

Momento Técnico

ARTIGO



FÁBRICA CARIOCA
DE CATALISADORES

CLORO NA UFCC: O INIMIGO INVISÍVEL

Eliza Diamante

Consultora de Serviços Técnicos
FCC S.A.



FEVEREIRO
2026



1. A saga do sal

Começa discretamente. Um pequeno aumento de pressão na torre fracionadora, um pequeno aumento de enxofre e ponto final da nafta, nada que um ajuste não resolva. Aumenta a vazão de refluxo, reduz a pressão de sucção do compressor. Simples, rápido, corrigido tão facilmente que ninguém percebe as mudanças.

O tempo passa e de ajuste em ajuste a equipe percebe que algo não vai bem. O compressor está rodando no máximo para a mesma carga, você olha o histórico da composição do gás combustível, a concentração de hidrogênio está um pouco mais alta do que era semanas atrás, pode ser isso. No catalisador a concentração de metais está igual, então talvez seja o pentóxido de antimônio que não está funcionando bem, talvez seja ajuste do conversor, a equipe faz ajustes e contorna o problema.

Enquanto isso a fracionadora está pressurizada, a temperatura de topo bem mais baixa que o normal para controlar o ponto final de ebulição, a válvula de refluxo na abertura máxima e mesmo assim a nafta não melhora, o enxofre está alto, a unidade de tratamento estressada para lidar com uma nafta ruim.

Para piorar o cenário aparece um furo em um dos condensadores de topo. Tira o trocador de operação, lava para poder inspecionar. O equipamento está completamente limpo, mas as marcas de corrosão estão lá, as paredes finas, mais um feixe para trocar na parada programada de manutenção. Os tubos furados são tamponados, o trocador de calor volta a operar.

Segue o dia a dia, o engenheiro já desconfia de obstruções nos trocadores, de pratos sujos na torre, pode ser o famoso sal. Não podemos tentar lavar a torre agora, a manobra traz riscos, além disso a refinaria precisa da unidade operando em carga máxima.

Uma parada não programada da unidade e tudo some, afinal a grande maioria dos sais de amônia são solúveis em água. A fracionadora volta bem, pressão baixa, fracionamento bom. O compressor opera aliviado. O que quer que estivesse causando esse problema acabou, temos outras prioridades, a operação segue como se nada tivesse acontecido.

De ajuste em ajuste o ciclo se repete. Problemas de fracionamento, sobrecarga do compressor, corrosão severa. Essa é a rotina de refinarias que convivem com um problema muito comum nas unidades de FCC, a formação de depósitos de sal no sistema de topo da unidade.

Para conter essa deposição algumas refinarias optam por fazer lavagens periódicas do topo da fracionadora principal, enquanto outras utilizam produtos químicos dispersantes de sais. Essas ações contribuem para mitigar e reduzir a severidade das consequências associadas à formação de sais, porém não eliminam a causa raiz do problema uma vez que, na maioria dos casos, ela não está localizada na unidade de FCC.

2. O infiltrado

O sal mais comumente formado no topo das fracionadoras das unidades de FCC é o cloreto de amônio (NH_4Cl), que cristaliza diretamente da fase gasosa quando as pressões parciais de NH_3 e HCl ficam altas o suficiente. Em condições normais esse sal se cristaliza somente nos sistemas de condensadores do topo da fracionadora, que geralmente passam por lavagens rotineiras, mas a depender das concentrações de NH_3 e HCl essa cristalização pode ocorrer nos pratos de topo da fracionadora, prejudicando o contato líquido-vapor e o fracionamento da nafta leve, o que leva a aumento de enxofre e de ponto final de ebulição.

A amônia se forma naturalmente no *riser*. Parte do nitrogênio presente na carga se converte em amônia, fato que muitas vezes é esquecido pela refinaria, afinal de contas quem controla a concentração de amônia no gás combustível? Mas ela está lá, chegando a centenas de quilogramas por dia, saindo nas águas ácidas. Só lembramos dela quando amostramos essas águas ácidas, se amostramos. Concentrações que podem passar de 10.000 ppm que preocupam mais o engenheiro que cuida das torres retificadoras que vão tratar essas águas do que o engenheiro do FCC. A amônia vai estar lá sempre, em abundância, mas este não é o foco deste artigo.

O que determina mesmo se uma unidade de FCC vai sofrer com a formação de sal é a presença de maior ou menor concentração de cloro, porque isso determina a temperatura e pressão de sublimação do NH_4Cl no sistema de topo da fracionadora principal, uma vez que o cloro que chega ao *riser* forma HCl . Quanto maior a concentração de cloro, maior a temperatura em que essa deposição de sais se inicia, e esse cloro tem três fontes principais:

- ➔ Carga da unidade;
- ➔ Contaminação do vapor injetado na unidade;
- ➔ Catalisadores de FCC cuja rota de produção utilizam compostos clorados.

Além da formação de sal no sistema de topo da fracionadora principal, o cloro é capaz de reativar o níquel que já estava oxidado no catalisador, fazendo com que seu poder desidrogenante retorne e aumentando a concentração de H_2 no gás combustível.



A fonte principal de cloro para a unidade de FCC é a carga da unidade e a causa da presença de cloro em excesso geralmente é uma dessalgação ineficiente. Aumento de carga da unidade de destilação, temperatura inadequada do petróleo, alterações no elenco da refinaria, são vários os motivos para que a bateria de dessalgadoras não remova adequadamente o cloro. O desafio se torna maior com os novos petróleos disponíveis na América Latina, ricos em sais de cálcio e magnésio que são pouco solúveis em água, e que contêm cloretos orgânicos, que não são removidos no processo de dessalgação.

A unidade que mais sofre com as consequências de uma má dessalgação é a unidade de destilação, onde os sais de cálcio e magnésio podem hidrolisar liberando o cloro, que forma HCl e corrói os sistemas de topo das torres, e onde o cloreto orgânico pode também ser liberado. Por isso essas unidades costumam ter controle rígido dos mecanismos de corrosão, com injeções de produtos químicos para controlar a ação do cloro. Nessas unidades o cloro que sai das dessalgadoras é acompanhado, geralmente medido pela análise de sal como NaCl, mas e depois?

Em função da liberação de cloro nas torres da unidade de destilação, algumas correntes concentram mais cloretos, com destaque para o gasóleo leve de vácuo, que costuma ser carga para o FCC. O cloro também estará presente nas correntes de diesel pesado, resíduo atmosférico, gasóleo pesado de vácuo e resíduo de vácuo.

Nem toda unidade de FCC tem um controle rigoroso de qualidade de carga. O ideal é realizar ensaios rotineiros de carga frequentes, várias vezes por semana, e que esses ensaios incluam análises de sal ou de cloretos. Deixar de medir frequentemente o cloro na carga pode impedir a refinaria de tomar ações preventivas diante de um aumento de concentração, fazendo com que esse aumento seja percebido apenas quando os sintomas como obstrução de sistemas aparecem.

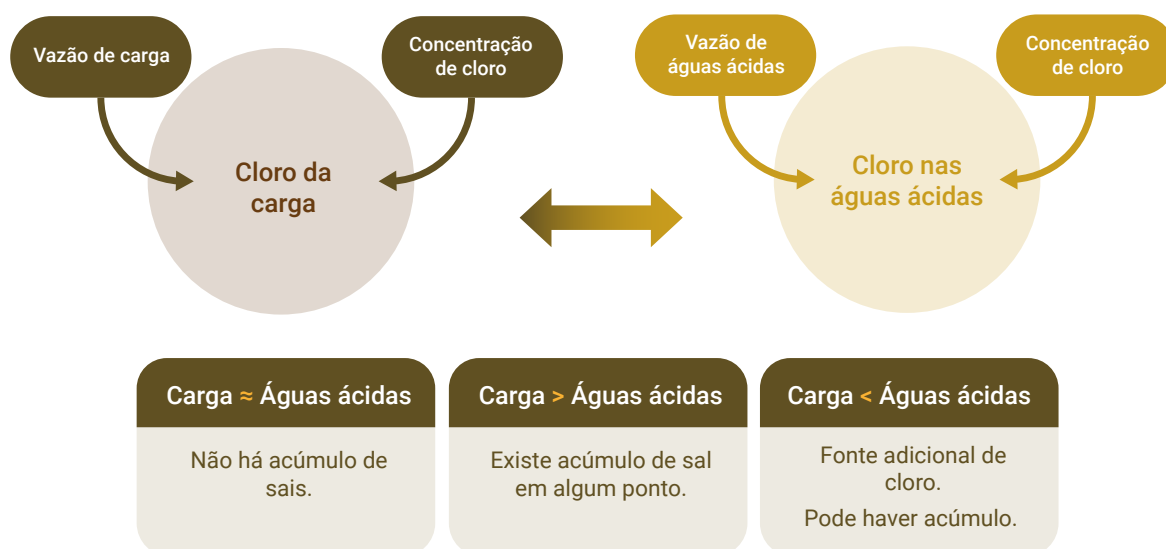
A presença de cloro no vapor injetado no *riser* e torres da unidade de FCC é menos comum, mas pode acontecer por má dessalinização da água desmineralizada ou por contaminação dessa água ou vapor. A identificação da presença desse contaminante é feita por análises do condensado. A má qualidade do vapor irá afetar também geradores de vapor e turbinas.

Por último, algumas tecnologias de catalisador de FCC contêm cloro em sua formulação e esse cloro é liberado no *riser*, mas não aparece nos ensaios de composição do catalisador. Mesmo com controle de cloretos na carga a unidade pode sofrer com depósitos de sal no topo sem conseguir identificar a origem dessa contaminação. Se você usa catalisadores da FCC S.A. não se preocupe, nosso catalisador é isento de cloro. Se você não é nosso cliente e desconfia que o catalisador pode ser uma fonte de cloretos, a equipe de serviços técnicos da FCC S.A. está à disposição.

3. GPS do cloro

Para descobrir a origem dos cloretos e para verificar se está ocorrendo acúmulo de sais no FCC é importante mapear o caminho desse contaminante através do balanço de cloretos.

Figura 1 - GPS do cloro



Fonte: Banco de dados da FCC S.A.

Medir o cloro na carga é o primeiro passo. É importante monitorar esse contaminante e limitar sua concentração na carga para evitar a ocorrência de depósitos de sal na unidade. Algumas refinarias medem diretamente o cloreto na carga, algumas refinarias utilizam o mesmo método de medição de sal como NaCl utilizado para o petróleo bruto, os métodos variam, o importante é medir quanto cloro entra com a carga.



O segundo passo é monitorar a concentração de cloro nas águas ácidas da unidade e a sua vazão. Além dos vapores injetados no conversor e na torre fracionadora, na unidade de FCC é comum existirem sistemas de lavagem dos condensadores de topo da fracionadora e dos gases no sistema do compressor de gás úmido, e os cloretos saíram da unidade solubilizados nessas correntes de águas ácidas. A refinaria tem duas opções: medir a concentração de cloro e a vazão de cada uma das correntes de água ácida ou realizar a medição da vazão e concentração da corrente combinada de água ácida que sai da unidade.

Com a massa de cloro que entra na unidade e a massa que sai pelas águas ácidas é possível avaliar o balanço de cloro:

- Cloro que entra $\approx$ Cloro que sai: o sistema está em equilíbrio, teoricamente sem problemas de deposição de sais;
- Cloro que entra $>$ Cloro que sai: o cloro deve estar se acumulando em forma de sal no topo da fracionadora principal ou nos condensadores de topo;
- Cloro que entra $<$ Cloro que sai: deve haver uma fonte adicional de cloro na carga, verificar eventual contaminação do vapor ou o uso de catalisadores com cloro.

O acompanhamento da ocorrência de depósitos significativos também passa pelo monitoramento da perda de carga no sistema de topo da fracionadora principal, que permite verificar se a lavagem dos condensadores de topo está sendo suficiente e se depósitos estão ocorrendo na fracionadora.

A maneira mais fácil de fazer isso é criar gráficos de acompanhamento dos últimos meses (sugerimos cerca de 6), um com a perda de carga entre a região do refluxo de nafta pesada e o topo da fracionadora principal (o sal costuma se depositar nos pratos de topo) e outro com a diferença de pressão entre o topo da fracionadora principal e a sucção do primeiro estágio do compressor de gás úmido. Dessa maneira fica fácil identificar no dia a dia mudanças que indiquem o início da deposição de sais, de modo a permitir ações de mitigação.

4. Prevenção

Para prevenir a deposição de sais nas torres fracionadoras do FCC é recomendado trabalhar com temperatura de topo 5°C mais alta que a temperatura de deposição do cloreto de amônio.

Para calcular essa temperatura, além da vazão de cloro que chega à unidade, é necessário calcular sua concentração molar no topo da fracionadora. Para isso é possível utilizar a estimativa de vazão molar feitas via simulador ou calcular as vazões molares utilizando cromatografias e correlações para calcular o peso molecular de cada corrente que deriva da corrente de topo da fracionadora principal:

- Gás combustível;
- GLP;
- Nafta leve;
- Refluxo de topo – lembrar que a destilação dessa corrente não é igual à da nafta leve;
- Vapores injetados no conversor e fracionadora principal.

Como exemplo de correlações para cálculo da massa molecular de correntes líquidas, temos o método de Riazi-Daubert:

$$M = 42.965[\exp(2.097 \times 10^{-4}T_b - 7.78712SG) + 2.08476 \times 10^{-3}T_b SG)]T_b^{1.26007}SG^{4.98308}$$

Nessa equação T_b é o ponto de ebulição médio em K e SG é a densidade relativa a 15,6°C.

Não esqueça de excluir correntes externas que cheguem à unidade depois da fracionadora principal. A partir da vazão molar da corrente do topo da fracionadora é possível calcular a concentração molar do cloro.

A temperatura de deposição do NH_4Cl no topo da fracionadora será calculada pela seguinte equação de equilíbrio:

$$\ln(P_{v_{NH_4Cl}}) = -9852.4/T + 16.1$$

Nessa equação $P_{v_{NH_4Cl}}$ é a pressão parcial de NH_4Cl na corrente, em kPa e T a temperatura de deposição de sal, em K.

Para calcular a $P_{v_{NH_4Cl}}$ assume-se que ela é igual à pressão parcial do cloro:

$$P_{v_{NH_4Cl}} = y_{HCl} * P_t$$

Onde y_{HCl} é a fração molar do HCl na corrente de topo da fracionadora principal e P_t é a pressão total da fracionadora, em kPa.

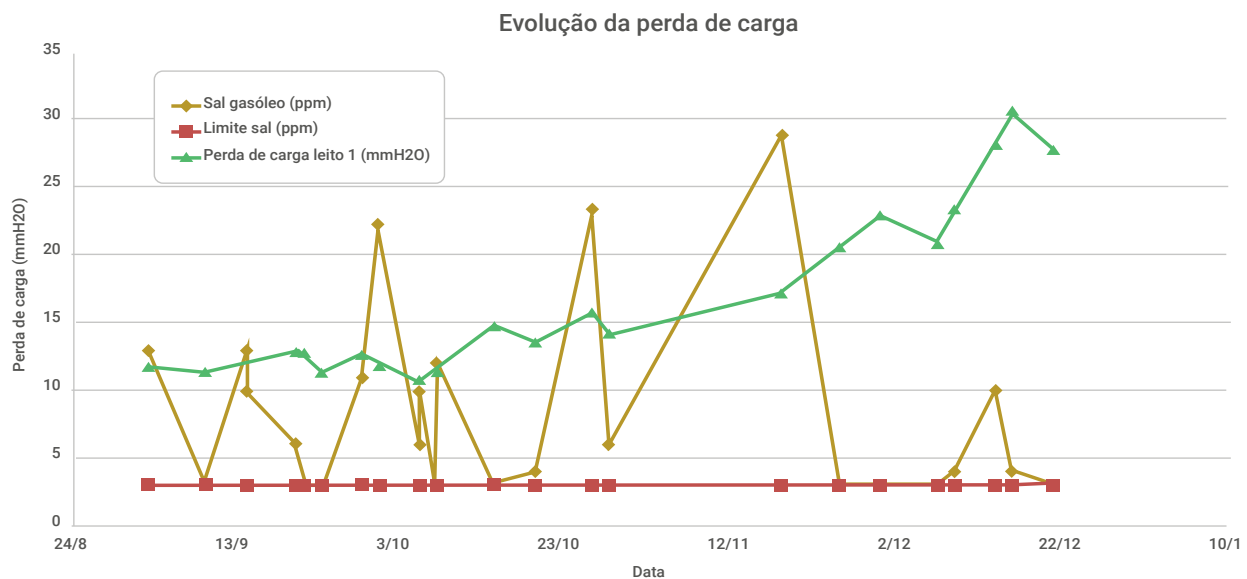


A margem de 5°C acima da temperatura de formação de sais permite absorver as pequenas variações de concentração de cloro que ocorrem no dia a dia da refinaria, mas não as grandes variações. Além disso, sabemos que a fracionadora principal não pode trabalhar com temperatura muito elevada, já que existe a necessidade de ajustar essa variável para controle do ponto final da nafta craqueada leve. Por isso controlar a qualidade de carga adequadamente é necessário, com o estabelecimento de um limite máximo de concentração de cloro (ou sal) que esteja de acordo com uma

faixa operacional de temperaturas de topo da fracionadora principal que permitam a especificação da nafta craqueada.

É importante que toda a refinaria entenda que esse controle é essencial, uma vez que os depósitos ocorrem em pouco tempo e a reversão desses depósitos demanda manobras operacionais que levam à geração de grandes volumes de produtos fora de especificação e/ou dosagens de choque de produtos químicos que também afetam a qualidade de produtos do FCC.

Gráfico 1 – Exemplo real de evolução da perda de carga no topo da fracionadora durante operação acima do limite de cloro na carga.



Algumas refinarias optam pela utilização contínua de produtos químicos dispersantes de sal no sistema de topo como forma de prevenção. É uma alternativa que pode funcionar bem para algumas refinarias e deve sim ser estudada, mas é importante que todos tenham ciência de que:

- ➔ Essa alternativa não funciona para cargas de cloretos muito elevadas;
- ➔ O cloro vai para produtos como nafta pesada e LCO, podendo afetar os hidrotratamentos;
- ➔ Provoca aumento de custo operacional;
- ➔ Caso o sistema de injeção não seja eficiente pode haver corrosão em locais de alta concentração do produto.

Outra ação preventiva pouco lembrada é o controle de temperatura do refluxo circulante superior. Cuidado especial deve ser dado por refinarias que utilizam a nafta craqueada pesada como fluido de absorção na absorvedora secundária, já que a temperatura de operação das absorvedoras é baixa, e o retorno dessa corrente deve ser previamente misturada ao refluxo circulante antes de entrar na fracionadora. A temperatura mínima recomendada é 105°C.

Já no sistema de condensadores de topo da fracionadora principal, onde os sais de amônio inevitavelmente se formarão, as ações preventivas serão no sentido de evitar corrosão no sistema.

A principal ação preventiva, e na maioria dos casos a única necessária, é a lavagem periódica desses condensadores com água. Algumas refinarias possuem sistemas automatizados, com injeção temporizada de água para cada um dos condensadores de topo, enquanto outras preenchem alternadamente esses condensadores com água algumas vezes por semana. Existe também a possibilidade de utilização de aditivos dispersantes de sais nessa região.

Para sistemas de injeção temporizada, é importante garantir que pelo menos 30% da água injetada permaneça na forma líquida nas condições do interior do equipamento. Também é importante, para qualquer sistema, que essa água seja relativamente limpa, sem concentrações significativas de cálcio e magnésio para evitar a formação de sais pouco solúveis. O acompanhamento da perda de carga entre o topo da torre e a sucção do compressor ajuda a identificar se o regime de lavagens está sendo suficiente ou se, em caso de aumento gradual dessa perda de carga, é necessário intensificação das lavagens.



5. Mitigação

A partir do momento em que é identificada a formação de sais no topo da fracionadora, as principais alternativas de mitigação são:

- Realização de lavagem dos pratos de topo da fracionadora com água;
- Dosagem de choque de dispersante de sais.

Teoricamente o aumento da temperatura de topo para um patamar de dezenas de graus acima da temperatura de formação de sal também seria uma alternativa, mas não costuma ser muito efetiva.

Cada refinaria possui seu próprio procedimento de lavagem de topo da fracionadora principal. Algumas possuem configurações especiais que preveem essas manobras, outras não, mas em comum existem alguns cuidados que devem ser tomados:

- Desviar a nafta craqueada pesada e o LCO para tanques de produtos fora de especificação para evitar distúrbios na unidade de hidrotratamento, uma vez que existe a possibilidade da presença de sal e água nessas correntes;
- Após a manobra, é importante que a temperatura de topo da fracionadora seja aumentada lentamente para evitar vaporização brusca da água formada na região de topo.

Quando a injeção de dosagem de choque de produtos dispersantes de sais é a opção da refinaria, é importante desviar a nafta craqueada leve, a nafta craqueada pesada e o LCO dos hidrotratamentos pela possível presença de sal nessas correntes.

6. Correção

A correção de problemas crônicos de formação de sal no topo da fracionadora principal é agir sobre a origem do cloro em excesso, e isso pode impactar a refinaria como um todo.

Quando a origem do cloro em excesso é o catalisador de FCC a solução é simples: mude para um catalisador isento de cloro. Nenhum dos catalisadores da FCC S.A. possui cloro em sua formulação e podemos oferecer as melhores soluções catalíticas para nossos clientes.

Nos casos de contaminação do vapor com cloretos é necessário investigar se a origem é devido a vazamentos em trocadores de calor ou se é um tratamento ineficiente. Enquanto para um vazamento basta realizar uma manutenção, para corrigir um tratamento deficiente é necessário realizar investimentos, que podem ser uma simples substituição de membranas ou a atualização da planta de desmineralização de água, com equipamentos mais eficientes.

Investir numa melhor desmineralização de água beneficia a refinaria como um todo, auxiliando na preservação de geradores de vapor e turbinas, além de reduzir a contaminação do catalisador do FCC, que sofre com a presença de sais no vapor injetado no conversor. Com a redução de manutenções em geradores de vapor, menor consumo de catalisador e preservação da capacidade da unidade de FCC pela redução da formação de sais no sistema de topo esse investimento em tratamento de água se paga rapidamente.

Solucionar problemas de dessalgação é um pouco mais complexo, porque é necessário investigar as causas da alta concentração de cloro no petróleo dessalgado, que geralmente se combinam.

A partir do momento em que se identifica a causa, a solução pode ser simples, como realizar a limpeza de alguns trocadores de calor, ou pode exigir implementação de novos projetos em conjunto com redução de carga da refinaria até que o projeto seja implementado. Investir em uma boa dessalgação não irá corrigir problemas apenas na unidade de FCC, irá melhorar muito o desempenho da refinaria como um todo:

- Redução expressiva de processos corrosivos na destilação, FCC, coqueamento e hidrotratamentos;
- Redução de formação de sais nas unidades de FCC, coqueamento e hidrotratamentos, com aumento de tempo de campanha em máxima capacidade;
- Redução de consumo de produtos químicos anticorrosivos e inibidores de formação de sais;
- Potencial melhora de fracionamento nas unidades de FCC e coqueamento;
- Potencial redução do rendimento de hidrogênio no FCC (2).



A tabela a seguir apresenta alguns dos problemas mais comuns em sistemas de dessalgadoras e suas possíveis soluções:

Problemas mais comuns nas dessalgadoras		
Problema	Exemplos de solução	Possíveis desvantagens
Baixa temperatura do petróleo - alta viscosidade	→ Limpeza de trocadores da bateria de pré-aquecimento; → Otimização de troca térmica da unidade - <i>pinch technology</i>; → Novos trocadores na bateria de pré-aquecimento.	Pode exigir investimento
Baixa disponibilidade de água para dessalgação	→ Otimizar o reúso de água retificada; → Novas fontes de água para dessalgação; → Redução da carga da unidade de destilação.	Pode exigir investimento. Redução de carga da refinaria.
Baixa tensão entre os eletrodos	→ Aumento de potência das fontes; → Instalação do terceiro eletrodo; → Instalação de novas dessalgadoras.	Exige investimento
Aterramentos frequentes	→ Utilização de produtos químicos para prevenir emulsionamentos; → Ajuste de temperatura da dessalgadora; → Melhora na qualidade da água; → Ajuste no elenco de petróleo.	Pode exigir investimento
Presença de cloretos de baixa solubilidade	→ Dosagem de soda cáustica no petróleo; → Aumento da temperatura de dessalgação; → Ajuste no elenco de petróleo.	Dosar soda cáustica no petróleo pode provocar deposição de sais de sódio no interior dos tubos dos fornos da unidade de destilação e aumentar a concentração de sódio na carga de FCCs que utilizam cargas residuais.
Baixo tempo de residência do petróleo	→ Substituição das dessalgadoras por equipamentos de maior capacidade; → Instalação de novo conjunto de dessalgadoras em paralelo; → Redução da carga da unidade de destilação."	Pode exigir investimento. Redução de carga da refinaria.



Conclusão

A presença de concentrações excessivas de cloro na carga da unidade de FCC é um problema muitas vezes subestimado até que suas consequências tragam impactos para a vazão de carga da unidade, sua integridade e para a qualidade de seus produtos.

Prevenir, mitigar e corrigir a formação de sais no sistema de topo da fracionadora principal do FCC é uma tarefa que não cabe apenas à equipe que atua nessa unidade, mas um compromisso de toda a refinaria com a integridade e desempenho de suas principais unidades. Destilação, FCC, coqueamento, hidrotreatamentos, todas são afetadas negativamente pela presença de cloro, o que justifica plenamente investimentos no sentido de melhorar sistemas que diminuam o impacto desse contaminante.

A equipe de serviços técnicos da FCC S.A. pode te ajudar em problemas que vão além do conversor das unidades de FCC. Somos especialistas com visão geral, com experiência em refino e com o suporte das equipes técnicas da Ketjen e Petrobras. Estamos à disposição.

REFERÊNCIAS

1. RIAZI, M. R. Characterization and properties of petroleum fractions. 1st ed. Philadelphia: ASTM manual series - MNL50, 429 p.32-139 2005.
2. SADEGHBEIGI, Reza. Fluid Catalytic Cracking Handbook: An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units. Reino Unido, Elsevier Science, 2000.
3. Al-Moubaraki, Aisha & Obot, Ime. (2021). Corrosion Challenges in Petroleum Refinery Operations: Sources, Mechanisms, Mitigation, and Future Outlook. Journal of Saudi Chemical Society. 25. 101370. 10.1016/j.jscs.2021.101370.
4. 2008 NPRA Q&A and Technology Forum: Answer Book. Omni Orlando Resort.
5. at Champions Gate, Champions Gate, Florida October 5 – 8, 2008.

Conheça o nosso Momento Técnico

Dentro 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 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.

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

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