (TR2O3) à matriz do catalisador. A reação de passivação pode ser descrita por:

$$V_2O_5 + TR_2O_3 \leftrightarrows 2TRVO_4$$

Os vanadatos de terras raras ($TRVO_4$) formados são compostos termodinamicamente estáveis nas condições do regenerador. A imobilização do vanádio na fase matricial reduz drasticamente sua mobilidade em direção à zeólita.

O posicionamento das terras raras na matriz do catalisador, e não exclusivamente associado à zeólita, é fundamental para a efetividade do mecanismo de proteção. Ao serem incorporados na matriz, os óxidos de TR ficam disponíveis para reagir com o vanádio logo após sua entrada na partícula, na região periférica, antes que o V atinja a zeólita.

A trapa de vanádio exerce ainda efeito sobre a atividade de desidrogenação: ao imobilizar o vanádio na forma de vanadato de terra rara, a tecnologia V-KETCH™ reduz a concentração de V ativo disponível para reações de desidrogenação no *riser*, contribuindo para menores rendimentos de hidrogênio e menor formação de coque.

7. Evidências da eficiência da trapa de vanádio V-KETCH™

7.1. Preservação estrutural: área de zeólita e cristalinidade

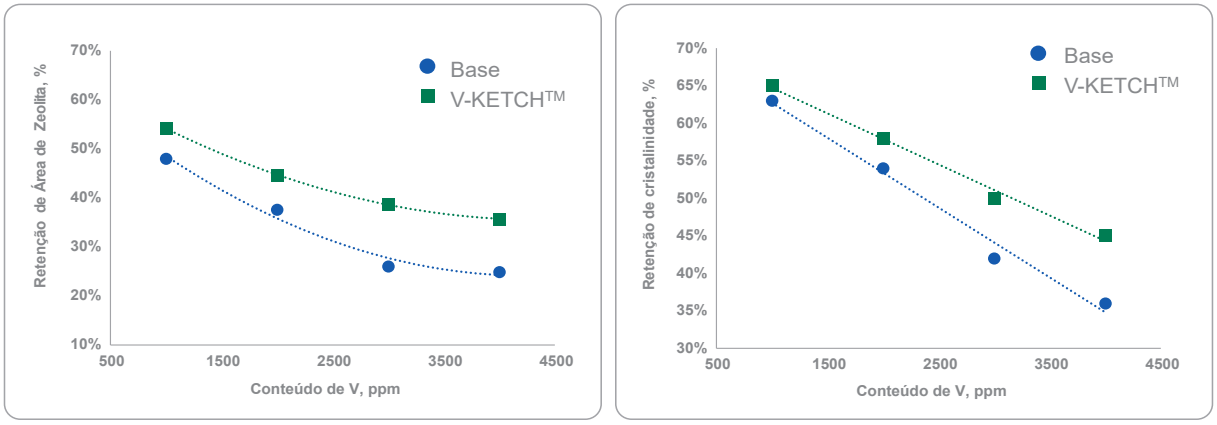
A avaliação comparativa entre catalisadores com e sem trapa de vanádio (Figura 2), submetidos a níveis crescentes de contaminação em laboratório, demonstra preservação estrutural consistentemente superior para os sistemas com V-Trap.

Na faixa de 1000ppm a 4.000ppm de V, o catalisador base retém 48 a 28% da área original de zeólita, enquanto o catalisador com V-Trap mantém 54 a 38% nas mesmas condições, respectivamente. A diferença entre o catalisador base e com trapa é maior para níveis mais elevado de V, justamente quando a ação do vanádio é mais deletéria para o catalisador e é possível verificar a atuação da trapa na proteção da zeólita.

A retenção de cristalinidade segue tendência análoga (Figura 2): na mesma faixa de contaminação, o catalisador base apresenta 63 a 36% de cristalinidade relativa ao catalisador virgem, contra 65 a 45% para o sistema com V-Trap.

A preservação diferencial de área e cristalinidade corresponde à manutenção de uma densidade maior de sítios ácidos ativos no inventário de Ecat, com reflexo direto na atividade de craqueamento e nos rendimentos da unidade. Em termos práticos, um catalisador apresenta uma retenção de área de zeólita maior sob alta contaminação metálica evita que a refinaria tenha que praticar aumentos elevados de reposição para ajuste de qualidade de inventários durante o processamento de cargas mais contaminadas, sem impactos significativos no custo operacional de unidade.

Figura 2. Evidências da eficiência da trapa de V: preservação da estrutura e sistema de poros da zeólita em diferentes níveis de V no catalisador.



Fonte: Banco de dados da FCCSA

7.2. Atividade e seletividade: ensaios em ACE em condição de isocoque

As avaliações comparativas (Tabela 1) mostraram que o V-KETCH™ preserva de forma mais eficiente a atividade catalítica durante a desativação, resultando em maiores níveis de conversão e rendimento de gasolina, bem como em menor produção de fundos quando comparado ao catalisador base. Esse comportamento está diretamente relacionado à maior preservação da estrutura cristalina da zeólita, como discutido na Figura 2.

Os resultados estão consolidados na Tabela 1.

Parâmetro	V-KETCH™ (1)	V-KETCH™ (2)
Conversão (%m/m)	+3,6	+7,0
Gás Seco (%m/m)	−0,08	−0,03
Propeno (%m/m)	+0,28	+0,30
Olefinas C_4 (%m/m)	+0,4	+0,3
Gasolina (%m/m)	+2,5	+2,9
LCO (%m/m)	+0,5	+0,7
Fundos (%m/m)	−4,1	−5,2
GLP (%m/m)	+0,7	+1,4

Tabela 1: Avaliação comparativa de desempenho entre o catalisador base e as formulações V-KETCH™ (1) e V-KETCH™ (2). Os resultados foram obtidos sob as mesmas condições experimentais.

Para o mesmo nível de geração de coque, os catalisadores com trapa de vanádio apresentam conversão significativamente superior (+3,6 a +7,0 p.p.), com incremento de gasolina (+2,5 a +2,9 p.p.) e redução expressiva de fundos (−4,1 a −5,2 p.p.). O rendimento de gás seco permanece praticamente inalterado, indicando que o ganho de conversão é atribuível ao craqueamento de moléculas pesadas de fundos e não a intensificação de reações de desidrogenação ou de craqueamento térmico.

Considerações Finais

O vanádio representa um dos principais desafios para os catalisadores de FCC. Sua capacidade de migrar para o interior da partícula e promover reações que destruam a integridade da zeólita resulta em perda de performance para o refinador.

A trapa de vanádio V-KETCH™, baseada em óxidos de terras raras incorporados à matriz do catalisador, atua diretamente sobre esse mecanismo de desativação. Sua superior tolerância termodinâmica a SOx, em relação às trapas convencionais à base de óxidos alcalino-terrosos, é uma vantagem técnica relevante para refinarias que processam cargas com alto teor de enxofre. Os resultados laboratoriais apresentados demonstram ganhos consistentes de atividade, conversão e rendimento de produtos de maior valor agregado.

As recomendações práticas para o refinador que opera com níveis crescentes de vanádio no Ecat são:

- Implementar monitoramento sistemático: cristalinidade (DRX), área específica de zeólita (Fisissorção de N2) e atividade catalítica (MAT/ACE), em função do teor de V no Ecat (FRX), com frequência suficiente para identificar tendências de desativação antes que se manifestem de forma significativa nos rendimentos da unidade comercial;
- Avaliar o teor de sódio disponível no Ecat (FRX). Em unidades com sódio mal controlado, a desativação por vanádio será proporcionalmente mais intensa do que o teor de V no Ecat indicaria isoladamente;
- Adotar catalisadores com trapa de vanádio (V-KETCH™) como medida preventiva em operações com cargas muito contaminadas com V, antes que o acúmulo no Ecat atinja patamares críticos de desativação, evitando que a resposta operacional fique limitada ao aumento da reposição de catalisador.

A equipe de Serviços Técnicos da FCCSA está à disposição para apoiar a análise do perfil de desativação do Ecat e para identificar a tecnologia catalítica mais adequada às condições operacionais de cada unidade.

Referencias:

1. Vogt, E. T. C.; Weckhuysen, B. M. Fluid Catalytic Cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 7342-7370.
2. Sadeghbeigi, R. Fluid Catalytic Cracking Handbook: An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units. 4th ed. Elsevier, 2012.
3. Meirer, F.; Morris, D. T.; Kalirai, S.; Liu, Y.; Andrews, J. C.; Weckhuysen, B. M. Mapping metals incorporation of a whole single catalyst particle using element specific X-ray nanotomography. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137, 102-105.
4. Xu, M.; Liu, X.; Madon, R. J. Pathways for Y Zeolite Destruction: The Role of Sodium and Vanadium. Journal of Catalysis, 2002, 207, 237-246.
5. Pine, L. A. Vanadium-catalyzed destruction of USY zeolites. Journal of Catalysis, 1990, 125, 514-524.
6. Souza, N. L. A.; Tkach, I.; Morgado Jr., E.; Krambrock, K. Vanadium poisoning of FCC catalysts: a quantitative analysis of impregnated and real equilibrium catalysts. Applied Catalysis A: General, 2018, 560, 206-214.

CONHEÇA NOSSO ESPECIALISTA



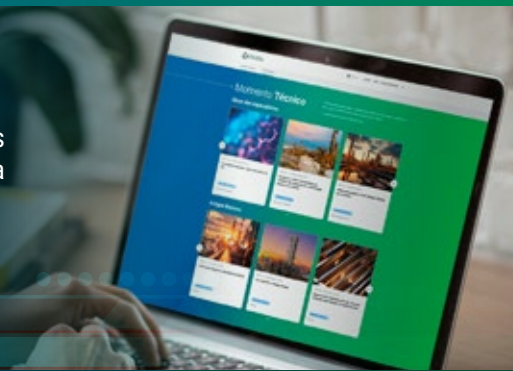
Tiago Coelho
Consultor de Estratégia e Inteligencia de Mercado

Químico Industrial, doutor em Catálise pela UFRJ, com mais de 13 anos de experiência em catálise e processos catalíticos. Atua como Consultor Técnico na FCCSA, liderando projetos de desenvolvimento de catalisadores para unidades de FCC, além de iniciativas de diversificação de portfólio. Possui experiência em diferentes laboratórios de catálise na Université de Strasbourg e University of Calgary. É autor de 12 artigos científicos e 2 capítulos de livros.

Conheça o nosso Momento Técnico

DDentro do Portal FCC Connect, Momento Técnico é a linha editorial que reúne dicas operacionais de nossos especialistas, estudos, resultados de testes em unidades da FCC, soluções catalíticas inovadoras e muito mais.

CLIQUE AQUI





Sobre a FCCSA

A FCCSA 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.

FCCSA

www.fccsa.com.br

Para mais informações, entre em contato com a equipe de Serviços Técnicos da FCCSA.

Rua Nelson da Silva, 663 - Distrito Industrial de Santa Cruz
CEP: 23565-160 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil