

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DELANEY GOMES MARQUES

**EFEITO DO TIPO DE NEUTRALIZANTE E PONTO DE INJEÇÃO NO PROCESSO
CORROSIVO DO SISTEMA DE TOPO DA TORRE DE DESTILAÇÃO
ATMOSFÉRICA DE PETRÓLEO**

CURITIBA

2023

DELANEY GOMES MARQUES

**EFEITO DO TIPO DE NEUTRALIZANTE E PONTO DE INJEÇÃO NO PROCESSO
CORROSIVO DO SISTEMA DE TOPO DA TORRE DE DESTILAÇÃO
ATMOSFÉRICA DE PETRÓLEO**

**Effect of neutralizer type and injection point in the corrosion process of the
overhead system of the atmospheric distillation tower of crude oil**

Trabalho de conclusão da Dissertação apresentado como requisito para obter o título de Mestre em Engenharia, do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, do campus Curitiba.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges

Coorientadora: Prof. Dra. Bruna Corina Emanuely Schibichski Kurelo

CURITIBA

2023



Esta licença permite que outros façam download do trabalho e os compartilhem desde que atribuam crédito ao autor, mas sem que possam alterá-los de nenhuma forma ou utilizá-los para fins comerciais.



DELANEY GOMES MARQUES

**EFEITO DO TIPO DE NEUTRALIZANTE E PONTO DE INJEÇÃO NO PROCESSO
CORROSIVO DO SISTEMA DE TOPO DA TORRE DE DESTILAÇÃO
ATMOSFÉRICA DE PETRÓLEO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Área de Concentração: Engenharia De Materiais

Data de aprovação: 26 de Setembro de 2022

Dr. Paulo César Borges, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Carlos Mauricio Lepiensi, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Dr. Euclides Alexandre Bernadelli, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Paulo Victor Prestes Marcondes, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Dedico este trabalho a Deus, a minha esposa Maria Daniela Rodrigues de Castro Marques e ao meu filho Heitor de Castro Marques pelos momentos de ausência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, a Nossa Senhora por ser minha guia e a Jesus Cristo por ser minha referência de vida e atitude.

A minha esposa Maria Daniela Rodrigues de Castro Marques por me fazer sorrir todos os dias, por honrar o seu compromisso de amor e por ter abdicado e postergado seus sonhos para ajudar a conquistar os meus objetivos.

Ao meu filho Heitor de Castro Marques por causar em mim um sentimento de amor nunca vivido e por ser motivo de treino diário para ser um bom exemplo de homem aos olhos de Deus e prepará-lo adequadamente para a vida.

A minha mãe Rosa Maria Gomes Marques, a meu pai Francisco Marinho Marques, meus irmãos Claudiney Gomes Marques e Wesley Gomes Marques, a minha sobrinha Nicole de Sá Marques e a todos os familiares pelo o amor dedicado.

A empresa onde trabalho pelo apoio técnico e toda a equipe de inspeção, manutenção, processo e operação que me auxiliaram no desenvolvimento desse estudo e compartilharam seu conhecimento.

A sede da empresa e a toda sua equipe técnica e engenheiros responsáveis pela melhoria contínua de processo da Refinaria.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao seu departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM) por incentivar trabalhadores a desenvolverem pesquisa por meio do seu programa de aprendizado que possibilita a realização de disciplinas por meio de matrícula como aluno externo.

Ao meu orientador professor Dr. Paulo Cesar Borges pelo respeito e por aceitar o convite de me orientar neste desafio de desenvolvimento de uma pesquisa realizada em laboratório e empresa.

A minha coorientadora Prof. Dra. Bruna Corina Emanuely Schibicheski Kurelo pela humildade no diálogo e dedicação na revisão do texto que foi fundamental para melhoria na qualidade de escrita desta dissertação.

Aos alunos de graduação e pós graduação do laboratório de corrosão da UTFPR pelo suporte técnico durante a execução dos ensaios de corrosão.

Ao colega Alexandre Salgado que desde o início me incentivou na realização do mestrado e me auxiliou no desenvolvimento desta pesquisa dentro e fora do ambiente de trabalho.

Aos colegas Gustavo, Ferreira, Rudek e Paulo Porto que sanaram minhas dúvidas técnicas relativas ao trabalho e forneceram ferramentas necessária para desenvolver a pesquisa.

A equipe de inspeção de equipamentos por serem referência técnica na empresa e tornar agradável o ambiente de trabalho.

Aos colegas Alexandre Mesquita e André Bileski que me ajudaram na gestão das técnicas de monitoramento da corrosão.

Aos colegas Luiz Augusto e Humberto Francisco que me ajudaram no monitoramento de perda de espessura dos equipamentos.

Aos colegas André Bellote, Guilherme Pimentel, Emerson Nunes, Maria Elizabeth que sempre estiveram humildemente abertos para o diálogo e disponíveis para esclarecimento de dúvidas.

"A excelência é conquistada e mantida por meio de treino constante e correção dos erros, mas ela não pode ser guardada." (MARQUES, 2022).

RESUMO

Os trocadores de calor do sistema de topo da torre de destilação atmosférica apresentam problemas severos com corrosão por condensação de ácido clorídrico. Esse trabalho tem como objetivo estudar o efeito do tipo de neutralizante e do seu ponto de injeção na corrosão do sistema de topo da torre. Os tipos de neutralizantes diluídos na água de lavagem foram amina e/ou água acre. A amina neutralizante é uma solução aquosa de dimethylethanolamine, usualmente conhecida como DMEA, comprada de um fornecedor de aditivos químicos especialista na área de petróleo e gás. Enquanto a água acre é uma solução rica em amônia que é gerada na unidade fluidizada de craqueamento catalítico (FCC) da própria refinaria. A água de lavagem com neutralizante foi injetada na tubulação de saída do topo da torre ou nas tubulações de entrada dos trocadores de calor. A combinação do tipo de neutralizante e o ponto de injeção foi dividida em cinco experimentos. Em cada experimento, a taxa de corrosão uniforme foi monitorada por meio do uso de sondas de resistência elétrica (RE) instaladas na tubulação de saída do topo da torre e num trocador de calor. Também foram utilizados cupons de corrosão na região de entrada, retorno e saída de produto no trocador de calor para mapeamento da taxa de corrosão por perda de massa. Durante os experimentos, a variação do teor de cloreto, pH e teor de ferro foram monitorados a partir da análise da água condensada do sistema de topo que acumulada no vaso separador. Em teores de cloreto médio variando entre 135 e 195 ppm os neutralizantes DMEA ou água acre controlaram o pH em 5,5 a 6,5 e de 6,5 a 7,5 respectivamente, mas não conseguiram controlar a corrosão do sistema de topo da torre. A corrosão no trocador de calor foi inferior a 0,125 mm/ano com a injeção de água acre na tubulação de topo da torre, mas ele provocou uma corrosão localizada alta na tubulação. Em teores de cloreto médio próximo de 50 ppm, o neutralizante DMEA foi mais eficiente do que a água acre na redução da taxa de corrosão do sistema de topo da torre quando injetado na entrada do trocador de calor e pH médio controlado entre 6,5 e 7,5. A injeção conjunta de DMEA mais água acre na tubulação apresentou o melhor desempenho dentre todos os experimentos de neutralização. No entanto são necessários mais estudos com um tempo maior de exposição a este experimento.

Palavras-chave: Torre de destilação atmosférica; Sistema de topo; Neutralização; Corrosão; Aço carbono.

ABSTRACT

The heat exchangers of the overhead system of the atmospheric distillation tower have severe problems with hydrochloric acid corrosion. This work aims to study the effect of the type of neutralizers and its injection point on the corrosion of the overhead system of the distillation tower. The types of neutralizers diluted in the washing water were amine and/or sour water. The amine is an aqueous solution of dimethylethanolamine, commonly known as DMEA, purchased through the bidding process from a chemical additive supplier specializing in the oil and gas field. While sour water is an ammonia-rich solution that is generated in the refinery's catalytic cracking fluidization (FCC) unit. The washing water with the neutralizer were injected into the outlet pipe from the top of the tower or into the heat exchanger inlet pipes. The combination of the neutralizer type and the injection point was divided into five experiments. In each experiment, the uniform corrosion rate was monitored using electrical resistance (RE) probes installed in the outlet pipe at the top of the tower and in a heat exchanger. Corrosion coupons were also used in the region of entry, return and output of product in the heat exchanger to map the corrosion rate by mass loss. During the experiments, the variation in the chloride content, pH, and iron content were monitored from the analysis of the condensed water from the overhead system that accumulated in the separator vessel. At average chloride levels ranging from 135 to 195 ppm, DMEA or sour water FCC controlled pH at 5.5 to 6.5 and 6.5 to 7.5 respectively, but could not control distillation tower overhead system corrosion. The corrosion in the heat exchanger was less than 0.125 mm/year with the injection of sour water FCC added to the distillation tower overhead systems, but this condition caused high localized corrosion in the pipe. At average chloride levels close to 50 ppm, the DMEA neutralizer was more efficient than sour water FCC in reducing the corrosion rate of the overhead system when injected into the heat exchanger inlet pipes that controlled medium pH between 6.5 and 7.5. The conjoined injection of DMEA plus sour water FCC in the pipe presented the best performance among all neutralization experiments. However, further studies are needed with a longer time of exposure to this experiment.

Keywords: Atmospheric distillation tower, Overhead system, Neutralization, Corrosion, Carbon Steel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Fluxograma simplificado de processo de uma unidade de destilação de petróleo. | 24 |
| Figura 2 - As indústrias do setor de petróleo e gás com maiores perdas patrimoniais entre os anos de 2000 e 2019 causadas por eventos catastróficos. | 26 |
| Figura 3 - Relação entre o pH e a concentração de ácido clorídrico. | 28 |
| Figura 4 - Diagrama de fase vapor e líquido para o sistema HCl/H ₂ O. | 29 |
| Figura 5 - Taxa de corrosão do aço carbono em diferentes concentrações de ácido clorídrico e temperatura. | 30 |
| Figura 6 - Efeito do pH na corrosão do aço-C em ensaio de imersão na pressão atmosférica. | 31 |
| Figura 7 - Desenho esquemático de único estágio do sistema de topo da torre de destilação atmosférica demonstrando a disposição dos equipamentos e medidas de controle da corrosão. | 33 |
| Figura 8 - Concentração de ácido clorídrico (HCl) e amônia (NH ₃) em função da quantidade de água condensada. | 34 |
| Figura 9 - Temperatura estimada de deposição do cloreto de amônia (NH ₄ Cl) em função da constante de dissociação. | 36 |
| Figura 10 - Temperatura estimada de deposição do bissulfeto de amônia (NH ₄ HS) em função da constante de dissociação. | 37 |
| Figura 11 - Taxa de corrosão do aço carbono em função da temperatura e concentração de saturação cloreto de amônia. | 39 |
| Figura 12 - Desenho esquemático e simplificado demonstrando como o inibidor de corrosão filmico reduz o contato da água com a superfície do metal. | 41 |
| Figura 13 – Recomendação de ligas metálicas em função da temperatura e concentração de HCl. | 45 |
| Figura 14 - Taxa de corrosão por perda de massa de diferentes materiais submetidos a uma solução de 40%NH ₄ Cl a temperatura de 149 °C. | 46 |
| Figura 15 – Gráfico esquemático típico de perda de metal com o tempo. | 49 |
| Figura 16 - Tipos de elemento sensor de uma sonda de resistência elétrica. | 51 |
| Figura 17 - Gráfico típico de perda de metal pelo tempo a partir dos dados de uma sonda de resistência elétrica. | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 18 - Monitoramento da corrosão do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo..... | 54 |
| Figura 19 - Comparação dos resultados das taxas de corrosão obtido por sonda de resistência elétrica (RE) e perda de massa utilizando cupons. | 55 |
| Figura 20 - Efeito do aumento do teor de cloreto na elevação da concentração de ferro (a) e na taxa de corrosão do condensador de topo (b)..... | 56 |
| Figura 21 - Taxa de corrosão monitorada por cupons de corrosão instalados na tubulação de entrada do condensador de topo da torre de destilação atmosférica. . | 57 |
| Figura 22 - Representação esquemática do sistema de teste, que permite variar a temperatura do condensador e, conseqüentemente, do ponto de amostragem P1. . | 58 |
| Figura 23 - Perda de massa dos corpos de prova posicionados no trocador de calor - Teste com água no balão principal, pH2 médio de 2,98. | 58 |
| Figura 24 - Comparação entre as taxas de corrosão nos corpos de prova durante os ensaios com os três neutralizantes. | 59 |
| Figura 25 - Variação do pH em função da temperatura do trocador de calor (condensador) utilizado no simulador de corrosão na condição com neutralizante N2 (amina) no balão principal. | 60 |
| Figura 26 - Variação do pH em função da temperatura do trocador de calor (condensador) utilizado no simulador de corrosão na condição com água no balão principal. | 60 |
| Figura 27 - Relação entre pH e taxas de corrosão encontrados na literatura. | 62 |
| Figura 28 - Medidas da concentração de cloreto da água que acumula nos vasos separadores de topo das torres de fracionamento atmosférica e a vácuo. | 63 |
| Figura 29 - Medidas da concentração de ferro na água que acumula nos vasos separadores de topo das torres de fracionamento atmosférica e a vácuo. | 63 |
| Figura 30 - Estudo de caso com modificação do ponto injeção de neutralizante a montante do pré aquecedor de petróleo para próximo da injeção da água de lavagem a jusante do pré aquecedor de petróleo..... | 65 |
| Figura 31 - Medição de temperatura na geratriz superior e inferior do casco do trocador de calor. | 66 |
| Figura 32 - Fluxograma das principais etapas de desenvolvimento da pesquisa utilizadas para encontrar a melhor condição de neutralização do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo de uma refinaria..... | 67 |

| | |
|---|----|
| Figura 33 - Fluxograma simplificado do sistema de topo da torre de destilação atmosférica demonstrando o fluxo de processos, equipamentos e condições de neutralização..... | 69 |
| Figura 34 - Vista lateral do trocador de calor demonstrando a posição dos cupons de corrosão A, B e C (realçados em amarelo), acessórios do equipamento e o fluxo de condensação do gás e resfriamento do líquido. | 71 |
| Figura 35 - a) Condição superficial dos cupons de corrosão antes da instalação. b) Balança de precisão utilizada para pesagem dos cupons de corrosão. | 72 |
| Figura 36 - a) Medidas em milímetro do suporte de Teflon. b) Demonstração da fixação do cupom de corrosão..... | 72 |
| Figura 37 - Condição superficial do cupom de corrosão “C” antes da limpeza (a) e após limpeza (b)..... | 73 |
| Figura 38 - a) Localização da sonda retrátil na tubulação de saída do topo da torre. b) Desenho ilustrativo da sonda RE e seus acessórios que permitem sua liberação com o sistema em operação. | 74 |
| Figura 39 - a) Localização interna da sonda RE e cupom “A” no cabeçote de entrada do trocador de calor. b) Localização externa da sonda RE e cupom “B” no cabeçote de retorno..... | 75 |
| Figura 40 - Desenho esquemático do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo com os pontos de adição de neutralizante, água de lavagem com neutralizante e técnicas de monitoramento de corrosão. | 79 |
| Figura 41 – Taxa de corrosão da tubulação ao longo dos experimentos de neutralização (Sondas STU). | 82 |
| Figura 42 – Taxa de corrosão na entrada do trocador de calor ao longo dos experimentos de neutralização (sondas STC-A)..... | 86 |
| Figura 43 - Taxa de corrosão no retorno do trocador de calor ao longo dos experimentos de neutralização (sondas STC-B)..... | 88 |
| Figura 44 - Taxas de corrosão dos cupons instalados no trocador de calor nas condições anterior e posterior a modificação do sistema de neutralização..... | 90 |
| Quadro 1 - Taxas de corrosão médias das sondas RE e variáveis analíticas médias (pH, teor de cloreto e ferro) analisadas durante os experimentos de neutralização.. | 92 |
| Figura 45 - a) Tubulação de topo da torre e locais de injeção de água e sonda STU. b) Dispositivo de injeção da água de lavagem. c) Foto do teste de dispersão de água de lavagem. d) Imagem termográfica do trecho horizontal da tubulação. | 95 |

| | |
|---|-----|
| Figura 46 - a) Reações químicas esperadas no equilíbrio termodinâmico. b) Fluxo trifásico e perfil de temperatura no trecho horizontal da tubulação. | 96 |
| Figura 47 - a) Corrosão do elemento sensor da sonda STU durante o experimento 1. b) Seção transversal do elemento sensor. c) Corrosão do elemento sensor da sonda STU durante o experimento 3. | 97 |
| Figura 48 - Desenho esquemático do fluxo trifásico com os mecanismos de corrosão esperados com as medidas de espessura por ultrassom ao longo da circunferência da tubulação no ponto de instalação da sonda STU. | 98 |
| Figura 49 - a) Cabeçote de entrada de fluido com sinais de óxido de corrosão (cor vermelha). b) Perda de espessura uniforme na região de início de condensação do tubo da fileira superior. c) Sinais de depósito de sal acumulado na fileira inferior do cabeçote de retorno. d) Diferença significativa de perda de espessura da fileira de tubos inferiores em relação a fileira de tubos localizado acima. e) Corrosão alveolar interna do tubo inferior localizado próximo ao cabeçote de retorno. f) Seção do tubo inferior localizado próximo a região de saída do fluido com pouca perda de espessura. g) Cabeçote e espessura de parede do tubo na região de saída de fluido do cabeçote. | 100 |
| Figura 50 - Imagens de corrosão dos cupons A, B e C e suas taxas conforme experimentos de neutralização..... | 101 |
| Figura 51 - Corrosão do elemento sensor da sonda STU causado pelo aumento de concentração do inibidor de corrosão na ausência de água de lavagem na tubulação. | 102 |
| Figura 52 - a) Mecanismos de corrosão e sua tendência de taxa de corrosão dentro e fora da janela de corrosão. b) Intensidade de corrosão esperada dentro da janela de corrosão conforme teor de cloreto e eficiência de controle de pH pelo neutralizante. | 103 |
| Figura 53 - Superfície corroída dos elementos sensores das sondas de resistência elétrica utilizadas na tubulação (STU) durante os experimentos de neutralização. | 118 |
| Figura 54 - Superfície corroída dos elementos sensores das sondas de resistência elétrica utilizadas no trocador de calor (STC-A e STC-B) durante os experimentos de neutralização. | 119 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Reações e temperaturas de hidrólise dos sais de cloreto de magnésio, cálcio e sódio..... | 27 |
| Tabela 2 - Eficiência do inibidor Trans- Cinnamaldeído (TCA) na corrosão do aço carbono exposto ao meio de 6M HCl. | 42 |
| Tabela 3 - Taxa de corrosão do aço carbono em função da temperatura exposto a um inibidor de corrosão sem diluição. | 44 |
| Tabela 4 - Composição analítica da neutralizante água acre da unidade Fluidizada de Craqueamento Catalítico (FCC). | 70 |
| Tabela 5 - Composição química dos cupons de corrosão..... | 71 |
| Tabela 6 - Composição química da sonda de resistência elétrica..... | 75 |
| Tabela 7 - Experimentos de neutralização baseadas no tipo de neutralizante e ponto de injeção da água de lavagem com o neutralizante. | 77 |
| Tabela 8 - Ordem cronológica dos experimentos de neutralização (variáveis independentes) e obtenção das variáveis analíticas e taxas de corrosão (variáveis dependentes). | 78 |
| Tabela 9 - Parâmetros de controle analítico da água condensada do sistema de topo da torre de destilação de petróleo e das taxas de corrosão para o aço carbono. | 80 |
| Tabela 10 - Taxa de corrosão dos cupons de corrosão durante os experimentos de neutralização..... | 117 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------------|---|
| <i>API</i> | <i>Instituto Americano de Petróleo</i> |
| <i>CC</i> | <i>Cupons de corrosão</i> |
| <i>CP</i> | <i>Corpo de prova</i> |
| <i>DMEA</i> | <i>Dimethylethanolamine</i> |
| <i>Exp.</i> | <i>Experimentos</i> |
| <i>FCC</i> | <i>Unidade Fluidizada de Craqueamento Catalítico</i> |
| <i>NACE</i> | <i>Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão</i> |
| <i>RE</i> | <i>Resistencia Elétrica</i> |
| <i>RAT</i> | <i>Resíduo atmosférico</i> |
| <i>RPL</i> | <i>Resistência por polarização linear</i> |
| <i>TC</i> | <i>Taxa de corrosão</i> |
| <i>TCA</i> | <i>Trans-Cinnamaldehyde</i> |
| <i>US</i> | <i>Ultrassom</i> |
| <i>UTAA</i> | <i>Unidade de tratamento de águas ácidas</i> |
| <i>STC</i> | <i>Sonda RE do Trocador de Calor</i> |
| <i>STU</i> | <i>Sonda RE da Tubulação</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------------------------------|---|
| <i>Cl</i> | <i>Cloreto</i> |
| <i>Fe</i> | <i>Ferro</i> |
| <i>HCl</i> | <i>Ácido clorídrico</i> |
| <i>NH₃</i> | <i>Amônia</i> |
| <i>NH₄Cl</i> | <i>Cloreto de Amônia</i> |
| <i>NH₄HS</i> | <i>Bissulfeto de amônia</i> |
| <i>NH₄OH</i> | <i>Hidróxido de amônio</i> |
| <i>H₂O</i> | <i>Água</i> |
| <i>H₂S</i> | <i>Sulfeto de hidrogênio</i> |
| <i>H₂SO₄</i> | <i>Ácido sulfúrico</i> |
| <i>CO₂</i> | <i>Dióxido de carbono</i> |
| <i>NaCl</i> | <i>Cloreto de sódio</i> |
| <i>CaCl₂</i> | <i>Cloreto de cálcio</i> |
| <i>MgCl₂</i> | <i>Cloreto de magnésio</i> |
| <i>Mg(OH)₂</i> | <i>Hidróxido de Magnésio</i> |
| <i>Ca(OH)₂</i> | <i>Hidróxido de Cálcio</i> |
| <i>NaOH</i> | <i>Hidróxido de Sódio</i> |
| <i>Fe (OH)₂</i> | <i>Hidróxido de Ferro</i> |
| <i>H₂CO₃</i> | <i>Ácido carbônico</i> |
| <i>FeCl₂</i> | <i>Cloreto férrico</i> |
| <i>FeS</i> | <i>Sulfeto de ferro</i> |
| <i>pNH₃</i> | <i>Pressão parcial do NH₃</i> |
| <i>pHCl</i> | <i>Pressão parcial do HCl</i> |
| <i>K_p</i> | <i>Constante de dissociação</i> |
| <i>K</i> | <i>Constante de transformação de taxa de corrosão</i> |
| <i>W</i> | <i>Diferença de massa</i> |
| <i>A</i> | <i>Área exposta do cupom</i> |
| <i>t</i> | <i>Tempo de exposição</i> |
| <i>D</i> | <i>Massa específica</i> |
| <i>R</i> | <i>Resistência elétrica</i> |
| <i>ρ</i> | <i>Resistividade elétrica</i> |
| <i>L</i> | <i>Comprimento</i> |
| <i>A</i> | <i>Área da seção transversal</i> |
| <i>CT 20</i> | <i>Cilindrica tubular 20 mili polegadas</i> |
| <i>CT 10</i> | <i>Cilindrica tubular 10 mili polegadas</i> |
| <i>S₁ e S₂</i> | <i>Dados de medição de espessura da sonda</i> |
| <i>Δt</i> | <i>Intervalo de tempo em dias</i> |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 20 |
| 2 | OBJETIVOS | 23 |
| 2.1 | Objetivo geral | 23 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 23 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 24 |
| 3.1 | Processo de uma unidade de destilação de petróleo | 24 |
| 3.1.1 | Corrosão no sistema de topo da torre de destilação | 25 |
| 3.1.2 | Neutralização do sistema de topo | 33 |
| 3.2 | Inibidores de corrosão | 40 |
| 3.3 | Metalurgia | 44 |
| 3.4 | Monitoramento de corrosão | 47 |
| 3.4.1 | Cupons de perda de massa..... | 47 |
| 3.4.2 | Sondas de resistência elétrica (RE)..... | 50 |
| 3.5 | Pesquisas acadêmicas envolvendo a utilização de neutralizantes e técnicas de monitoramento da corrosão | 53 |
| 3.6.1 | Influência do teor de cloreto na taxa de corrosão e teor de ferro | 54 |
| 3.5.1 | Taxa de corrosão e variação do pH nas condições com e sem neutralizante .. | 57 |
| 3.5.2 | Comparação dos teores de cloreto e ferro em função do pH da água que acumula no vaso separador de topo das torres de destilação atmosférica e à vácuo..... | 62 |
| 3.5.3 | Influência da modificação do sistema de neutralização na corrosão da tubulação e dos condensadores de topo..... | 64 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 67 |
| 4.1 | Água de lavagem com neutralizante | 68 |
| 4.2 | Aditivos químicos | 69 |
| 4.3 | Cupons de corrosão | 70 |
| 4.3.1 | Localização dos cupons no trocador de calor..... | 70 |
| 4.3.2 | Composição química | 71 |
| 4.3.3 | Fabricação do suporte e montagem | 72 |
| 4.3.4 | Preparação e limpeza dos cupons..... | 72 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.4 | Sondas de resistência elétrica (RE) | 73 |
| 4.4.1 | Sonda RE na tubulação | 73 |
| 4.4.2 | Sonda RE no trocador de calor | 74 |
| 4.4.3 | Composição química | 75 |
| 4.4.4 | Especificação da sonda RE e cálculo da taxa | 75 |
| 4.5 | Ensaio não destrutivo | 76 |
| 4.6 | Medidas analíticas | 76 |
| 4.7 | Variáveis estudadas | 77 |
| 4.8 | Fluxograma de processo do sistema de topo da torre | 79 |
| 4.9 | Parâmetros de controle | 80 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 81 |
| 5.1 | Taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas na tubulação | 81 |
| 5.2 | Taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas na entrada do trocador de calor (ponto A) | 85 |
| 5.3 | Taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas na região de retorno de produto no trocador de calor (ponto B) | 87 |
| 5.4 | Taxas de corrosão estimadas para os cupons de corrosão | 89 |
| 5.5 | Influência da variação dos teores de cloreto e pH nos teores de ferro e taxas de corrosão | 91 |
| 5.6 | Mecanismos de corrosão | 94 |
| 5.6.1 | Injeção da água de lavagem com neutralizante na tubulação de topo da torre | 94 |
| 5.6.2 | Injeção da água de lavagem com neutralizante na tubulação de entrada do trocador de calor | 99 |
| 5.7 | Considerações Finais | 102 |
| 6 | Conclusões | 106 |
| | SUGESTÕES DE Trabalhos futuros | 108 |
| | REFERÊNCIAS | 110 |
| | APÊNDICE A – Produção bibliográfica relacionada a pesquisa | 116 |
| | APÊNDICE B – Medidas dos cupons de corrosão | 117 |

| | |
|---|------------|
| APÊNDICE C– Imagens da superfície de corrosão dos elementos sensores das sondas de resistência elétrica utilizadas na tubulação (STU) e Trocador de Calor (STC-A e STC-B)..... | 118 |
|---|------------|

1 INTRODUÇÃO

Os trocadores de calor e tubulações do sistema de topo das torres de destilação atmosférica apresentam problemas de corrosão por ácido clorídrico e ocorrência de vazamento de hidrocarboneto em refinarias de petróleo de todo o mundo (RUE e HOFFMAN, 1981). Testes analíticos por cromatografia iônica em condensados dos sistemas de topo de unidades de destilação têm auxiliado com maior percepção a composição química do produto formado no ponto de orvalho. Há muito tempo é reconhecido que o ácido clorídrico é, dentre os demais ácidos formados, o primeiro a condensar e o principal agente químico responsável pelas altas taxas de corrosão dos sistemas de topo de unidades de destilação de petróleo cru (MERRICK e AUERBACH, 1983). A corrosão no sistema de topo é mais severa nos pontos onde se inicia a condensação da água, normalmente no primeiro trocador de calor tipo condensador de topo, onde a superfície fria do metal leva à condensação da água e HCl, formando um meio extremamente corrosivo, com pH próximo a 1,5. (GUTZEIT, 2000). Logo, as variáveis básicas que afetam a corrosão do sistema de topo são: temperatura, espécies químicas corrosivas e pH. O método tradicional para controlar a corrosão do sistema de topo é baseado na injeção de inibidores de corrosão fílmicos e manutenção do pH dentro de uma faixa desejada por meio de injeção de neutralizantes (SAXENA et al, 2010).

As três principais formas utilizadas para neutralizar a solução aquosa ácida do sistema de topo de torres são: i) injeção de amônia gasosa (NH_3); II) injeção de água amoniacal (solução NH_4OH); iii) injeção de soluções de aminas neutralizantes (CYPRIANO, 2009). Existem várias soluções de aminas neutralizantes elaboradas por diferentes fornecedores especialista neste aditivo químico que utilizam softwares de simulações iônica e resultados laboratoriais para subsidiar tecnicamente a eficiência do seu produto químico no controle da corrosão.

Historicamente a refinaria em estudo contratava a equipe e o produto químico da empresa especialista em aditivo químico para controlar a corrosão no sistema de topo da torre de destilação atmosférica. O produto químico utilizado variava conforme resultados do teor de ferro e taxas de corrosão, mas era usualmente uma solução de amina neutralizante. Os resultados deste período têm sido indesejáveis pois os feixes de tubos de troca térmica do condensador de topo têm sido substituídos em média a cada três anos e quatro meses. O equipamento é projetado para um tempo de vida

de vinte anos e o mínimo exigido é de seis anos quando acontece a parada programada da unidade de processo para manutenção conforme norma regulamentadora NR-13. Nesse período a corrosão ocorreu preferencialmente na região inicial dos tubos de troca térmica do trocador de calor onde inicia a condensação dos gases e formação de ácido clorídrico, o que está de acordo com o trabalho de Merrick e Auerbach (1983). Próximo a essa região o monitoramento por perda de massa utilizando cupons de corrosão chegou a indicar taxas de corrosão de até 0,86mm/ano e em média de 0,46 mm/ano sendo que o ideal seria de no máximo 0,125 mm/ano segundo a NACE (2009).

Devido à dificuldade de controle da corrosão pela empresa especialista em aditivos químicos que foi contratada, a sede da empresa determinou a formação de uma equipe multidisciplinar de diferentes áreas técnicas da refinaria para realizar uma modificação do sistema de neutralização visando a redução da corrosão por condensação ácida no sistema de topo da torre. Essa alteração de projeto consiste na utilização dos neutralizantes Dimethylethanolamine (DMEA), comprado de um fornecedor de aditivo químico, e uma solução rica em amônia gerada na própria unidade de craqueamento catalítica (FCC) da refinaria que é comumente conhecida como água acre FCC. Os neutralizantes foram adicionados separadamente na própria água de lavagem com opção de ser injetado na tubulação de topo da torre ou nas tubulações de entrada dos trocadores de calor.

Um fenômeno corrosivo importante que ocorre em sistemas de topo de destilação de petróleo é a formação de sais de cloreto de amônia ou hidrocloreto de amina que aderem fortemente na superfície do material e, na presença de umidade do próprio processo, formam uma solução aquosa com pH inferior a 5 que pode causar taxas de corrosão superiores a 2,5 mm/ano no aço carbono (API 571, 2011). Logo, o neutralizante utilizado para controlar a corrosão uniforme por condensação ácida pode causar corrosão localizada sob depósito. Para mitigar esse processo corrosivo dos sais gerados a partir da neutralização dos ácidos nos sistemas de topo das torres é adicionada água de lavagem antes da formação do sal, uma vez que o sal de cloreto de amônia (NH_4Cl) diluído normalmente não oferece corrosão significativa (NACE, 2009). A injeção de água de lavagem também é responsável por forçar o início de condensação dos gases e participa do processo de diluição do ácido (VETTERS, 2021). Além do uso de água acre FCC como neutralizante, é comum que refinarias de petróleo reutilizem a própria água condensada do processo como água de lavagem

do sistema de topo da torre. Por outro lado, a presença de contaminantes como enxofre, oxigênio e cianetos encontrados na água acre FCC podem acelerar a corrosão. Deste modo, é fundamental a utilização de técnicas de monitoramento da corrosão, o acompanhamento do pH e a quantificação dos principais contaminantes esperados na água condensada do processo para avaliar se o método de neutralização está sendo eficiente no controle da corrosão dos equipamentos. A utilização de sondas de resistência elétrica em detrimento de cupons de corrosão em locais representativos também é importante pois fornecem informações instantâneas de taxa de corrosão subsidiando a tomada de decisão técnica para correção do processo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Determinar o efeito do neutralizante e do ponto de injeção no comportamento de corrosão em pontos monitorados pelas sondas de resistência elétrica (RE) e pelos cupons de corrosão.

2.2 Objetivos específicos

Determinar a taxa de corrosão do aço carbono exposto ao fluido de processo do topo da torre de destilação atmosférica de petróleo por meio da aplicação de sondas RE instaladas na tubulação e num trocador de calor.

Avaliar o comportamento da taxa de corrosão por perda de massa dos cupons de aço carbono sujeitos ao meio de um trocador de calor.

Avaliar a correlação da taxa de corrosão das sondas RE com os teores de ferro, teor de cloreto e pH aferidos a partir da análise da água condensada no vaso acumulador de topo da torre.

Definir qual o ponto de injeção de neutralizante é mais eficiente para a redução da taxa de corrosão na tubulação e trocadores de calor do topo da torre de destilação atmosférica de petróleo.

Definir qual neutralizante (dimethylethanolamine ou água acre FCC) é mais eficiente para a redução da taxa de corrosão na tubulação e trocadores de calor do topo da torre de destilação atmosférica de petróleo.

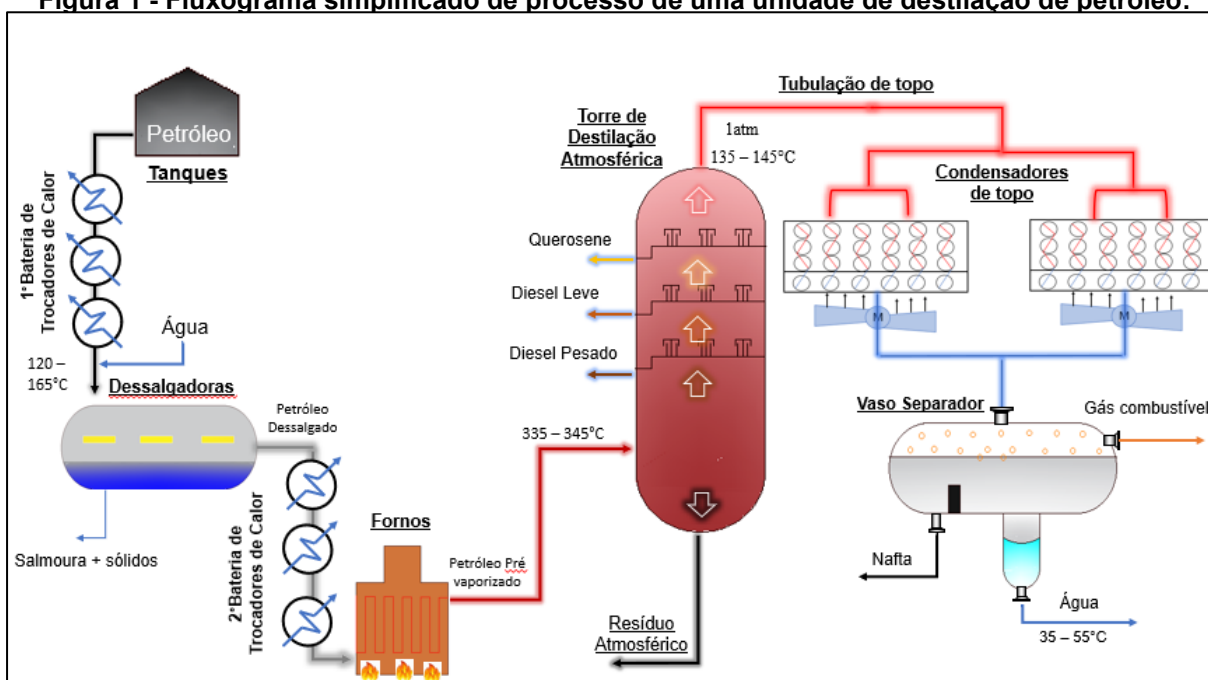
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para entender o processo corrosivo que acontece no sistema de topo da torre de destilação atmosférica é necessário, primeiramente, falar sobre o funcionamento de uma unidade de destilação e a função de alguns equipamentos no processo.

3.1 Processo de uma unidade de destilação de petróleo

Os principais equipamentos que compõem uma unidade de destilação de petróleo estão descritos no fluxograma da Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma simplificado de processo de uma unidade de destilação de petróleo.



Fonte: Autoria própria (2022).

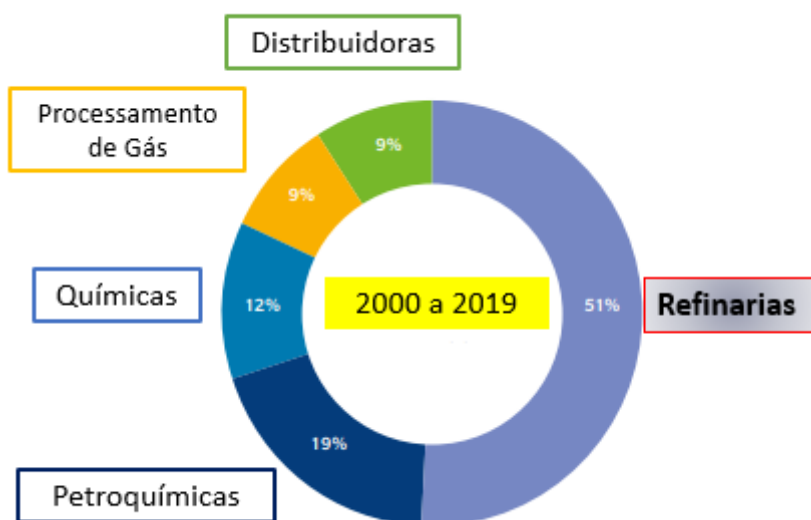
O óleo cru é bombeado continuamente através de vários trocadores de calor do tipo casco-tubo que realizam um pré-aquecimento do óleo e resfriamento dos produtos acabados provenientes das torres de fracionamento/retificadoras por meio de condução térmica através das paredes dos tubos de troca térmica (Figura 1). Na primeira bateria de pré-aquecimento, o petróleo tem sua temperatura elevada para a faixa de 120 °C-165 °C para que se possa efetuar o processo de dessalgação por meio da aplicação de um campo elétrico, que consiste na remoção da água, de sais e outros sedimentos que porventura estejam presentes. O fluxo de petróleo que deixa a dessalgadora, conhecido como petróleo dessalgado, entra numa segunda bateria de

pré-aquecedores onde troca calor com as correntes de produtos e/ou de refluxos circulantes que se encontram em alta vazão. Posteriormente o óleo cru, depois de pré-aquecido, é enviado para o forno atmosférico onde recebe uma carga adicional de calor e é parcialmente vaporizado, sendo então enviado para a torre fracionadora atmosférica onde são separados os seguintes produtos: gases, querosene, diesel leve e diesel pesado. O produto de fundo é constituído pela porção de hidrocarbonetos mais pesados conhecido como resíduo atmosférico (RAT) que será enviado para a torre de destilação à vácuo, enquanto os gases que saem pelo topo da torre são resfriados nos condensadores de topo (trocador de calor) e enviado para um vaso separador onde haverá a separação dos gases dissolvidos, nafta e água.

3.1.1 - Corrosão no sistema de topo da torre de destilação

Cerca de vinte e cinco por cento (25%) das falhas em equipamentos de processo das indústrias de petróleo e gás são causadas por corrosão (CHINEDU, 2012). As refinarias representam a metade dos principais desastres com maiores perdas patrimoniais que aconteceram nas indústrias de extração, processamento e transporte de hidrocarboneto segundo o estudo realizado pela consultora de riscos Marsh JLT Specialty (2021) entre os anos de 2000 e 2019 (Figura 2). As refinarias de petróleo com mais de trinta anos (30 anos) de operação tiveram como principal causa dos eventos catastróficos as falhas de integridade mecânica motivadas principalmente pela corrosão gerada a partir das condições inerentes de processo e natureza da matéria prima (petróleo). Os maiores desastres relatados desde 1974 implicaram numa perda patrimonial de 43,2 bilhões de dólares. Um valor insignificante quando comparado as 481 mortes de trabalhadores que se soma as dores crônicas e psicológicas dos familiares e amigos que permanecerão até o fim de suas vidas.

Figura 2 - As indústrias do setor de petróleo e gás com maiores perdas patrimoniais entre os anos de 2000 e 2019 causadas por eventos catastróficos.



Fonte: Adaptado de Marsh JLT specialty (2021).

O estudo conclui que para garantir a integridade mecânica dos equipamentos é necessário um eficiente programa de monitoramento e controle do processo corrosivo. É nesta linha de raciocínio que esta pesquisa realizada numa refinaria de petróleo busca atuar – encontrar a melhor condição de neutralização do processo corrosivo a partir dos resultados de técnicas de monitoramento da corrosão e analíticas do meio corrosivo para garantir a segurança do processo e das pessoas.

A maioria dos problemas de corrosão nas Refinarias de petróleo não são causados pelos hidrocarbonetos em si, mas pelos compostos inorgânicos presentes no petróleo como: água (H_2O), sulfeto de hidrogênio (H_2S), ácido sulfúrico (H_2SO_4), dióxido de carbono (CO_2), ácido clorídrico (HCl) e outros ácidos orgânicos de cadeias curtas e longas presentes na carga de petróleo (NACE, 2009). O ácido clorídrico presente no sistema de topo da torre de destilação atmosférica é proveniente dos sais (cloreto de sódio [$NaCl$], cloreto de cálcio [$CaCl_2$] e cloreto de magnésio [$MgCl_2$]) presentes na composição do óleo e que sofrem hidrólise quando aquecidos pela bateria de trocadores de calor e fornos da unidade de destilação. O cloreto de sódio praticamente não sofre hidrólise na faixa de temperatura de trabalho de uma unidade de destilação atmosférica. Sendo a principal fonte de cloretos de hidrogênio gasoso a hidrólise do cloreto de magnésio e, em menor extensão, a hidrólise do cloreto de cálcio conforme pode ser observada na Tabela 1 (NACE, 2009).

Tabela 1 - Reações e temperaturas de hidrólise dos sais de cloreto de magnésio, cálcio e sódio.

| Reação | Temperatura inicial aproximada, °C (°F) | Aproximação do percentual de hidrólise a 340 °C (650 °F) |
|--|---|--|
| $\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$ | 120 (248) | 90% |
| $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$ | 210 (410) | 10% |
| $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{HCl}$ | >500 (>930) | 2% |

Fonte: NACE (2009).

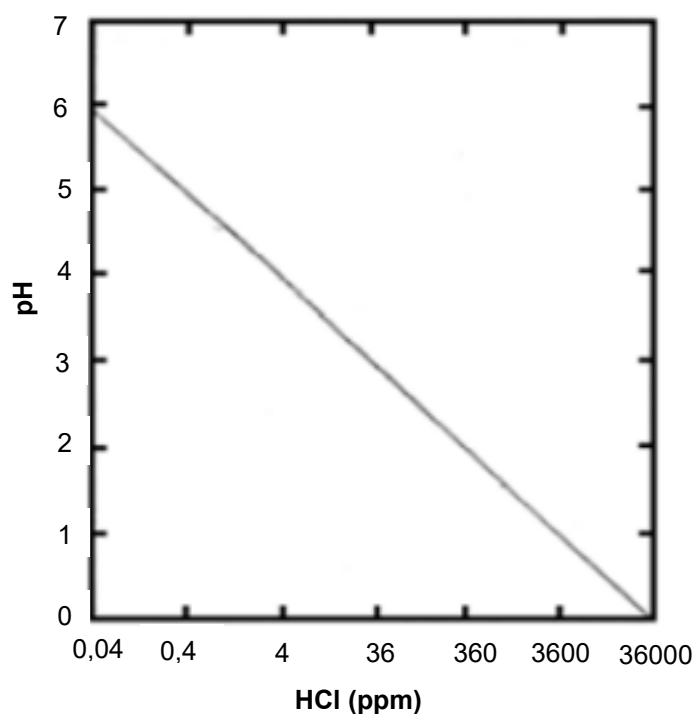
De acordo com Couper (1964), na temperatura de 315 °C, cerca de 50% do MgCl_2 e 2% do CaCl_2 são decompostos, se presentes em uma solução aquosa, neutra, em óleos isentos de ácidos. Entretanto, a maioria dos óleos crus contém ácidos que são capazes de aumentar acentuadamente a decomposição dos cloretos, inclusive do cloreto de sódio em trinta vezes na presença de ácidos naftênicos (EATON, 2007).

A dessalgadora é o principal equipamento responsável pelo abatimento de cloretos nos sistemas de topo das torres de fracionamento. O processo de dessalgação normalmente recebe o petróleo numa faixa de temperatura entre 120 °C e 165 °C e o mesmo consiste na remoção de água no petróleo (desidratação), sais (cloretos), sólidos e outros contaminantes. Por outro lado, segundo a NACE (2009), em função da dessalgação nunca alcançar 100% de eficiência, sempre haverá passagem de sais de cloro no petróleo. Segundo Dion (1995) e Binford (1995) mesmo uma refinaria com duplo estágio de dessalgação – semelhante a este estudo – o sistema de topo de uma unidade de destilação pode apresentar uma elevada concentração de cloretos, com até 300 ppm. E esses sais remanescentes presentes no petróleo “dessalgado” sofrem hidrólise ao receber uma carga térmica adicional da bateria de trocadores de calor e fornos da destilação. A torre de fracionamento atmosférica de petróleo é normalmente aquela que recebe o óleo processado mais próximo da temperatura onde ocorre maior percentual de hidrólise dos sais remanescentes, em torno de 340 °C, implicando numa maior concentração de ácido clorídrico e problemas com corrosão severa após o resfriamento do produto na saída do topo da torre.

Outra fonte de ácido clorídrico que promove corrosão em sistema de topo é o cloreto orgânico que não é removido nas dessalgadoras. Um limite superior a 3 ppm

já é considerado alto do ponto de vista de corrosão - sendo mais aceitável um valor de 1 ppm no petróleo dessalgado. Considerando que a quantidade de ácido clorídrico é praticamente dobrada na bateria de pré-aquecimento e fornos, esta concentração ainda é considerada danosa aos equipamentos de acordo com o estudo de Gutzeit (2000). O gráfico apresentado na Figura 3 demonstra a relação de pH com a concentração de HCl.

Figura 3 - Relação entre o pH e a concentração de ácido clorídrico.



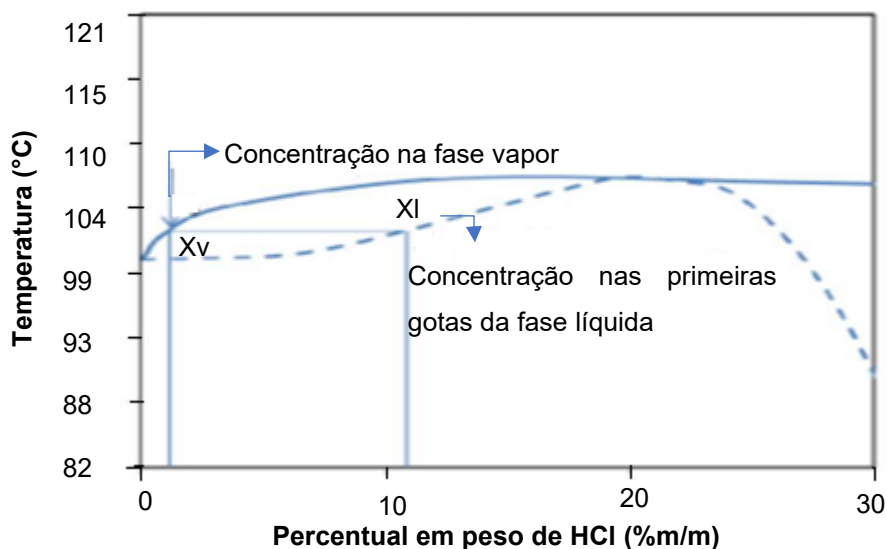
Fonte: Adaptado de Gutzeit (2000).

De acordo com Fontana (1987) a corrosão eletroquímica será tanto mais intensa quanto menor o valor de pH, pois maior será a mobilidade iônica. Durante a corrosão metálica, a taxa de oxidação ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) é igual a taxa de redução ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$); e, estas reações ocorrem simultaneamente, aceleradas especialmente a partir da difusão dos íons Fe^{2+} na solução, diluindo a região adjacente à superfície metálica, e pela maior concentração de íons H^+ para a reação catódica.

Quando os gases entram em contato com a superfície fria do metal a uma temperatura próxima a temperatura do ponto de orvalho inicia o processo de formação das primeiras gotas com elevada concentração de ácido clorídrico, mesmo em pequenas quantidades de HCl na fase vapor conforme pode ser observado no

diagrama de fase binário da Figura 4. Com o resfriamento dos gases há redução da fração gasosa e aumento da fração líquida até o último condensado estar bem diluído.

Figura 4 - Diagrama de fase vapor e líquido para o sistema HCl/H₂O.



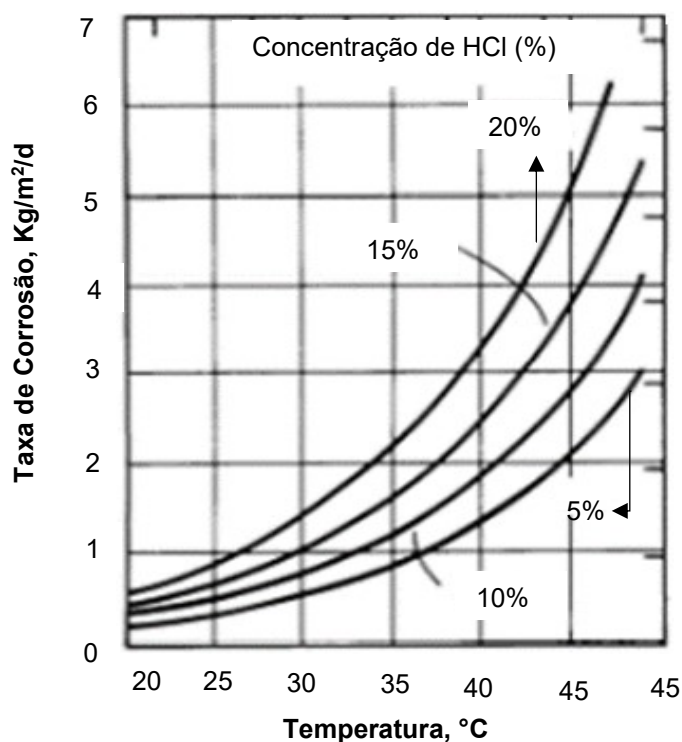
Fonte: Adaptado de Sun e Fan (2010).

Em aplicações reais, menores concentrações de ácido clorídrico estão geralmente presentes. A corrosão por condensação ácida pode ser encontrada em fornos que queimam gás ou óleo e utilizam uma parcela do próprio gás de combustão para aquecer o ar que entra para combustão no forno por meio de um trocador de calor rotativo (KIVISÄKK, 2003). Em uma usina na Suécia os gases de combustão continham entre 300 ppm e 400 ppm de ácido clorídrico e quando condensavam a 40 °C correspondendo a uma concentração aproximada de 1% HCl, sem injeção de água (SOLLENBERG, 1993).

Outra situação com potencial para formação de ácido clorídrico é a condensação dos gases que saem pelo topo de torres fracionadoras e são resfriados nos trocadores de calor, conhecidos também como condensadores de topo, como é o caso deste estudo. Quando a temperatura fica acima do ponto de orvalho não é esperado formação de condensado, logo o ácido clorídrico fica na fase vapor e não causa corrosão significativa. Esse é um dos motivos pelos quais a seção superior do topo da torre de destilação atmosférica opera normalmente em temperaturas entre 120 °C e 130 °C (GROYSMAN, 2010). Os hidrocarbonetos leves que saem pela tubulação do sistema de topo da torre junto com vapores de água, cloreto de hidrogênio e gases de sulfeto de hidrogênio são resfriados no trocador de calor e a

temperatura dos gases mantém-se abaixo de 100 °C. Nessa condição o ácido clorídrico presente na fase vapor, tende a migrar para a parcela inicial de água condensada, formando uma solução ácida extremamente corrosiva para o aço carbono, com pH entre 1 e 2, dependendo da quantidade de HCl que sai do topo da torre de destilação atmosférica de petróleo (NACE, 2013). A temperatura inicial de condensação ácida pode iniciar em temperatura acima de 100°C a depender da quantidade de vapor de retificação que é adicionado na torre de fracionamento de petróleo (SUBRAMANIAN, 2020). O aumento da concentração de ácido clorídrico ou temperatura implicam no aumento da taxa de corrosão conforme demonstrado no gráfico da Figura 5 (ASM HANDBOOK, 1987).

Figura 5 - Taxa de corrosão do aço carbono em diferentes concentrações de ácido clorídrico e temperatura.



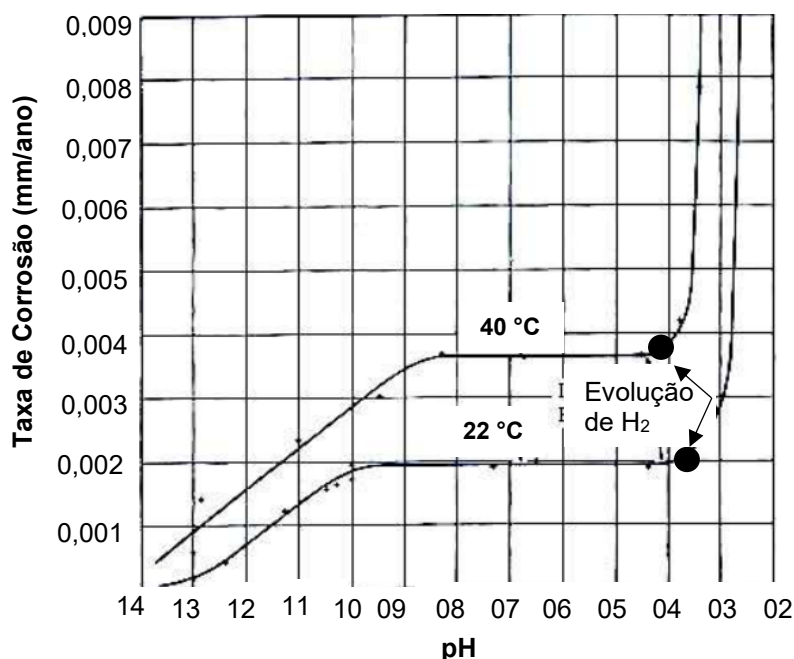
Fonte: Adaptado de ASM HANDBOOK (1987).

O processo corrosivo se deve principalmente à reação do HCl com o Fe presente no aço que compõe os equipamentos conforme equação 1.



No estudo de Whitman *et al.*, (1924), realizado a partir de soluções aquosas contendo HCL e NaOH em diferentes concentrações e mantido a pressão parcial de oxigênio fixa, observa-se pelo gráfico da Figura 6 que o aumento de 18 °C implica num aumento de taxa de corrosão para qualquer faixa de pH. Isto é ainda mais preocupante para valores de pH menores que 3,5 no qual a taxa de corrosão é severa para o aço carbono passado de 0,009 in/ano (0,2286 mm/ano) e saindo da escala do gráfico. Uma condição facilmente encontrada no ponto de orvalho da água a partir do sistema de topo de destilação atmosférica e na temperatura próxima dos 100 °C onde a neutralização ainda não é eficiente. Segundo o artigo, entre os valores de pH 4,0 e 9,5 é produzida uma camada protetora de hidróxido de ferro – Fe (OH)₂ na superfície do metal. Entretanto, essa camada pode facilmente se desestabilizar e alterar a taxa de corrosão na presença das seguintes condições: teor de oxigênio, velocidade de fluxo e aumento de temperatura.

Figura 6 - Efeito do pH na corrosão do aço-C em ensaio de imersão na pressão atmosférica.



Fonte: Adaptado de Whitman *et al.*, (1924).

A ocorrência de vazamentos de hidrocarboneto é frequente em trocadores de calor e tubulações do sistema de topo das torres de destilação atmosférica utilizadas em refinarias de petróleo em todo o mundo devido principalmente aos problemas de corrosão por ácido clorídrico (RUE e HOFFMAN, 1981). Há relatos de falha em tubos novos do trocador do sistema de topo da torre atmosférica após dezoito dias de

operação devido a corrosão por ácido clorídrico/cloreto de amina (API 571, 2011). O sistema de topo de uma determinada refinaria sofreu aumento de taxa de corrosão de 0,13 a 0,25 mm/ano para 1,3 a 1,5 mm/ano devido a participação de um novo óleo na sua carga processada (20 a 25%) que causou um aumento de 10 a 20 ppm para valores acima de 200 ppm de halogenatos. O halogênio identificado foi o brometo utilizado em fluidos de completação que contaminou o petróleo bruto do fornecedor (NACE, 2009). Segundo Ropital (2009), os petróleos têm diferenças de composição química e quantidades de contaminantes (cloreto, enxofre, ácidos naftênicos) dependendo do local de onde ele é extraído. Muitas refinarias da Europa construídas entre 1950 e 1960 foram projetadas para processar um petróleo com baixo teor de contaminantes, com o passar do tempo tiveram que trabalhar com outros tipos de petróleo devido ao aumento de demanda por combustível. Esta alteração reduziu a resistência a corrosão de alguns equipamentos das refinarias que inicialmente não tinham sido projetados para operar com outros tipos de contaminantes e quantidades.

Embora seja conhecido pela literatura que o HCl (ácido clorídrico) é o principal agente no processo de corrosão, deve-se levar em consideração a participação do H₂S(l) (ácido sulfídrico) que pode aumentar a geração de HCl, segunda a equação 2, e, outros ácidos como H₂CO₃ (ácido carbônico), ácidos orgânicos/carboxílicos de cadeia curta (acético, propiônico, butírico) e longa que podem impactar na taxa de corrosão do sistema de topo da torre de destilação atmosférica (NACE, 2009).



Para o controle eficaz da corrosão, é fundamental manter uma boa otimização da dessalgação para controlar o teor de cloreto no cru dessalgado e conseqüentemente uma baixa concentração de ácido clorídrico no topo da torre. Complementar ao processo de dessalgação é comum a utilização de soda cáustica (NaOH) para reagir com os sais de cloreto de magnésio (MgCl₂) e cloreto de cálcio (CaCl₂) para formação de NaCl, antes da hidrólise destes sais nos fornos. As reações químicas entre esses sais estão demonstradas nas equações 3 e 4. O sal NaCl é praticamente estável na faixa de temperatura de operação da unidade de destilação. Eventuais formações de ácido clorídrico também serão neutralizadas pelo hidróxido de sódio (NaOH) conforme apresentado na equação 5 (NACE, 2009).

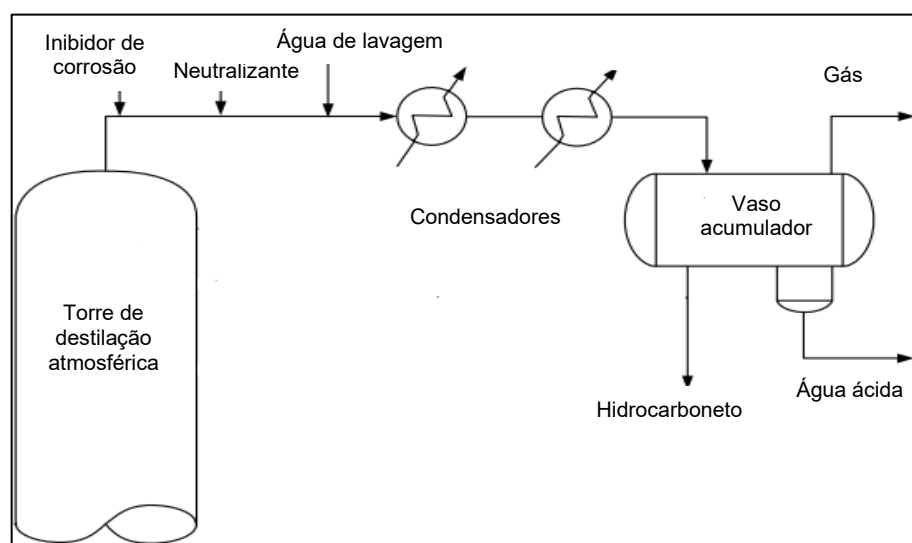


Mesmo com todas essas medidas utilizadas para abatimento do cloreto no petróleo, muitas vezes é inevitável a formação de ácido clorídrico no sistema de topo da torre. Em função disso é de grande importância um sistema de neutralização para neutralizar os ácidos e, simultaneamente, evitar que os sais formados em decorrência desta reação se depositem em equipamentos a jusante através da injeção de água de lavagem.

3.1.2 Neutralização do sistema de topo

A estratégia mais adotada por refinadores de todo o mundo para redução da corrosão por ácido clorídrico é a neutralização por meio da utilização de uma solução com pH básico (GOMAN, *et al.*, 1998). O uso de água de lavagem e inibidores de corrosão filmico auxiliam no controle do processo corrosivo em conjunto com a neutralização do sistema de topo (Figura 7).

Figura 7 - Desenho esquemático do sistema de topo da torre de destilação atmosférica demonstrando a disposição dos equipamentos e medidas de controle da corrosão.

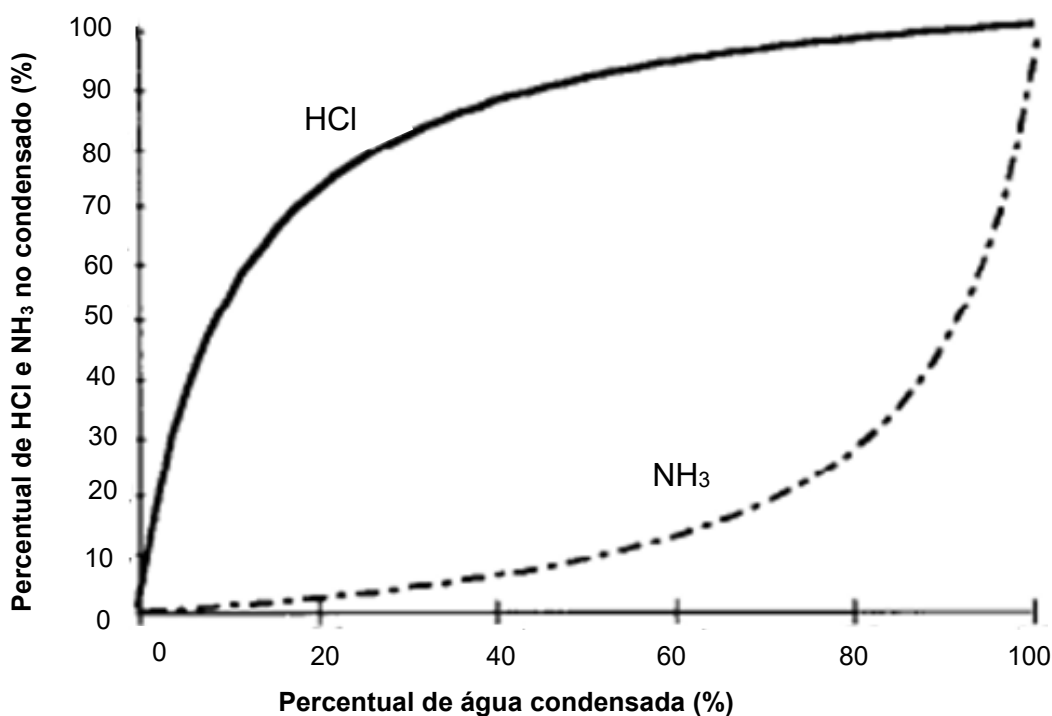


Fonte: Adaptado de NACE (2013).

Segundo Kapusta et al., (2003) a corrosão do sistema de topo da torre de destilação atmosférica pode apresentar bons resultados se a concentração de cloreto no condensado de água ácida estiver entre 40 e 50 ppm; enquanto uma concentração de cloreto superior a 100 ppm torna o controle da corrosão bastante difícil no início de condensação ácida. Os autores Groysman (2010) e Gutzeit (2000) são mais conservadores e afirmam que para um controle de corrosão satisfatório do sistema de topo é necessário que o teor de cloreto seja inferior a 20 ppm.

Desde o momento em que o mecanismo de corrosão por condensação ácida no sistema de topo tem sido identificado, utiliza-se amônia como neutralizante e, esse tem garantido satisfatoriamente o controle do pH entre 6 e 7 da água que acumula no vaso acumulador, comumente conhecida como água ácida. Entretanto, no local onde se inicia a condensação tem se percebido elevadas taxas de corrosão. Isto se deve a baixa eficiência de neutralização ácida pela amônia na temperatura onde se inicia as primeiras gotas do condensado conforme pode ser verificado no gráfico da Figura 8 (TRACE, 1981).

Figura 8 - Concentração de ácido clorídrico (HCl) e amônia (NH₃) em função da quantidade de água condensada.



Fonte: Adaptado de Trace (1981).

No trabalho de Jambo et al (2002) era utilizado amônia gasosa como neutralizante na unidade destilação que não possuía um controle de pH contínuo. Inicialmente as medições eram aleatórias e feitas manualmente, quando a média foi de 7,1, desvio padrão de 3,11, a taxa de corrosão encontrada foi acima de 1,0 mm/ano. Com o advento das medições direta e contínua de pH na tubulação houve melhora sensível na estabilidade de pH que apresentou média igual a 7,4, desvio padrão de 0,78 e taxas de 0,15 mm/ano. Embora a utilização da amônia gasosa seja de baixo custo, há dificuldades no controle da sua taxa de injeção e conseqüentemente no pH no início de condensação, além de favorecer uma maior taxa de deposição de sal de cloreto de amônia acima da temperatura de início condensação, o que pode causar a obstrução dos tubos de troca térmica e impedir o escoamento do gás e líquido. Por outro lado, a amônia utilizada na forma de solução aquosa permite um melhor controle de vazão e menores variações de pH. Além disso ela pode ser encontrada nas unidades de hidrotreatamento e fluidizada de craqueamento catalítico (FCC) de uma refinaria. A utilização de um neutralizante gerado pelo próprio processo tem as vantagens de baixos custos e impactos ambientais. Assim, a utilização de amônia na forma de solução aquosa tem sido cada vez mais utilizada por refinadores de petróleo.

Uma outra alternativa de neutralizante bastante utilizada em substituição a amônia é a solução de amina neutralizante fornecida por empresas especializadas que realizam ensaios laboratórios e utilizam seus próprios softwares de simulações iônicas para demonstrar sua eficácia no controle da corrosão. A amina neutralizante tem uma temperatura de ebulição próxima da água e baixa volatilidade que possibilita um melhor controle do pH nas primeiras gotas de condensado formado (GOMAN, *et al.*, 1998). Entretanto, a deposição do sal é um problema decorrente tanto da amônia quanto da amina neutralizante se esta não for selecionada adequadamente para uma determinada aplicação. A formação do cloreto de amônia ou hidrocloreto de amina é um fenômeno que ocorre por meio da interação química das espécies de amina e cloreto de hidrogênio (equação 6).



A deposição de sal ocorre quando o produto da pressão parcial da amônia ou amina livre e cloreto de hidrogênio livre é maior do que a constante de dissociação

(Kp) do sal na temperatura do sistema (FARRINGTON *et al*, 1970) conforme apresentado na equação 7.

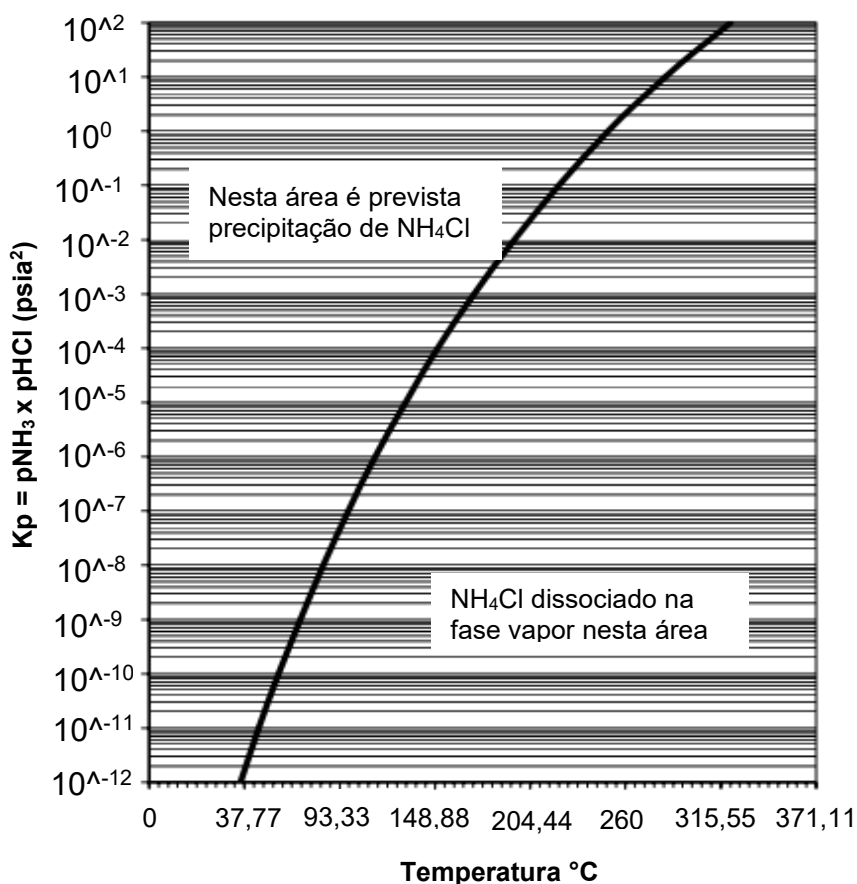
$$K_p \text{ (psia}^2\text{)} = p_{\text{NH}_3} \times p_{\text{HCl}} \quad (7)$$

p_{NH_3} (psia) = pressão parcial do NH_3

p_{HCl} (psia) = pressão parcial do HCl

O valor de K_p define a quantidade máxima de amônia e HCl que pode existir em uma determinada temperatura na fase vapor. Se as pressões parciais dos componentes são baixas ou a temperatura é alta, a amônia livre e o ácido serão termodinamicamente mais estáveis do que o sal de hidrocloreto e a deposição não ocorrerá conforme pode ser verificado no gráfico da Figura 9.

Figura 9 - Temperatura estimada de deposição do cloreto de amônia (NH_4Cl) em função da constante de dissociação.



Fonte: Adaptado de API (2004).

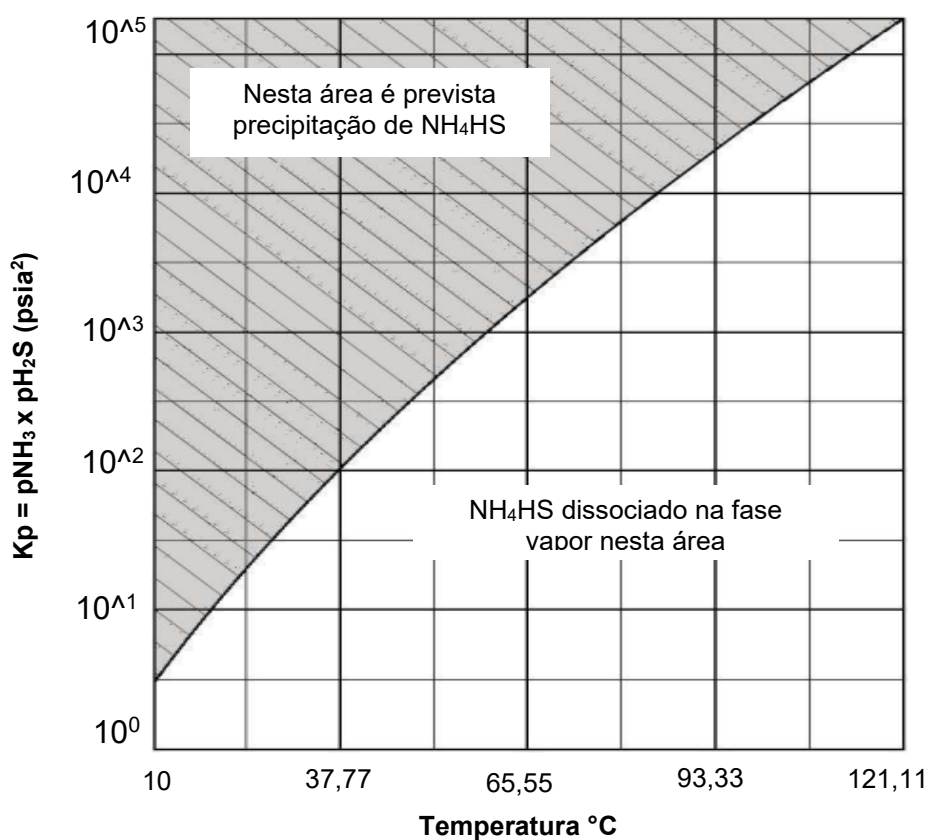
Além da precipitação de cloreto de amônia (equação 6), a presença de enxofre pode causar a formação de bissulfeto de amônia que também pode causar altas taxas de corrosão localizada sob depósito (equação 8).



O mesmo procedimento vale para os dois compostos, sendo calculado o produto das pressões parciais (K_p) e observado no gráfico a temperatura onde é possível a ocorrência do fenômeno (API 571, 2011) conforme demonstrado na equação 9 e gráfico da Figura 10.

$$K_p = p\text{NH}_3 \times p\text{H}_2\text{S} \quad (9)$$

Figura 10 - Temperatura estimada de deposição do bissulfeto de amônia (NH_4HS) em função da constante de dissociação.

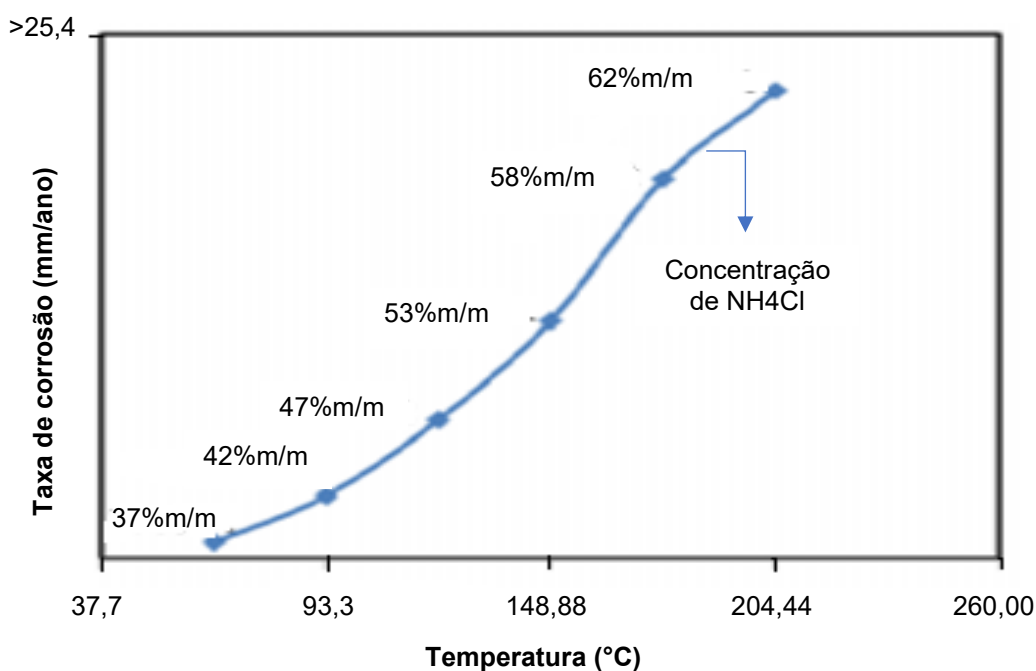


Deve-se ressaltar que os aspectos da cinética de reação e precipitação não são considerados nestas curvas, pois foram traçadas em condições de equilíbrio termodinâmico. Observa-se ainda que as temperaturas de precipitação do NH_4Cl são superiores às do NH_4HS , mesmo em pressões parciais baixas. Em especial os sais de cloreto de amônia ou hidrocloreto de amina tendem a aderir fortemente a superfície do aço e, na presença de umidade do próprio processo, formam uma solução aquosa com pH inferior a 5 que pode causar taxas de corrosão severas. Assim, por outro lado, o produto usado para controlar a corrosão uniforme por condensação ácida pode intensificar a corrosão localizada sob depósito se não for aplicado adequadamente (VETTERS, 2021).

A corrosão por cloreto de amônia (NH_4Cl) é uma das principais causas de falhas em equipamentos e tubulação em áreas de geração e tratamento de hidrocarbonetos nas refinarias, como por exemplo: efluentes das unidades de hidroprocessamento, sistema de topo da torre de destilação, unidade de craqueamento térmico retardado, unidades de conversão catalíticas e sistema de gás de reciclo em unidades de reforma catalítica (SINGH e HARVEY, 2000). A maioria dos equipamentos das unidades mencionadas acima são fabricadas em aço carbono e a presença de um sal de cloreto de amônia, na presença de pequenas quantidades de água, pode causar taxas superiores a 2,5mm/ano no aço carbono (API 571, 2011).

Segundo Sun e Fun (2010) a taxa de corrosão é inferior a 20 mpy (0,508 mm/ano) a temperatura ambiente, enquanto em altas temperaturas pode exceder 1000 mpy (25,4 mm/ano). Nesse mesmo estudo laboratorial utilizando os dados de taxa de corrosão por perda de massa e modelos matemáticos a agressividade da corrosão por cloreto de amônia aumenta com a temperatura e concentração de saturação do sal, conforme pode ser verificado no gráfico da Figura 11.

Figura 11 - Taxa de corrosão do aço carbono em função da temperatura e concentração de saturação cloreto de amônia.



Fonte: Adaptado de Sun et al (2010).

Sendo inevitável a formação do sal, a corrosão é normalmente controlada por meio da injeção de água de lavagem antes da formação do sal uma vez que o sal de cloreto de amônia (NH_4Cl) diluído normalmente não oferece corrosão significativa (NACE, 2009). A injeção de água de lavagem confere maior flexibilidade à refinaria quanto a seleção de neutralizantes. Ela é responsável por forçar o início de condensação dos gases, prevenindo a deposição de sais e participando no processo de diluição do ácido (VETTERS, 2021). Para um bom controle a formação de depósito é desejável evitar a formação de zonas de estagnação, o que poderia propiciar a formação e acúmulo de sais (RUE e EDMONDSON, 2001). Em resumo, a seleção do neutralizante baseia-se em alguns parâmetros chaves: i) ele deve ser uma base forte o suficiente para aumentar o valor de pH para o ponto de orvalho da água; ii) a natureza do sal neutralizado não pode ser corrosiva; iii) a formação do sal não pode acontecer antes da formação do condensado ou do ponto de injeção da água de lavagem (VETTERS, 2021).

A manutenção da corrosão a níveis aceitáveis de taxa por meio do controle e estabilidade do pH através do uso de neutralizantes e água de lavagem para solubilização dos sais são essenciais. Adicionalmente a isso, refinarias de todo o

mundo costumam utilizar inibidores de corrosão filmico para auxiliar no retardo do processo corrosivo.

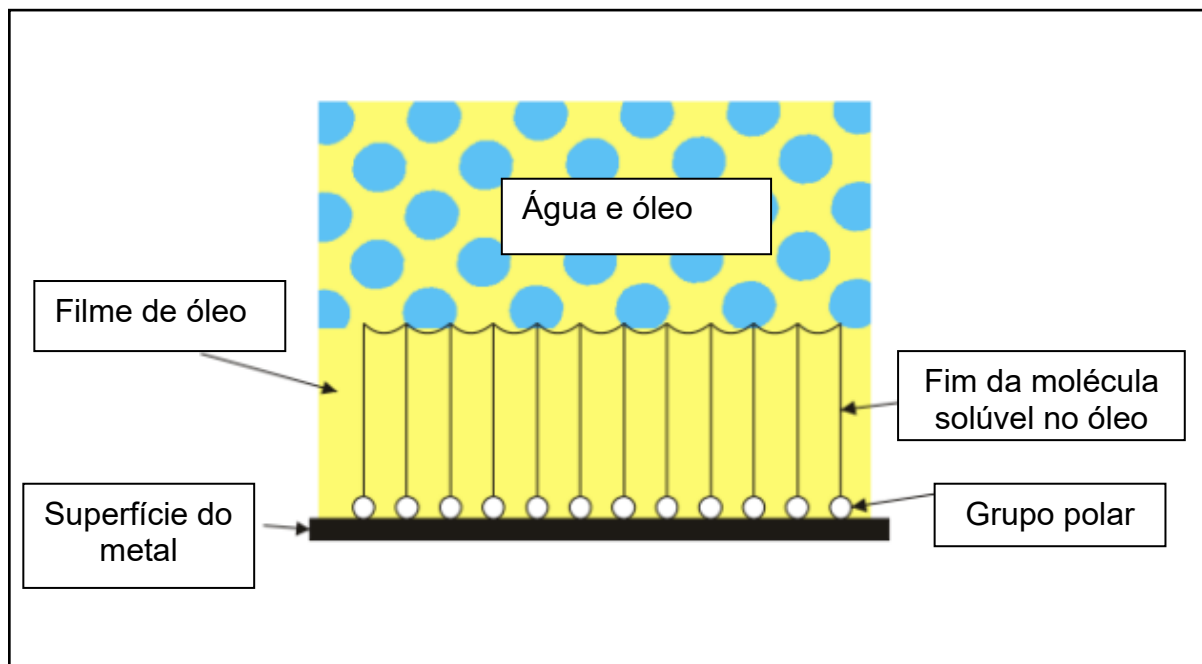
3.2 Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão são normalmente confundidos com aminas neutralizantes e vice-versa. Porém eles se diferem em estrutura química, função e propriedades básicas. Segundo Gutzeit (2000), o inibidor de corrosão a base de amina é formado por cadeia longas de carbono (C12 a C24) que forma um filme protetor sobre a superfície do metal com a função de repelir o condensado corrosivo no sistema de topo da torre de destilação atmosférica. Enquanto o neutralizante a base de amina é formada por cadeia curtas de carbono (C3 a C6) com a função de neutralizar o ácido clorídrico.

Na indústria de petróleo e gás, é fundamental estender a vida dos equipamentos ou evitar que eles falhem antes do tempo previsto para a manutenção programada. A utilização de inibidores de corrosão é uma medida econômica e pode ser eficaz na redução das probabilidades de falhas mecânicas, evitando contaminação de produtos e perdas de transferência térmica (AHMAD e RAHUMA, 2014).

O processo de inibição da corrosão acontece por meio da adsorção das moléculas orgânicas com a superfície do metal formando uma barreira contra a ação do meio. O mecanismo de operação de um inibidor de corrosão em meio ácido se difere do meio neutro (SANGEETHA et al, 2011). A inibição da corrosão em meio ácido consiste na reação do inibidor de corrosão com o óxido livre do metal seguido pelo retardo da reação eletroquímica catódica/anódica (SANGEETHA et al, 2011). O grupo polar da molécula orgânica do inibidor é direcionada para o metal e o grupo não polar é direcionado verticalmente na direção inversa repelindo as espécies corrosivas contidas normalmente na água (Figura 12).

Figura 12 - Desenho esquemático e simplificado demonstrando como o inibidor de corrosão filmico reduz o contato da água com a superfície do metal.



Fonte: Modificado de Palou, et al. (2014).

O inibidor de corrosão pode ser efetivo para algumas condições de processo e outras não, portanto, é conveniente considerar alguns fatores como: estrutura química do inibidor, composição química do meio, natureza da superfície do metal, condições operacionais (temperatura, pressão, pH, etc), solubilidade no meio e estabilidade térmica do inibidor – temperaturas acima das quais o inibidor se degrada e perde sua efetividade (PALOU *et al.*, 2014). Atualmente, inibidores de corrosão orgânicos não são recomendados para temperaturas acima de 150 °C (SMITH, 1999). Inibidores orgânicos a base de amina como são hidrofóbicos e são adsorvidos em toda a superfície de um metal corroído quando presente em suficiente concentração (WELLE, *et al.*, 1997; Brundle, *et al.*, 1996). A resistência a essa adsorção é denominada como um fator de solubilidade. Por exemplo, a corrosão causada pelo etileno glicol em sistemas de água de resfriamento pode ser controlada pelo uso do inibidor ethanolamine. A Tabela 2 demonstra a eficiência do inibidor de corrosão TCA

(Trans-Cinnamaldeído) na redução da taxa de corrosão do aço carbono por meio do aumento da concentração em meio de 6M HCl.

Tabela 2 - Eficiência do inibidor Trans- Cinnamaldeído (TCA) na corrosão do aço carbono exposto ao meio de 6M HCl.

| TCA, ppm | R_p , $\Omega \cdot \text{cm}^2$ | Corrente de corrosão $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | Taxa de corrosão (mm/ano) | Eficiência (%) |
|----------|------------------------------------|--|------------------------------|-------------------|
| 0 | 14 | 1.55 | 18.0 | 0 |
| 250 | 35 | 0.62 | 7.2 | 60 |
| 1000 | 143 | 0.152 | 1.76 | 90 |
| 5000 | 223 | 0.097 | 1.13 | 94 |

Fonte: Adaptado de Universidad Veracruzana, 2016.

De um modo geral, os inibidores utilizados na produção de petróleo podem ser classificados na seguinte forma (LAHODNY-SARC, 1994; BRZESZCZ E TURKIEWICZ, 2015; AHMAD, et. al.,2014):

- Aminas/Imidazolinias;
- Sais nitrogenadas com ácidos carboxílicos;
- Nitrogênio quartenário;
- Nitrogênio de cadeia heterocíclica contendo fósforo (P), enxofre (S) e oxigênio.

Aminas e imidazolinias, aditivos químicos utilizados neste estudo, normalmente são usados na tentativa de reduzir a corrosão interna nos equipamentos de processo das indústrias de petróleo e gás. Eles são utilizados de modo contínuo ou periódico, em concentrações que variam normalmente de 15 a 50 ppm do líquido total. Os inibidores a base de amina não são eficientes em meios contendo oxigênio, enquanto a imidazolina podem ser utilizados em meios contendo oxigênio e são mais efetivos em meios contendo filmes de sulfeto.

Uma variedade de novos inibidores está sendo desenvolvidos para combater a corrosão nas indústrias de petróleo e gás, particularmente na direção de serem mais toleráveis a contaminação por oxigênio e controlar a corrosão em meios contendo elevada quantidades de CO_2 e baixa concentração de H_2S (FRENCH e *et al*, 1989). Outros contaminantes como ácido clorídrico (HCl) e carboxílicos são desprezados

durante o aquecimento do petróleo e podem causar uma corrosão localizada que é de 10 a 100 vezes superior a taxa de corrosão uniforme.

Para a aderência do inibidor de corrosão é necessário que a superfície esteja limpa, sem contaminação por óleo, produtos de corrosão ou partículas sólidas. Condições superficiais difíceis de serem obtidas para a maioria dos fluidos corrosivos que operam os equipamentos de processo de uma refinaria de petróleo. Outra variável importante a considerar é o regime de fluxo de injeção do inibidor de corrosão que deve garantir a atuação do inibidor em toda a superfície. Para definir esse regime, é possível medir a eficiência do inibidor de corrosão por meio do acompanhamento da taxa de corrosão do equipamento utilizando técnicas de monitoramento da corrosão. O item 3.6 desta revisão bibliográfica traz alguns exemplos práticos e experimentais sobre a eficiência de neutralizantes e inibidores de corrosão na alteração da taxa de corrosão.

Os inibidores de corrosão podem ser corrosivos se a sua concentração for deficiente e utilizados em temperaturas altas. No trabalho de Gutzeit (2000), o inibidor concentrado formou um depósito corrosivo na fase vapor causando o vazamento de hidrocarboneto do sistema de topo de uma torre de destilação atmosférica após dois anos de operação com taxas de corrosão de até 1,5 mm/ano. Segundo Gutzeit (2000), a maioria dos inibidores de corrosão são inefetivos nas seguintes situações:

Utilizados em vapor numa velocidade acima de 15 m/s;

Em temperatura acima de 150 °C;

Contra corrosão sob depósito causado por cloreto de amônia, hidrocloretos a base neutralizante orgânico, ou depósito de produtos de corrosão.

Contra ácido clorídrico (HCl) quando o inibidor reage com o ácido para formar um sal de amina que é menos protetor do que o inibidor original.

A Tabela 3 traz um resumo da taxa de corrosão do aço carbono exposto a uma condição concentrada de inibidor de corrosão em função da temperatura.

Tabela 3 - Taxa de corrosão do aço carbono em função da temperatura exposto a um inibidor de corrosão sem diluição.

| Temperatura (°C) | Taxa de corrosão (mm/ano) |
|------------------|---------------------------|
| 93 | 0 |
| 120 | 0,1 - 0,25 |
| 177 | 0,5 - 1,0 |
| 260 | 1,0 - 5,0 |

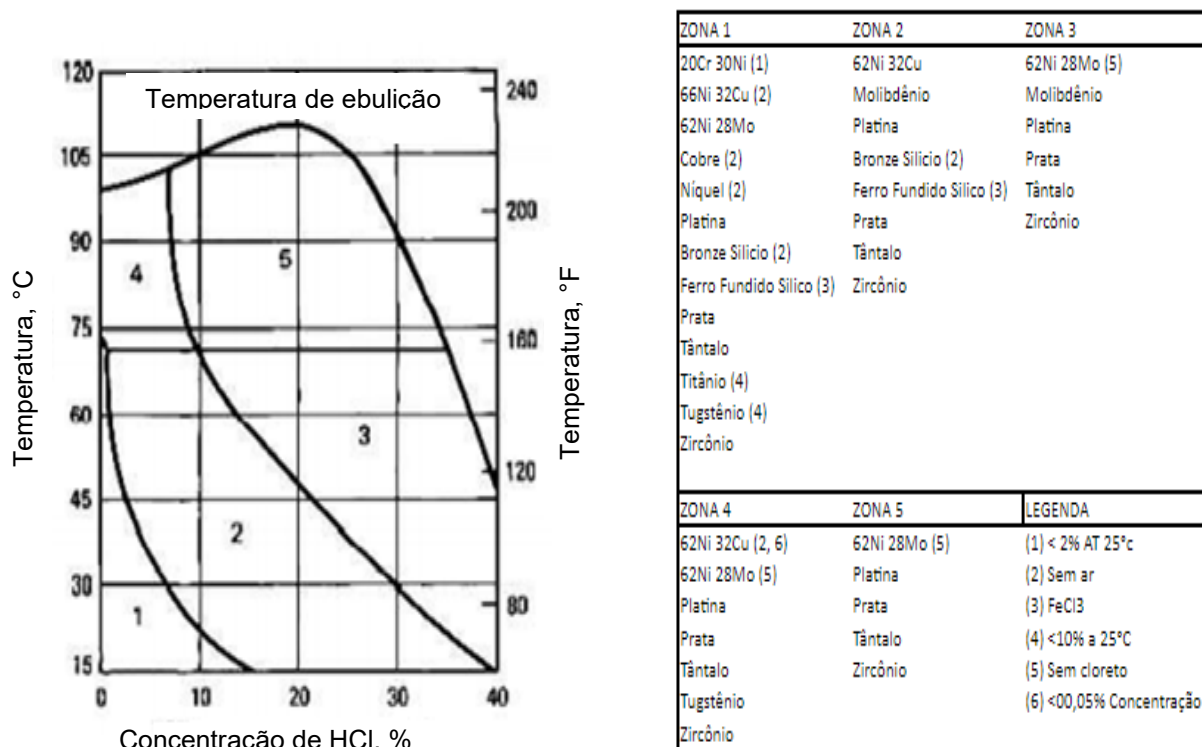
Fonte: Gutzeit, 2000.

Não sendo possível a redução da corrosão do aço carbono por meio das adequações de processo comentadas (otimização da dessalgação, injeção de soda, neutralização, água de lavagem, inibidores de corrosão filmico e etc), uma outra forma de tentar o controle da corrosão é a partir de alterações metalúrgicas. O comportamento de outros materiais mais nobres ao meio corrosivo do sistema de topo não será tratado neste estudo em específico, mas é necessário o seu conhecimento uma vez que tem sido uma alternativa cada vez mais utilizada em refinaria na tentativa de controlar a corrosão no sistema de topo.

3.3 Metalurgia

Os aços baixos carbono são os principais materiais utilizados na construção de equipamentos e tubulações da indústria de petróleo e gás devido principalmente a seu baixo custo e boas propriedades mecânicas (tenacidade, ductilidade e soldabilidade) para a maioria das condições exigidas pelo processo (KIEFNER e TRENCH, 2001). De maneira geral, os topos das Unidades de Destilação também são projetados em aço carbono e estão sujeitos principalmente aos mecanismos de corrosão por condensação ácida e cloreto de amônia (API 571, 2011). De acordo com o guia da NACE – Corrosion Data Survey (1985), uma solução aquosa contendo HCl em qualquer concentração (sem outros compostos) provoca taxas de corrosão superiores a 1,27 mm/ano em aço carbono. A Figura 13 apresenta um gráfico com as melhores práticas de seleção de materiais quanto a resistência a corrosão uniforme de acordo com a concentração de ácido clorídrico e temperatura.

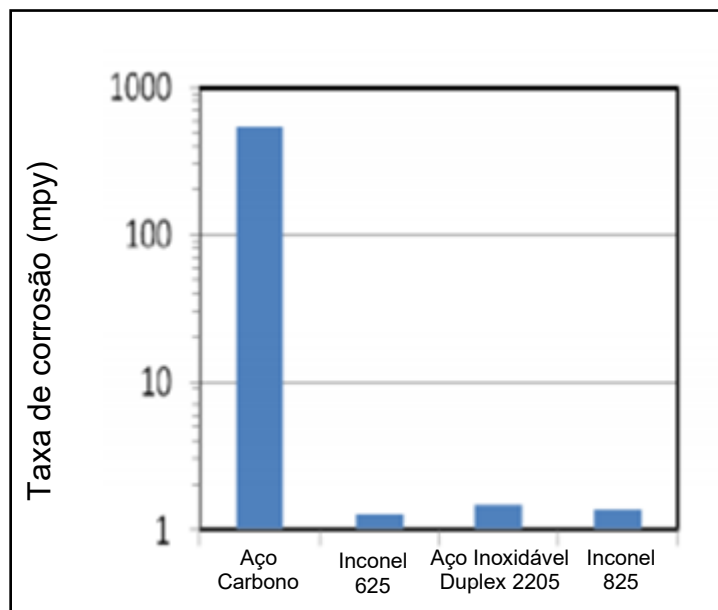
Figura 13 – Recomendação de ligas metálicas em função da temperatura e concentração de HCl.



Fonte: Adaptado de ASM HANDBOOK, 1987.

Por exemplo, considerando que o teor de HCl possa atingir um teor de até 5% na região de início de condensação nos tubos é recomendável a utilização dos materiais presente na região 4 (Figura 13). Infelizmente algumas ligas metálicas de menor custo como o aço inoxidável austenítico não tem potencial para substituir o aço carbono porque são susceptíveis a corrosão sob tensão por cloretos (BAGDASARIAN,1997). O uso do aço inoxidável duplex tem demonstrado uma resistência satisfatória a corrosão localizada e a corrosão sob tensão em efeito combinado de cloreto e sulfetos. As ligas de níquel (UNS N06625 e UNS N10276) também têm demonstrado uma boa performance tanto na resistência a corrosão por condensação ácida como por cloreto de amônia. Esses resultados também são corroborados na Figura 14.

Figura 14 - Taxa de corrosão por perda de massa de diferentes materiais submetidos a uma solução de 40%NH₄Cl a temperatura de 149 °C.



Fonte: Adaptado de Sun et al, 2010.

O uso de ligas metálicas nobres tem demonstrado um bom desempenho quanto a corrosão uniforme pelo ácido clorídrico e cloreto de amônia em comparação ao aço carbono, porém, deve-se considerar a possibilidade de estarem sujeitos a outros mecanismos de danos como a corrosão localizada e trincas que são mais difíceis de serem monitoradas e que dificulta uma manutenção preventiva de maior confiabilidade. Logo, a seleção de materiais sempre deve passar por uma análise crítica de acordo com o meio a qual será exposto. Os materiais listados acima são de elevado custo o que pode tornar o projeto do equipamento economicamente inviável.

Entende-se que o envelhecimento de uma unidade de processo pela corrosão é inevitável. E o tipo de mecanismo de corrosão e sua taxa dependem da natureza do meio na qual o material está exposto. Sendo assim, é indispensável a utilização de técnicas de monitoramento de corrosão e conhecimento das condições do meio para auxiliar na definição do melhor método de controle do processo corrosivo. Serão apresentadas a seguir algumas técnicas para monitoramento de taxa de corrosão utilizadas no gerenciamento da corrosão em sistemas de topo das torres e validação das melhorias de processo.

3.4 Monitoramento de corrosão

A taxa de corrosão determina por quanto tempo qualquer equipamento de processo pode ser operado de maneira segura e útil. A medição da taxa de corrosão e a ação para remediar as altas taxas de corrosão permitem que a operação da planta seja mais segura e econômica, ao mesmo tempo que reduz os custos de ciclo de vida associados a operação. Elas podem ajudar de várias maneiras:

- Avisa previamente uma possível condição de processo insegura que pode resultar em uma falha induzida por corrosão;
- Fornece dados para correlacionar os parâmetros de processo com a corrosividade do sistema.
- Permite um diagnóstico visual do fenômeno de corrosão da espécie, identificando sua causa que pode estar associada aos parâmetros de controle tais como pressão, temperatura, pH, fluxo, teor de contaminantes, etc.
- Possibilita avaliar a eficiência do inibidor químico e sua aplicação ideal na prevenção de corrosão.
- Fornece informações essenciais para um bom gerenciamento de manutenção preventiva e contínua da planta de processo.

As técnicas listadas acima formam o núcleo do sistema de monitoramento de corrosão de uma planta de processo. As outras técnicas são normalmente encontradas em aplicações específicas. Segundo a NACE (2013), as técnicas de monitoramento da corrosão mais utilizadas são: cupons de corrosão por perda de massa, resistência elétrica (RE), resistência por polarização linear (RPL) e ultrassom (US). Entre eles será dada maior atenção aos métodos físicos utilizados neste estudo que foram: cupons de corrosão por perda de massa e sonda de resistência elétrica.

3.4.1 Cupons de perda de massa

Esta técnica é a mais conhecida e simples. O método envolve expor uma espécie de material (cupom) em determinado ambiente de processo por uma determinada duração, sendo em seguida removido para limpeza, análise da morfologia da corrosão e cálculo da taxa de corrosão por perda de massa. Realizado

o cálculo da área útil inicial do cupom e a diferença de peso ocorrida durante o período exposto ao meio, a taxa de corrosão média pode ser calculada segundo a equação 10 obtida da norma ASTM G1.

$$TC = \frac{(K * W)}{A * T * D} \quad (10)$$

Onde:

T.C = taxa de corrosão (mm/ano);

K = constante de $8,76 \cdot 10^4$ para mm/ano;

W = diferença de massa (g) entre a inserção e a retirada;

A = área exposta do cupom (cm²);

T = tempo de exposição (horas);

D = massa específica (para aço carbono = 7,86 g/cm³).

O tempo de exposição do cupom para uma corrosão generalizada pode ser calculado pela equação (11) segundo a NACE TM0169 e ASTM G31 (2021).

$$\text{Tempo de duração (h)} = \frac{50}{\text{taxa de corrosão} \left(\frac{\text{mm}}{\text{ano}} \right)} \quad (11)$$

Segundo Groysman (2010), se a taxa de corrosão do aço carbono é medida num sistema com duas fases, por exemplo, hidrocarboneto e água a partir de um sistema de topo da coluna de destilação atmosférica de petróleo, o período de imersão pode variar de 40 a 180 dias ou mais dependendo da eficiência do inibidor de corrosão e neutralização.

Segundo Groysman (2010), as vantagens da técnica por perda de massa dos cupons são:

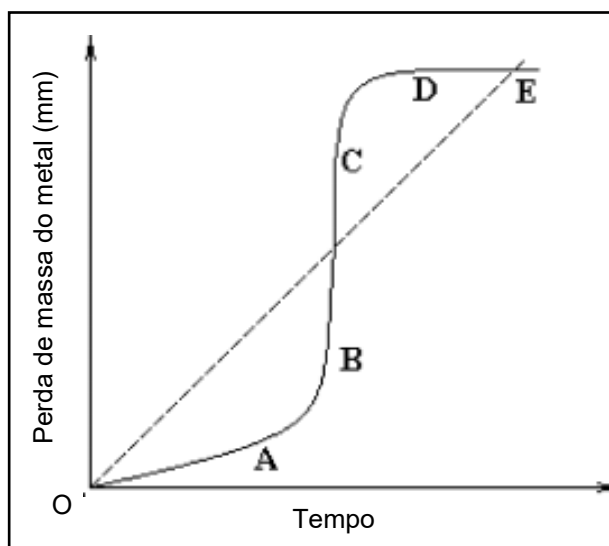
- Alta confiabilidade e com precisão de 3 a 5% de reprodutibilidade da taxa de corrosão;
- Serve como comparação com outros métodos de monitoramento da corrosão;
- Possibilita a obtenção de informação quantitativa sobre a taxa de corrosão por pites ao permitir medir sua profundidade com auxílio de técnicas microscópicas.

Para coletar informações sobre corrosão localizada por pites é preciso mais de 60 dias.

- Possibilita a medição da taxa de corrosão média em todos os meios: gás, líquido e escoamento de sólidos/partículas;
- Permite examinar o produto de corrosão e sua superfície para identificar o fenômeno e mecanismo de corrosão;
- Permite avaliar a eficiência do inibidor de corrosão e neutralizante.

Por outro lado, esta técnica também apresenta algumas limitações como por exemplo: é preciso esperar no mínimo de 30 a 40 dias, ou até mais, para receber uma informação confiável da taxa de corrosão. O monitoramento por perda de massa dos cupons é mais útil em ambientes onde as taxas de corrosão não sofrem mudanças significativas por longos períodos, uma vez que a taxa média obtida pelo cupom pode omitir uma variação significativa da agressividade do meio que aconteceu num curto intervalo de tempo conforme demonstrado em um exemplo no gráfico da figura 15 (região BC).

Figura 15 – Gráfico esquemático típico de perda de metal com o tempo.



Notas:

- (OE) taxa de corrosão média do total de tempo exposto do cupom;
- (AO e DE) Taxas de corrosão nas condições normais;
- (BC) Taxa de corrosão numa alteração instantânea de processo.

Fonte: Adaptado de Groysman (2010).

Nem sempre é possível utilizar a técnica de perda de massa do cupom na indústria por causa da necessidade de parada operacional do equipamento para instalação e remoção em determinados intervalos de tempo. Para suprir esta limitação existe a técnica de medição da taxa de corrosão com a utilização de sensores de resistência elétrica que possibilita a medição em tempo real da taxa de corrosão. E dependendo da configuração e montagem dos sensores, os mesmos podem ser substituídos com o equipamento em operação sem a necessidade de parada operacional.

3.4.2 - Sondas de resistência elétrica (RE)

As sondas RE podem ser consideradas como cupons de corrosão “eletrônicos”. Ao contrário dos cupons, a perda de metal nas sondas pode ser medida frequentemente enquanto estiver submetida ao fluxo do meio. A ação da corrosão na superfície do elemento metálico produz uma redução da seção transversal e consequente aumento na resistência elétrica da sonda conforme representado na equação 12 (ASTM G96, 2018).

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} \quad (12)$$

Onde:

R (Ohm) = Resistência elétrica;

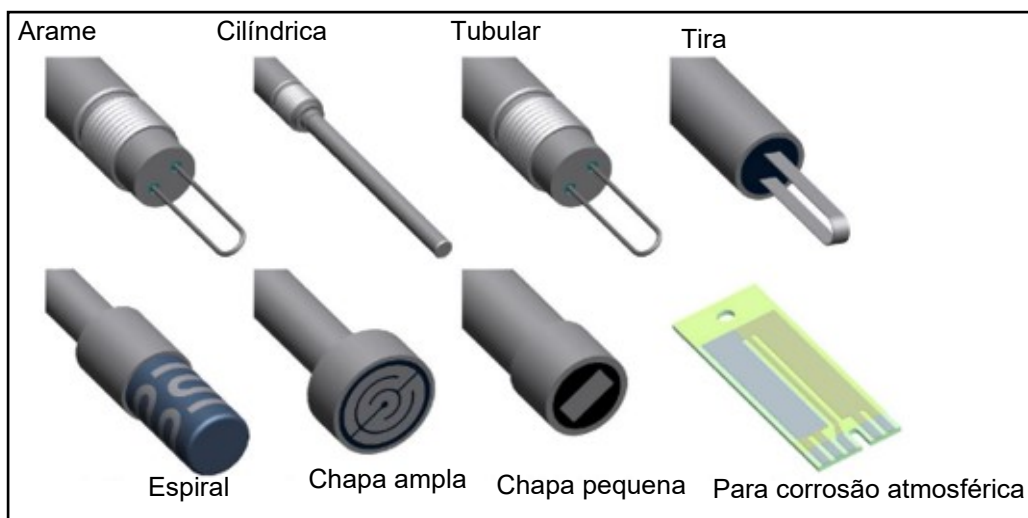
ρ (Ohm.m) = Resistividade elétrica;

L (m) = comprimento;

A (m²) = Área da seção transversal.

Na prática, a medição é feita em função da razão entre a resistência medido pelo elemento sensor exposto ao meio corrosivo e um elemento sensor de referência similar protegido do meio, para compensar a mudança de resistividade devido a temperatura (METAL SAMPLES, 2021). Existem várias geometrias de elementos sensores, espessura e materiais conforme pode ser verificado na Figura 16.

Figura 16 - Tipos de elemento sensor de uma sonda de resistência elétrica.

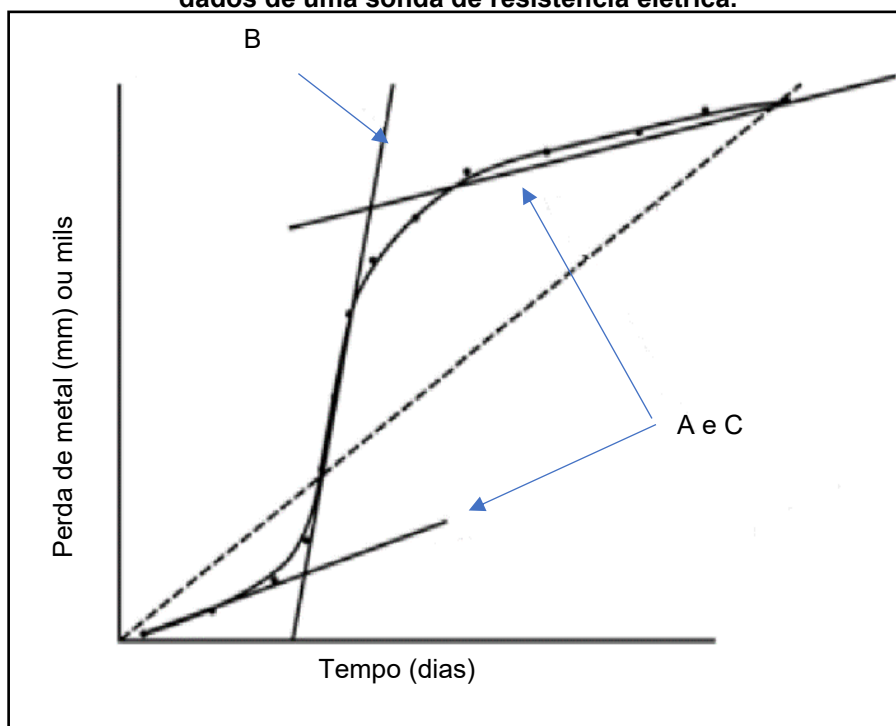


Fonte: Adaptado de Metal Samples (2021).

A seleção do elemento sensor depende do tempo de resposta e sua vida. O tempo de resposta é o período mínimo no qual a sonda responde a uma mudança de resultado. Enquanto a vida está associada ao tempo para o consumo da espessura útil do elemento sensor. Quanto menor a espessura, maior a sensibilidade da sonda, e menor o seu tempo de vida ou de substituição. Então, a partir da equação 12, o aumento de resistência pode ser correlacionado diretamente com a perda de espessura, e esta por sua vez é relacionada com a perda de metal monitorada num determinado período, ou seja, com a taxa de corrosão. Embora ainda seja uma taxa média daquele intervalo de tempo, o seu tempo de resposta é curto se comparado a perda de massa do cupom.

Na plotagem do gráfico da Figura 17, da perda de metal versus o tempo, é possível identificar mudanças na taxa de corrosão conforme há variação na inclinação da curva ($\frac{\Delta l}{\Delta t}$). A taxa média da curva será a inclinação da linha ligando os dois pontos na curva sobre o período considerado, enquanto a taxa máxima de corrosão acontecerá na inclinação da reta no período mais íngreme da curva.

Figura 17 - Gráfico típico de perda de metal pelo tempo a partir dos dados de uma sonda de resistência elétrica.



Notas:

(A e C) Taxa de corrosão nas condições normais de processo.

(B) Máxima taxa de corrosão no transtorno operacional.

Fonte: Adaptado de ASTM G96 (2018).

Segundo GROYSMAN (2010), as sondas de resistência elétrica têm todas as vantagens dos cupons, mais algumas como:

- Possibilitam o monitoramento da corrosão sem remover o sensor do equipamento até sua vida esgotar.
- Respondem rapidamente a distúrbios de corrosão e podem ser usados para acionar um alarme para correção do processo.
- Podem ser utilizadas tanto em meios com alta condutividade como baixa. Em equipamentos que operam com gases, hidrocarbonetos com frações pesadas, meios com duas fases, etc.
- Apresentam uma boa resolução que equivale a uma unidade da sua faixa de medição que pode variar entre 0,05 mm a 0,64 mm de espessura.

Enquanto as limitações das sondas de resistência elétrica são as seguintes:

- Medem apenas a taxa de corrosão uniforme. A corrosão por pites pode gerar resultados errados. Portanto é necessário examinar a superfície do sensor após seu tempo de vida;
- Alguns sais (FeS_2 , PbS) e óxidos (Fe_3O_4 , MnO_2) formados na superfície do sensor são condutores e podem dar informações erradas do processo corrosivo;
- Se não há informações preliminares sobre a taxa de corrosão do meio, é difícil selecionar o sensor adequado. Por isso é importante ter como referência o acompanhamento da taxa de corrosão por cupons;
- É necessário esperar alguns dias para se obter um dado preciso de taxa de corrosão.

Segundo Roberge (2000), é aconselhável o uso de mais de uma técnica de monitoração, uma vez que elas são complementares. Em muitas refinarias de petróleo é comum a utilização de mais de uma técnica como sensores de resistência elétrica (RE) para tempos de resposta reduzidos e cupons de perda de massa para validar os resultados obtidos da sonda RE. Não se deve tomar o valor absoluto da taxa de corrosão para estimar o tempo de vida remanescente do equipamento, mas sim sua tendência para posterior correção do processo.

Para monitoramento da corrosão e entendimento dos mecanismos de corrosão envolvidos no processo de destilação, além da medição das taxas de corrosão, é recomendável que os líquidos produzidos sejam regularmente analisados quanto ao pH, teor de cloreto, ferro e temperatura (ENDEAN, 1987; OBERNDORFER, et. al., 2007).

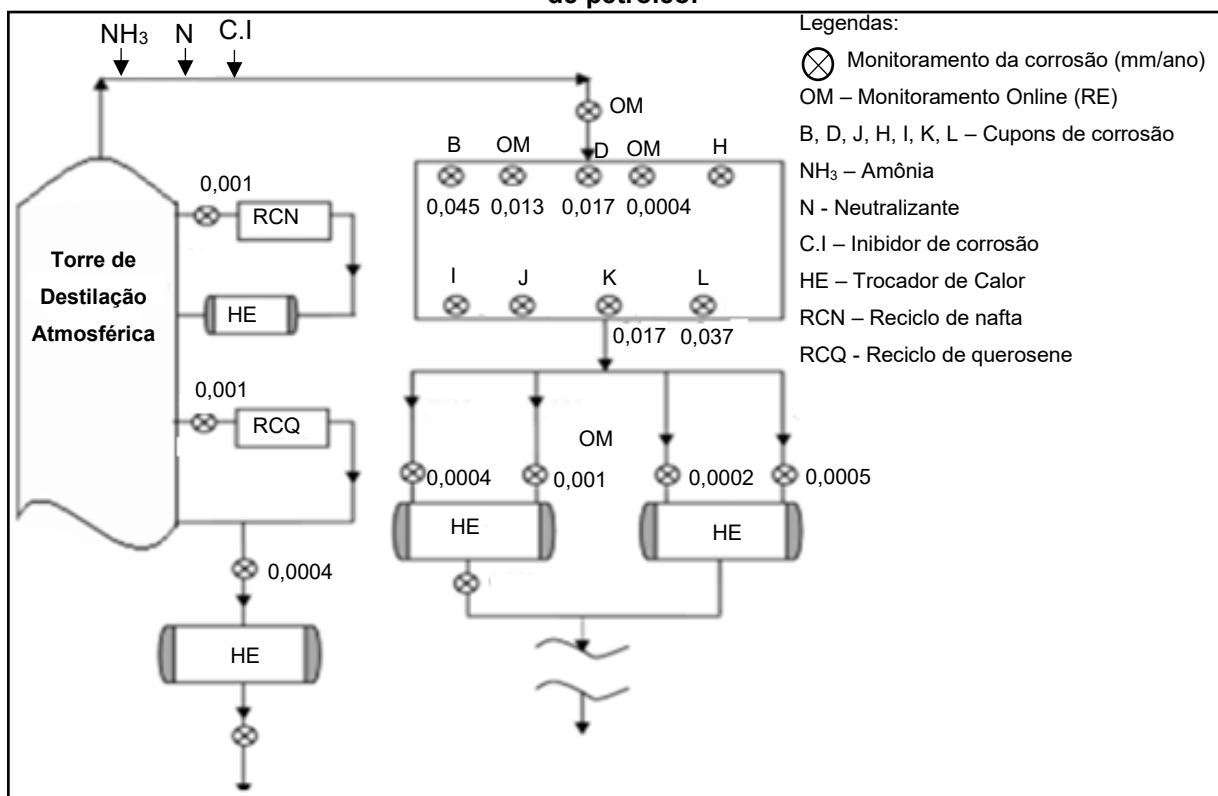
3.5 Pesquisas acadêmicas envolvendo a utilização de neutralizantes e técnicas de monitoramento da corrosão

A seguir serão apresentadas pesquisas realizadas em laboratório e estudo de campo em refinarias de petróleo que tiveram um contexto similar ao que foi desenvolvido neste trabalho.

3.6.1 - Influência do teor de cloreto na taxa de corrosão e teor de ferro

O trabalho de Groysman (2010) demonstrou a localização das técnicas de monitoramento da corrosão por perda de massa dos cupons e sondas de resistência elétrica no sistema de topo de uma torre de destilação atmosférica de petróleo (Figura 18). As frações leves do petróleo (gás metano, propano, butano e outros), vapor de água, cloreto de hidrogênio (HCl), sulfeto de hidrogênio (H₂S) e outros contaminantes saem do topo da torre a uma temperatura entre 130 °C e 120 °C e são resfriadas a uma temperatura abaixo de 100 °C após passarem nos trocadores de calor fabricados em aço carbono. A partir desta temperatura são esperadas a formação de uma solução aquosa ácida de HCl e H₂S e elevadas taxas de corrosão. Para mitigar esse processo corrosivo são injetados neutralizantes e inibidores de corrosão na tubulação de saída do topo da torre. Um dos objetivos da utilização das técnicas de monitoramento da corrosão é avaliar a eficiência do neutralizante e inibidor no controle da corrosão.

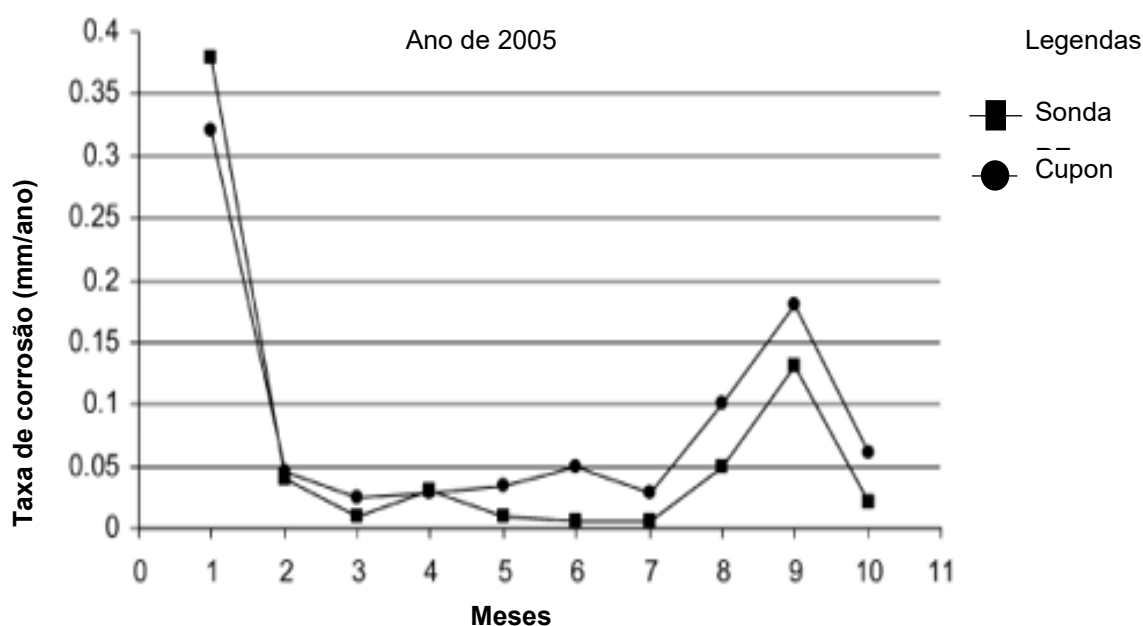
Figura 18 - Monitoramento da corrosão do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo.



Fonte: Adaptado de Groysman (2010).

Os cupons de corrosão e as sondas RE são normalmente montados em paralelo e preferencialmente na entrada e saída do produto. Mas isso não impede que eles sejam utilizados em outros locais interno ao equipamento ou tubulação, desde que possibilite acesso, com o objetivo de encontrar o local que esteja sujeito a condição corrosiva que causa maior perda de espessura e que limita o tempo de vida do equipamento. Neste estudo por exemplo, além dos cupons de corrosão utilizados normalmente na entrada e saída do fluido, foi adicionado um outro cupom e sonda RE na região intermediária de retorno de fluido que passou a apresentar taxas de corrosão superiores ao local de entrada de fluido devido a mudança de mecanismo dano causada pela alteração no processo. É possível observar no gráfico da Figura 19 que as taxas de corrosão da sonda de corrosão e cupom coincidem em ambas as técnicas.

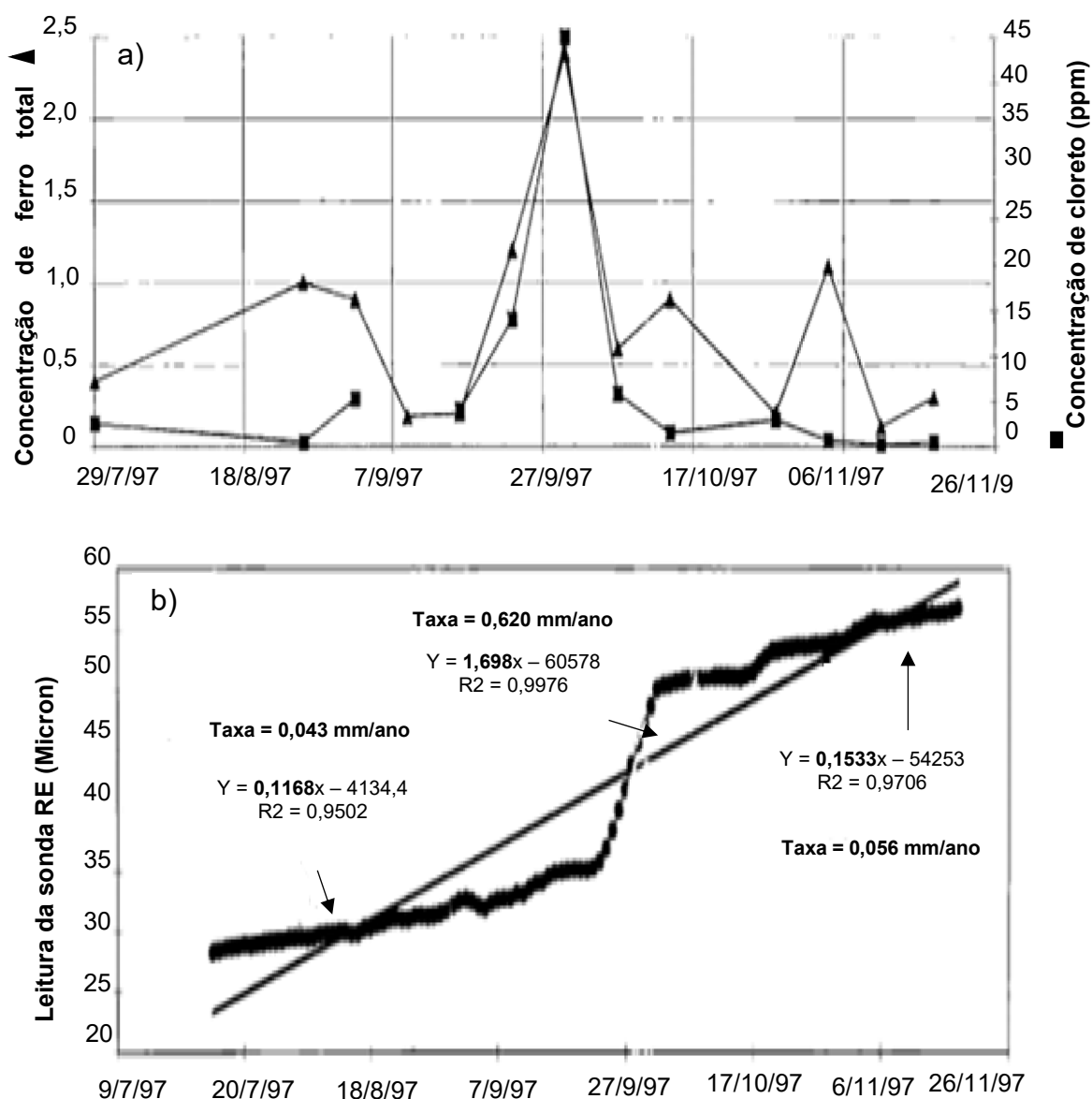
Figura 19 - Comparação dos resultados das taxas de corrosão obtido por sonda de resistência elétrica (RE) e perda de massa utilizando cupons.



Fonte: Adaptado de Groysman (2010).

A medição online por sonda de resistência elétrica permite analisar os dados em curtos períodos e avaliar quais alterações de processo implicaram na mudança da taxa de corrosão para tomar a devida ação corretiva. O gráfico da figura 20 demonstra o aumento da taxa de corrosão e do teor de ferro promovido pelo aumento do teor de cloreto no sistema de topo da torre.

Figura 20 - Efeito do aumento do teor de cloreto na elevação da concentração de ferro (a) e na taxa de corrosão do condensador de topo (b)



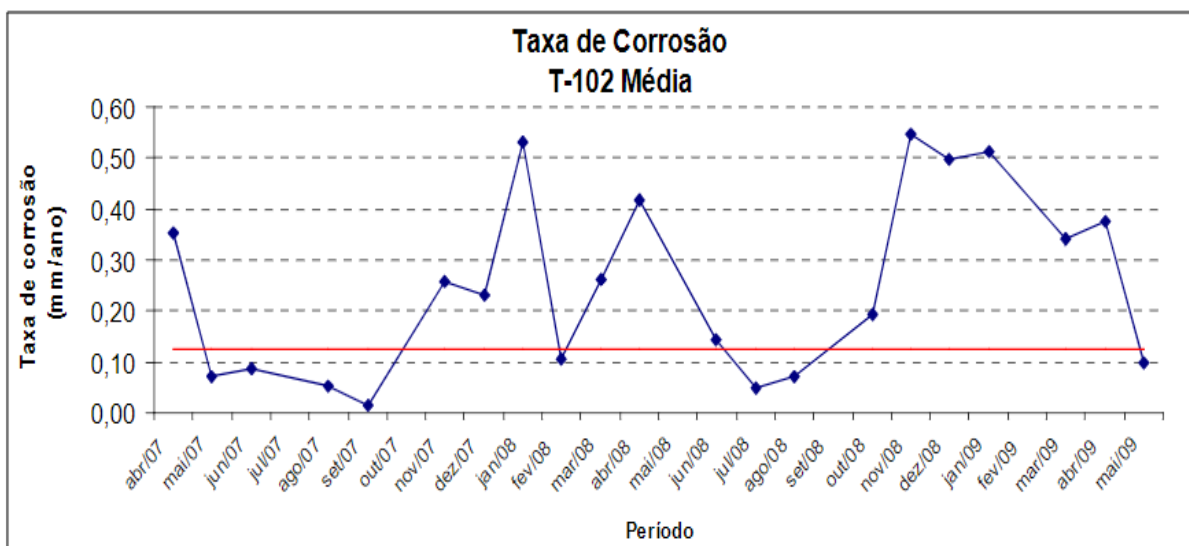
Fonte: Adaptado de Groysman (2010).

Os resultados demonstraram que a sonda de corrosão teve sensibilidade suficiente para responder a distúrbio operacional que resultou no aumento do teor de cloreto para 45 ppm, retornando posteriormente para níveis baixos de taxa de corrosão com a redução do teor de cloreto após correção do processo.

3.5.1 Taxa de corrosão e variação do pH nas condições com e sem neutralizante

O estudo de Cypriano (2009) apresenta os valores de taxa de corrosão obtidos por cupons de corrosão instalados na tubulação e condensador de topo da torre de destilação atmosférica (Figura 21). Os valores de taxas de corrosão obtidas estavam frequentemente acima do limite máximo estabelecido de 0,125 mm/ano, chegando a atingir intensidade severa entre janeiro de 2008 (0,53mm/ano) e novembro de 2008 (0,55 mm/ano).

Figura 21 - Taxa de corrosão monitorada por cupons de corrosão instalados na tubulação de entrada do condensador de topo da torre de destilação atmosférica.

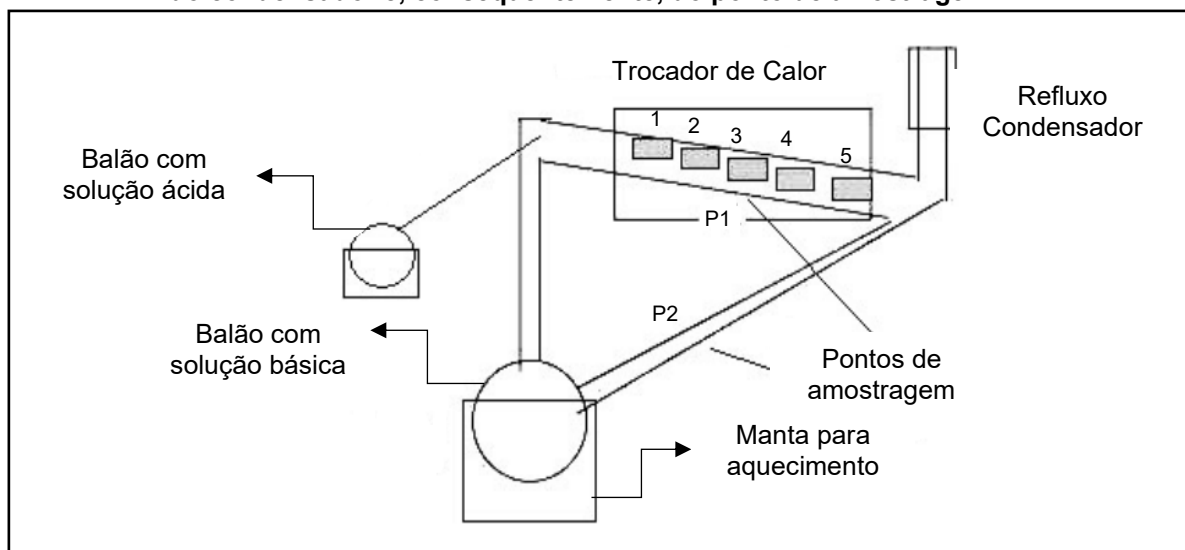


Fonte: Cypriano (2009).

Neste mesmo trabalho foram realizadas medições de espessura por ultrassom em 70 pontos na tubulação que interliga o topo da torre atmosférica com o condensador. Sendo encontrado um valor médio de taxa de corrosão de 0,14 mm/ano e máximo de 0,63 mm/ano. Os resultados reforçam a dificuldade dos refinadores de petróleo em controlar a taxa de corrosão do sistema de topo de destilação atmosférica por meio de otimização de processo. Outra parte do trabalho foi realizada em laboratório utilizando um aparato para simular a condensação ocorrida no sistema de topo da torre. Trata-se de uma célula, semelhante ao esquema utilizado por Slaiman *et al.* (1984), que trabalha com o aquecimento de duas soluções em recipientes independentes, as quais se misturam ainda na fase vapor para posterior condensação controlada em um trocador de calor. Ao longo do circuito são instalados corpos de

provas para estudo do processo corrosivo desde o ponto de orvalho até a condensação total de uma solução ácida (Figura 22).

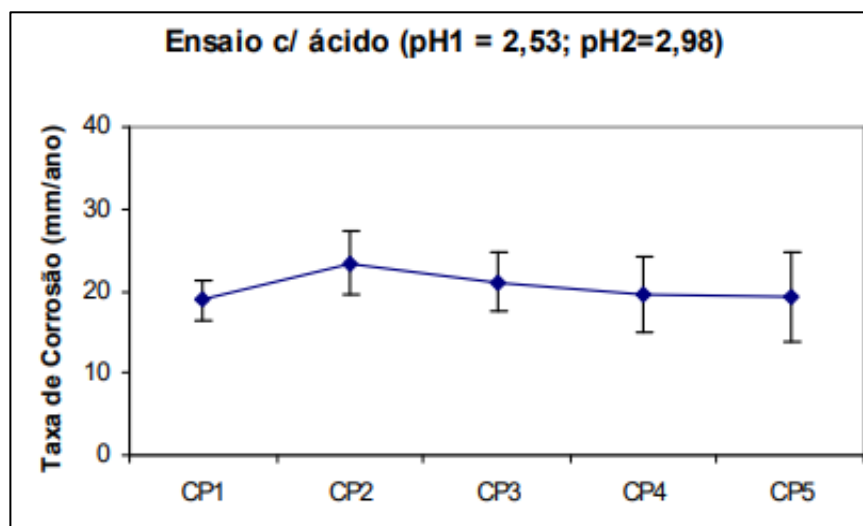
Figura 22 - Representação esquemática do sistema de teste, que permite variar a temperatura do condensador e, conseqüentemente, do ponto de amostragem P1.



Fonte: Adaptado de Cypriano (2009).

No ensaio realizado em meio extremamente ácido na condição sem neutralizante, a taxa de corrosão média do aço carbono foi de 20,46 mm/ano, para um pH médio controlado entre 2,53 (ponto 1) e 2,98 (ponto 2), (Figura 23).

Figura 23 - Perda de massa dos corpos de prova posicionados no trocador de calor - Teste com água no balão principal, pH2 médio de 2,98.

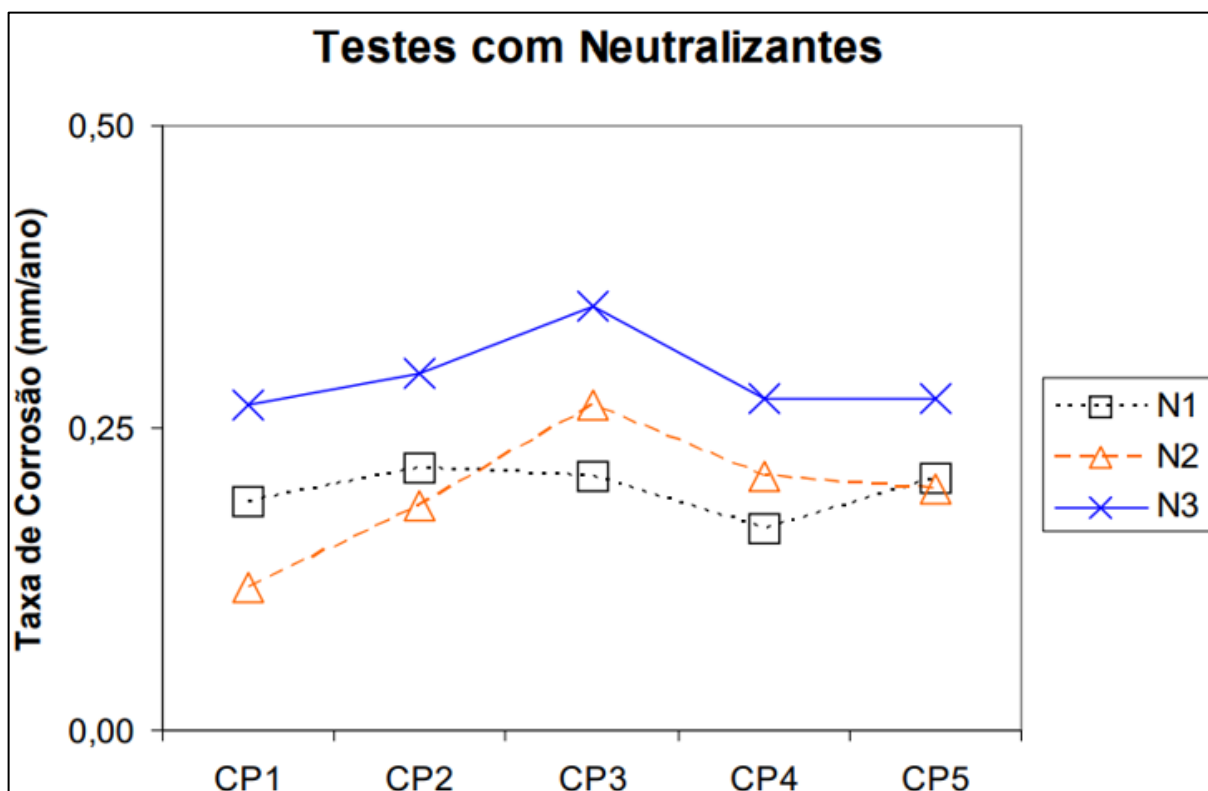


Fonte: Cypriano (2009).

Enquanto que para as três condições de neutralizante utilizadas (N1 – água acre FCC, N2 – amina, N3 – água amoniacal), percebe-se no gráfico comparativo da

Figura 24 que a taxa de corrosão reduz significativamente no ensaio por perda de massa dos corpos de prova variando de 0,20 a 0,30 mm/ano, sendo que o melhor desempenho ocorreu para as condições de neutralizantes N1 – água acre FCC e N2 – amina.

Figura 24 - Comparação entre as taxas de corrosão nos corpos de prova durante os ensaios com os três neutralizantes.

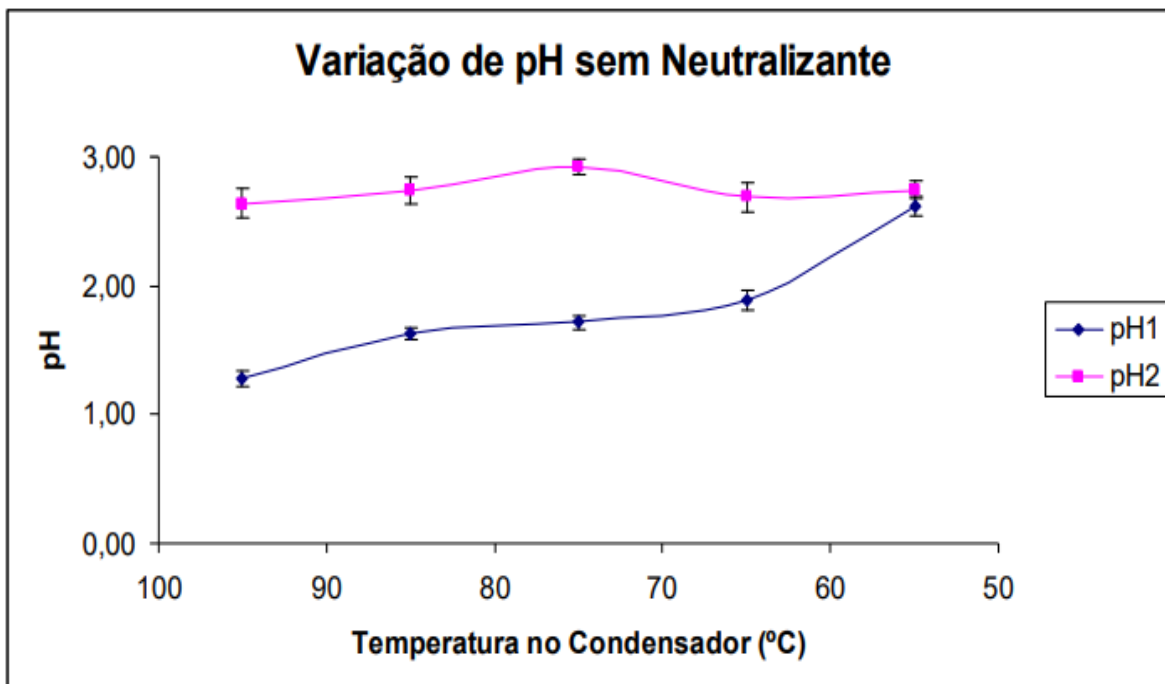


Fonte: Cypriano (2009).

Justifica-se a tendência de maior taxa de corrosão no CP-3 por estar sujeito a uma maior fração de condensado ácido que ainda não foi neutralizado completamente. Enquanto os corpos de prova a montante e a jusante obtiveram taxas de corrosão inferiores por estarem sujeitos a fase vapor (baixa movimentação iônica) e devido ao fluido estar mais diluído/ neutralizado (pH próximo de 8,3).

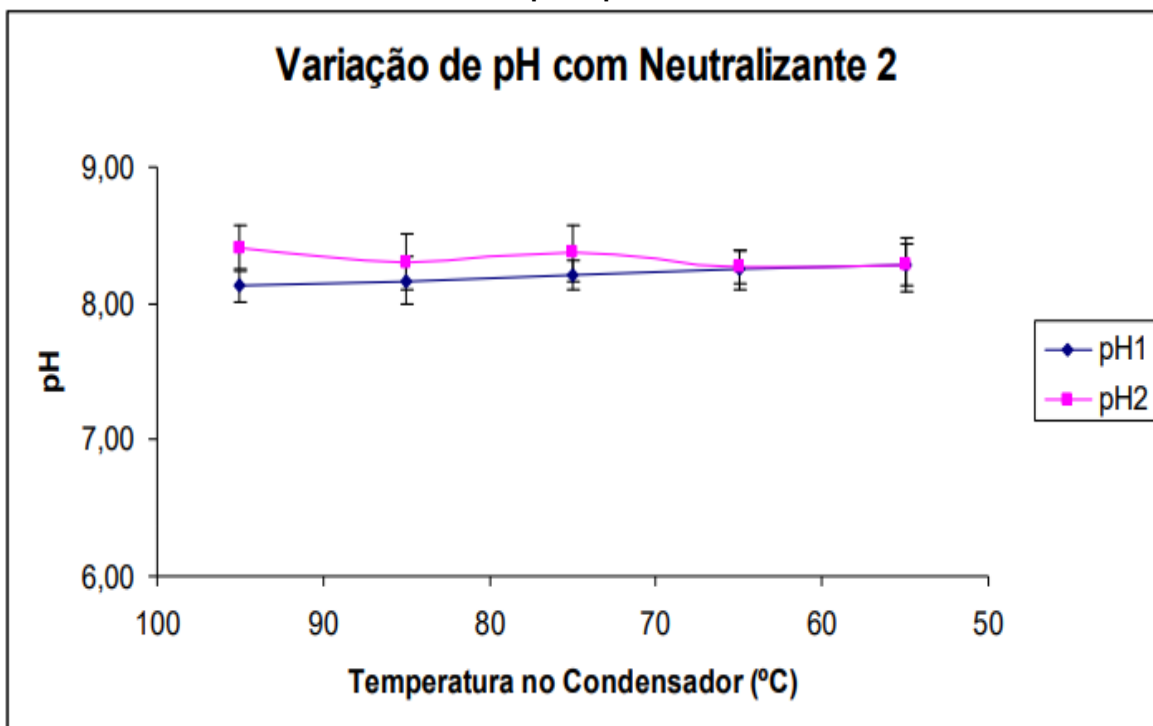
Outro resultado interessante avaliado neste estudo experimental em laboratório foi a avaliação do pH nos pontos p1 e p2 na busca de entender a diferença de pH entre o vaso acumulador e o início de condensação ácida nos trocadores de calor a montante do vaso. Foram aplicadas progressivamente quedas de temperatura no trocador de calor até o pH1 apresentar valor praticamente igual ao pH2. As Figuras 25 e 26 apresentam os resultados dessa diferença de pH para as condições sem neutralizante e com neutralizante.

Figura 25 - Variação do pH em função da temperatura do trocador de calor (condensador) utilizado no simulador de corrosão na condição com água no balão principal.



Fonte: Cypriano (2009).

Figura 26 - Variação do pH em função da temperatura do trocador de calor (condensador) utilizado no simulador de corrosão na condição com neutralizante N2 (amina) no balão principal.

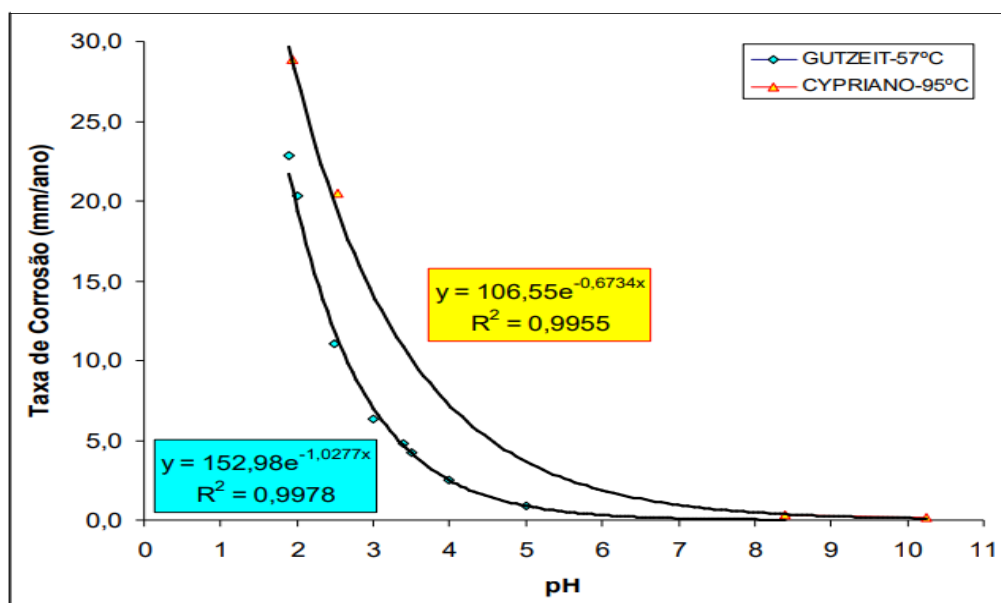


Fonte: Cypriano (2009).

Observa-se que a diferença de pH é praticamente desprezível na temperatura de 50 °C normalmente obtida após saída do fluido do condensador. O pH 1, região de início de condensação, que normalmente acontece na região de entrada do trocador de calor, se comportou sempre com valores inferiores ao pH2 medido na região de condensação completa. Essa falta de igualdade entre o pH1 e pH2 é maior para a condição sem neutralizante que chegou a ser de 2,64 para o pH 2 e de 1,28 para o pH1 na temperatura de 95 °C. Enquanto que, para a condição com amina neutralizante, a maior diferença foi de 0,28. Se estas diferenças de pH na situação com neutralizante se mantivessem para as condições reais de processo, a taxa de corrosão do um sistema de topo da torre de fracionamento atmosférica estaria sob controle. Segundo Goman *et al.*, (1998), um pH superior a 5,0 mantém a corrosão do aço carbono sob controle nas regiões de início de condensação ácida. Na prática, o pH do vaso acumulador normalmente é controlado entre 5,5 e 6,5 com a injeção de neutralizantes. Entretanto, segundo a NACE (2013), a presença de outros ácidos como o sulfeto de hidrogênio (H₂S), ácido sulfúrico (H₂SO₄), dióxido de carbono (CO₂) e outros ácidos orgânicos de cadeias curtas e longas presentes na carga de petróleo podem reagir com o neutralizante. Deste modo, a concorrência de outros ácidos na reação com neutralizante tende a aumentar essa diferença de pH e a possibilidade de deixar o ácido hidrolorídrico (HCl) livre para causar corrosões mais severas nas regiões de início de condensação.

Comparando os resultados dos estudos realizados por Gutzeit (2000) e Cypriano (2009), para um mesmo pH, a taxa de corrosão aumenta com a temperatura, conforme pode ser avaliado pelo gráfico da Figura 27, e exponencialmente com o pH. Essa comparação não pode ser usada para estimar taxas de corrosão no campo, apenas para uma análise qualitativa.

Figura 27 - Relação entre pH e taxas de corrosão encontrados na literatura.



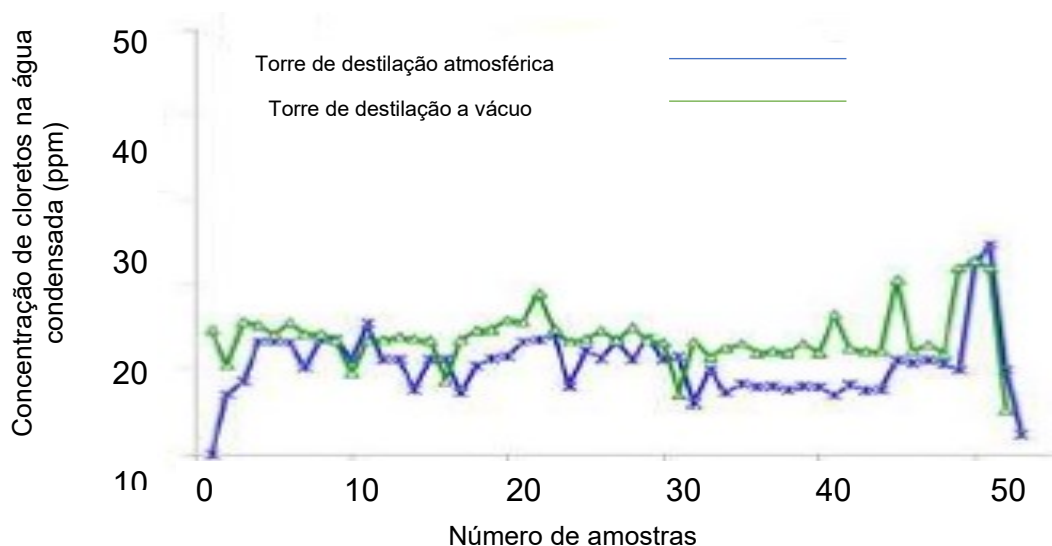
Fonte: Adaptado por Cypriano, (2009).

Assim, esses estudos mostram que a partir da neutralização com o uso de neutralizantes é possível elevar o pH para valores básicos e, conseqüentemente reduzir as taxas de corrosão. Mas também deve-se ter o conhecimento de que a região de início de condensação está sujeita a formação de uma fase aquosa de maior concentração ácida e temperatura que favorecem corrosão severas se o neutralizante não atuar de forma eficiente nessa região. Desse modo, para avaliar se o neutralizante esteja sendo eficiente, é necessário identificar essas regiões críticas e adicionar técnicas de monitoramento da corrosão que fornecem respostas rápidas (ex: Sondas RE) para atuar na correção do processo (ex: reduzir teor de cloreto, alterar o neutralizante, aumentar a quantidade de neutralizante e etc) para tentar mitigar o processo corrosivo conforme avaliaremos nos resultados desta pesquisa.

3.5.2 - Comparação dos teores de cloreto e ferro em função do pH da água que acumula no vaso separador de topo das torres de destilação atmosférica e à vácuo.

Durante o trabalho de Subramanian (2020) a concentração de cloreto se comportou com valores inferiores a 25 ppm e o pH médio foi de 6,5 nas principais torres de fracionamento de petróleo da refinaria (Figura 28).

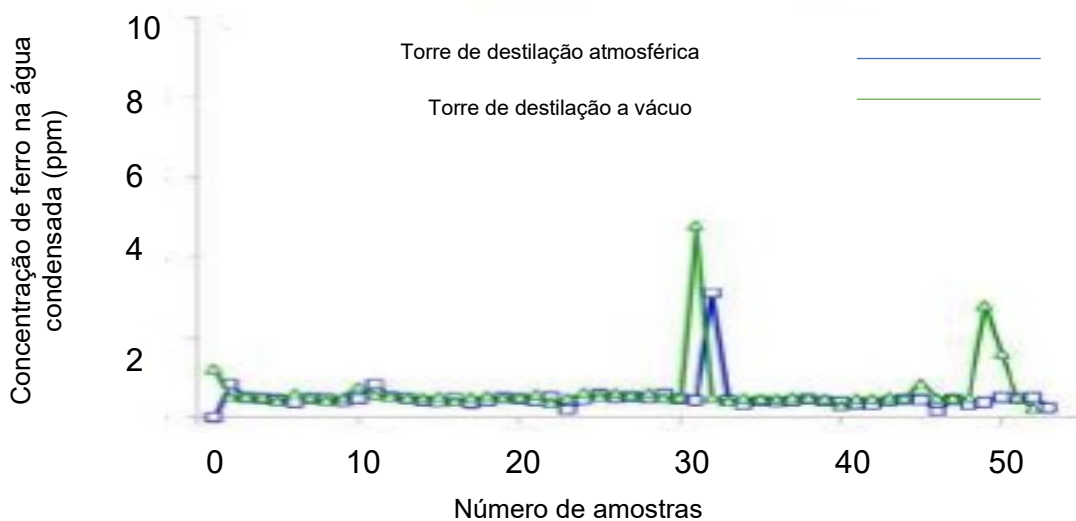
Figura 28 - Medidas da concentração de cloreto da água que acumula nos vasos separadores de topo das torres de fracionamento atmosférica e a vácuo.



Fonte: Subramanian (2020).

Nessas condições com baixo teor de cloreto e pH controlado em 6,5 resultou numa concentração total de ferro inferior a 0,5 ppm (Figura 29). Outro bom indicador do processo corrosivo foi a taxa de corrosão inferior a 0,076 mm/ano do cupom instalado no trocador de calor sem sinais de corrosão localizada por pites.

Figura 29 - Medidas da concentração de ferro na água que acumula nos vasos separadores de topo das torres de fracionamento atmosférica e a vácuo.



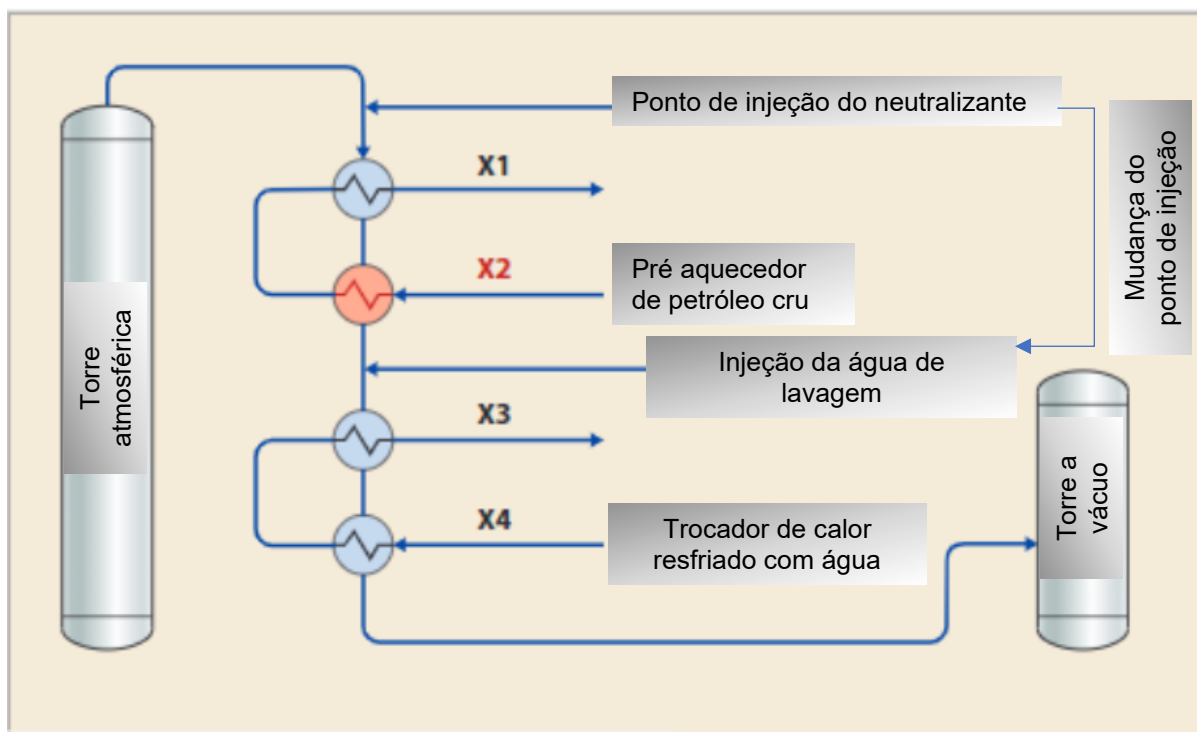
Fonte: Subramanian (2020).

Baseados no resultado desse estudo e, supondo que o cupom de corrosão foi instalado na região que tende a apresentar maior processo corrosivo (ex: início de condensação ou acúmulo de sais), o teor de ferro e taxa de corrosão foram satisfatórios nessas condições de processo com teor médio de cloretos de 25 ppm e pH de 6,5. A configuração do sistema de neutralização do trabalho de Subramanian (2020) é semelhante a utilizada no desenvolvimento desta pesquisa, onde a injeção de inibidor de corrosão e amina neutralizante foi realizada a montante da bateria de trocadores de calor, ou seja, antes do início de condensação ácida. A temperatura de operação dos trocadores de calor foi próxima a 119,7 °C.

3.5.3 Influência da modificação do sistema de neutralização na corrosão da tubulação e dos condensadores de topo.

Em outro estudo realizado numa refinaria de petróleo foi identificada uma taxa de corrosão variando entre 0,75 mm/ano e 2,0 mm/ano devido a corrosão por condensação ácida e formação de sal na chaparia interna do casco do trocador de calor (tipo casco – tubo) e na tubulação de saída de fluido fabricados em aço carbono (VETTERS, 2021). Durante esse período o teor de cloreto médio foi de 150 ppm e a temperatura dos gases que saem pelo topo da torre variou de 138 °C a 149 °C. A Figura 30 demonstra a configuração do sistema de topo da torre de fracionamento de petróleo e os pontos de injeção da amina neutralizante e água de lavagem realizados nesse estudo.

Figura 30 - Estudo de caso com modificação do ponto injeção de neutralizante a montante do pré aquecedor de petróleo para próximo da injeção da água de lavagem a jusante do pré aquecedor de petróleo



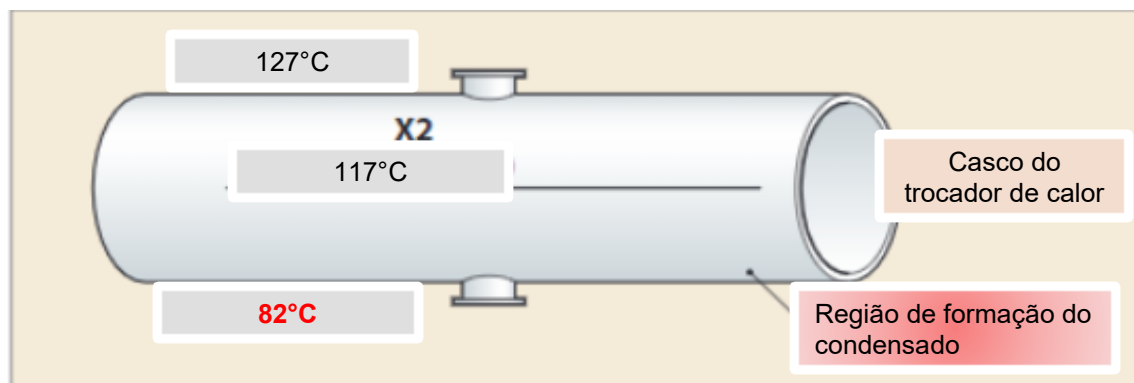
Fonte: Adaptado de VETTERS, 2021.

Na tentativa de reduzir o processo corrosivo foi modificado o ponto de injeção do neutralizante a jusante da injeção de água de lavagem (Figura 30) com o objetivo de mitigar o processo corrosivo. Segundo o fornecedor de aditivos químicos, baseando-se em cálculos termodinâmicos de softwares específicos, essa nova configuração iria reduzir o processo corrosivo nos pré aquecedores de petróleo pois a temperatura neste equipamento estaria acima do início de condensação ácida devido à ausência de neutralizante. Modificação esta semelhante ao estudo realizado nesta pesquisa com objetivo de reduzir o processo corrosivo nos condensadores de topo.

No casco do equipamento instalado na posição X-2, a espessura corroída de 7,112 mm foi recomposta com solda. Entretanto, a chaparia do casco furou após seis meses de retorno a operação nessa nova configuração do sistema de neutralização. A temperatura medida na geratriz inferior do casco do equipamento instalado na posição X-2 foi de aproximadamente 82 °C e na geratriz superior de 127 °C. Logo, houve formação de líquido na região inferior do casco favorecendo a corrosão por

condensação ácida. A figura 31 demonstra os locais em que foram medidas as temperaturas no equipamento X-2.

Figura 31 - Medição de temperatura na geratriz superior e inferior do casco do trocador de calor.



Fonte: Adaptado de VETTERS, 2021.

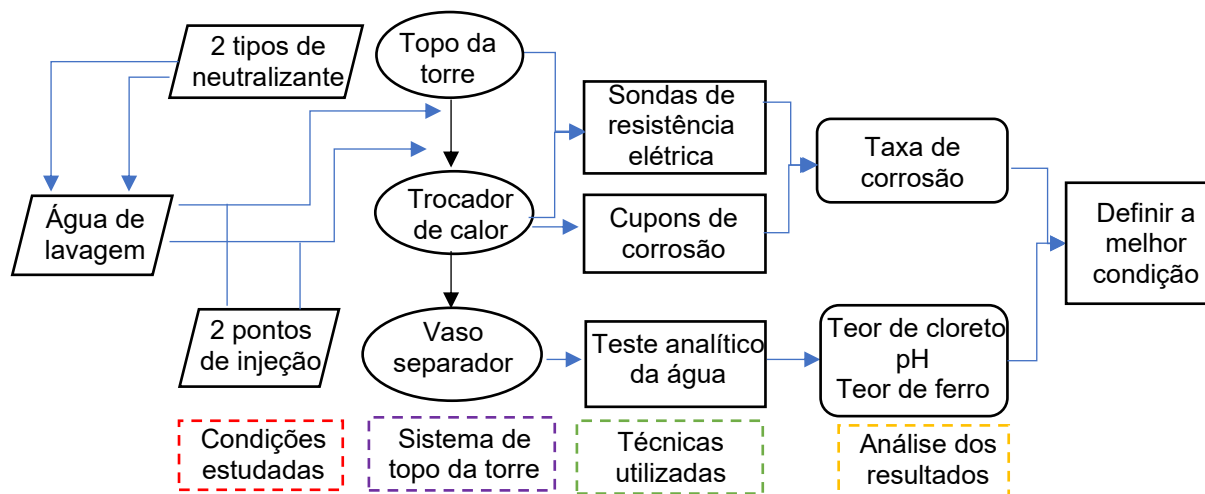
Segundo Vettters (2021), o feixe de tubos de troca térmica do trocador de calor fabricado em titânio não sofria taxas de corrosão elevadas. Logo, a refinaria decidiu adequar a metalurgia do casco do equipamento por meio de revestimento interno em titânio.

Em resumo, pesquisas apresentadas até aqui demonstram o esforço de refinarias de petróleo de todo o mundo para reduzir a corrosão crônica que acontece em equipamentos do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo. Muitos dos resultados desses trabalhos servirão para reforçar a discussão dos resultados obtidos nesta pesquisa que atuou na modificação do sistema de neutralização e utilizou técnicas de monitoramento da corrosão instaladas em locais representativos dos equipamentos para validar o melhor experimento de neutralização. De modo complementar também foram obtidos os resultados de teor de cloreto, pH e concentração total de ferro a partir da análise da água condensada do processo para justificar e confirmar os resultados de taxas de corrosão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 32 demonstra um fluxograma das principais etapas de desenvolvimento desta pesquisa utilizadas para estudar o efeito das variáveis de controle - tipo de neutralizante e o ponto de injeção da água de lavagem com neutralizante, no processo corrosivo do sistema de topo da torre. A melhor condição de neutralização foi definida segundo os resultados de taxa de corrosão obtidos pelas sondas de resistência elétrica e cupons de corrosão instalados na tubulação e trocador de calor que fazem parte do sistema de topo da torre. Em paralelo, também foi feita a coleta da água condensada do processo e realizado o teste analítico em laboratório para obtenção dos resultados de teor de cloreto, pH e concentração total de ferro para auxiliar no entendimento da agressividade do meio e eficiência das condições de neutralização na taxa de corrosão.

Figura 32 - Fluxograma das principais etapas de desenvolvimento da pesquisa utilizadas para encontrar a melhor condição de neutralização do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo de uma refinaria.



Fonte: Autoria própria (2022).

As condições para neutralização do pH no processo de destilação foram definidos conforme avaliação de um grupo técnico multidisciplinar. A partir da avaliação dos resultados de taxa de corrosão, e com os resultados analíticos da água definiu-se a melhor condição de controle da corrosão.

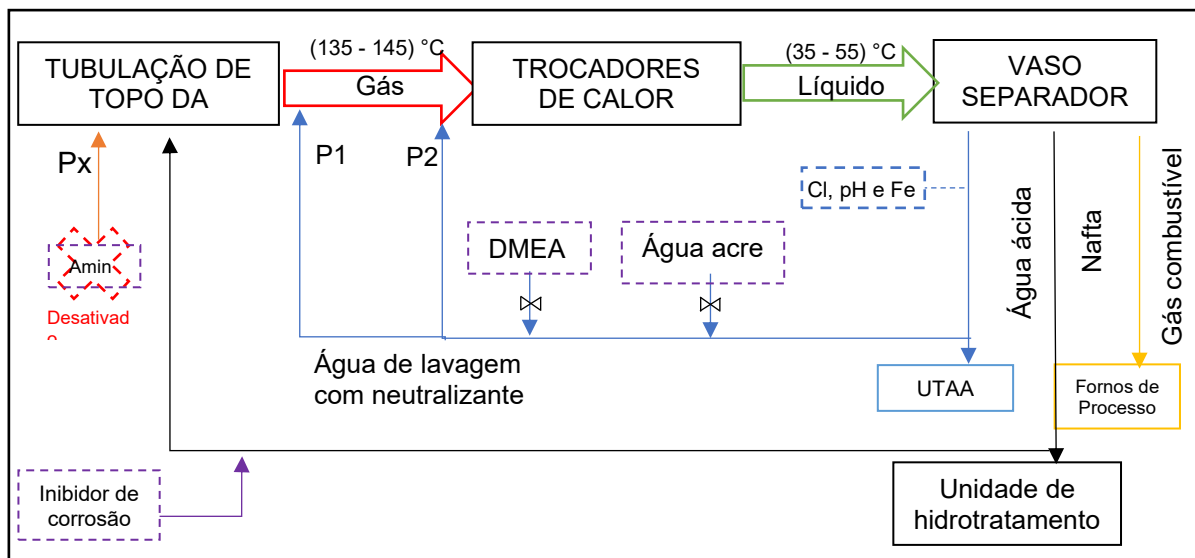
A seguir será detalhado os insumos e materiais utilizados para controlar e monitorar a corrosão do sistema de topo da torre: água de lavagem, aditivos químicos,

cupons de corrosão, sondas de resistência elétrica e medidas analíticas da água condensada do processo.

4.1 Água de lavagem com neutralizante

A água de lavagem com a adição de neutralizantes é o principal aditivo químico adicionado na tubulação que sai do topo da torre de destilação atmosférica para tentar controlar a corrosão por meio da neutralização dos ácidos e remoção/solubilização dos sais neutralizados. Os gases saem pelo topo da torre fracionadora de petróleo numa faixa de temperatura de 135 °C a 145 °C e condensam após passarem pelos trocadores de calor e o líquido acumula no vaso separador onde ocorrerá a separação das três fases (gás, hidrocarboneto e água) conforme apresentado no fluxograma simplificado de processo da Figura 33. Uma parcela dessa água é enviada para a unidade de tratamento de águas ácidas (UTAA) e a outra parte recebe a adição de um dos neutralizantes. Vários neutralizantes comerciais podem ser empregados, sendo mais comumente utilizados neutralizantes a base de aminas (HEINEMANN, 2017). Estes neutralizantes são eficazes na remoção de H₂S e CO₂ e atuam na prevenção de corrosão em sistemas de refinarias de petróleo (Wiheeb, et. al., 2013; Shoukat et. al., 2019; Chowdhury, et. al.2013). Nesta planta, investigou-se a utilização dos neutralizantes Dimethylethanolamine (DMEA) e água acre FCC. Essa parcela de água com neutralizante é reinjetada na tubulação de saída do topo da torre (ponto P1) ou na tubulação de entrada do trocador de calor (ponto P2) como água de lavagem com neutralizante para neutralizar o cloreto (Cl), controlar o pH e manter a quantidade baixa de ferro (Fe) na água (Figura 33).

Figura 33 - Fluxograma simplificado do sistema de topo da torre de destilação atmosférica demonstrando o fluxo de processos, equipamentos e condições de neutralização.



Fonte: Autoria própria (2022).

Outro produto químico utilizado no fluxo de processo (Figura 33) é o inibidor de corrosão fílmico, da família imidazolina, diluído na ordem de 1:30 em volume de nafta desidratada num vaso misturador. Sendo posteriormente injetada juntamente com a fração de hidrocarboneto do vaso separador que retorna para tubulação de saída do topo da torre. A configuração do sistema de neutralizantes (Figura 33) substitui a forma anterior de neutralização quando uma solução de amina neutralizantes com vapor era injetada diretamente da tubulação de topo da torre (Px - desativado) e a água de lavagem, sem neutralizantes, era injetada somente na tubulação de entrada dos trocadores de calor (ponto P2). Essa modificação do projeto original foi realizada em função do histórico de taxas de corrosão elevadas que aconteciam preferencialmente na região de início de condensação nos tubos de troca térmica dos trocadores de calor e cupons de corrosão devido a condensação ácida.

4.2 Aditivos químicos

Os aditivos químicos utilizados para neutralizar os ácidos que saem na forma de gás do topo da torre de destilação atmosférica, em especial o ácido clorídrico, foram amina e água acre. A amina neutralizante é uma solução aquosa de dimetiletanolamina ($(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), usualmente conhecida como DMEA, comprada de um fornecedor especialista em aditivos químicos no segmento da

indústria de petróleo. Enquanto, a água acre FCC é uma solução rica em amônia que é gerada na unidade de craqueamento catalítico fluidizada (FCC) da própria refinaria conforme composição química da Tabela 4 realizada por potenciometria. Além da amônia a água acre contém quantidades altas de H₂S.

Tabela 4 - Composição analítica da neutralizante água acre da unidade Fluidizada de Craqueamento Catalítico (FCC).

| | Cl (mg/L) | H₂S (mg/L) | NH₃ (mg/L) |
|--------------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|
| Água acre (UFCC) | 21,3 | 5009,1 | 5923 |
| Método de análise | STD 4500 Cl-D | STD-4500-S2 | D 1426-15 |

Fonte: Autoria própria (2022).

Os neutralizantes são diluídos separadamente na água de lavagem do sistema de topo da torre. A quantidade de neutralizantes adicionados na água de lavagem é controlada pela abertura manual da válvula para manter o pH na faixa de 5,5 a 7,5 da água ácida que sai do vaso separador.

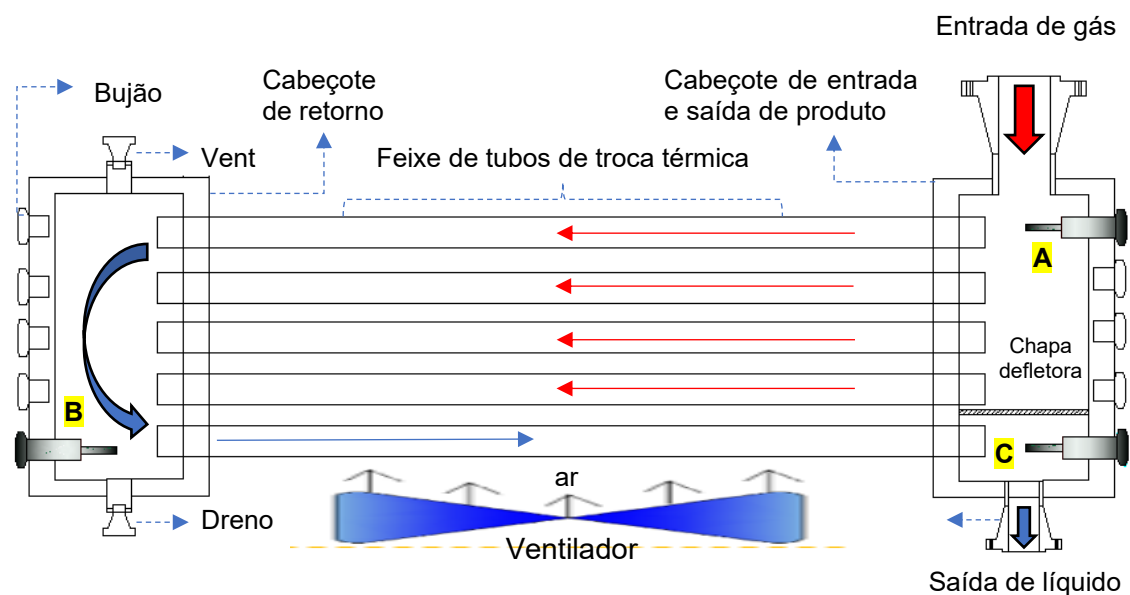
4.3 Cupons de corrosão

4.3.1 Localização dos cupons no trocador de calor

O sistema de resfriamento é composto por oito trocadores de calor que operam em paralelo e são responsáveis pelo resfriamento e condensação dos gases que saem pelo topo da torre de destilação atmosférica de petróleo. A configuração dos condensadores de topo permite a liberação de um dos equipamentos onde estão instalados os cupons de corrosão, sem a necessidade de parada operacional da unidade de destilação. Por outro lado, a remoção de um deles pode implicar na necessidade de redução da carga de petróleo processada o que dificulta a substituição dos cupons de corrosão no intervalo de tempo desejado de noventa (90) dias.

Os cupons de aço carbono ASTM 1005 foram instalados em três locais distintos (regiões A, B e C) no trocador de calor resfriado a ar. Os cupons de letra A, B e C (realçados em amarelo) foram instalados na região de entrada de produto, na região de retorno e na saída do fluido, respectivamente conforme apresentado na Figura 34.

Figura 34 - Vista lateral do trocador de calor demonstrando a posição dos cupons de corrosão A, B e C (realçados em amarelo), acessórios do equipamento e o fluxo de condensação do gás e resfriamento do líquido.



Fonte: Autoria própria (2022).

4.3.2 Composição química

O material utilizado para a fabricação dos cupons de corrosão foi o aço carbono SAE 1005, semelhante a composição química dos tubos de troca térmica fabricados em ASTM A214 segundo o desenho de projeto do equipamento, cuja análise de composição química apresentada na Tabela 5 foi realizada por espectrometria de emissão ótica da marca Spectrotest e modelo TXC03.

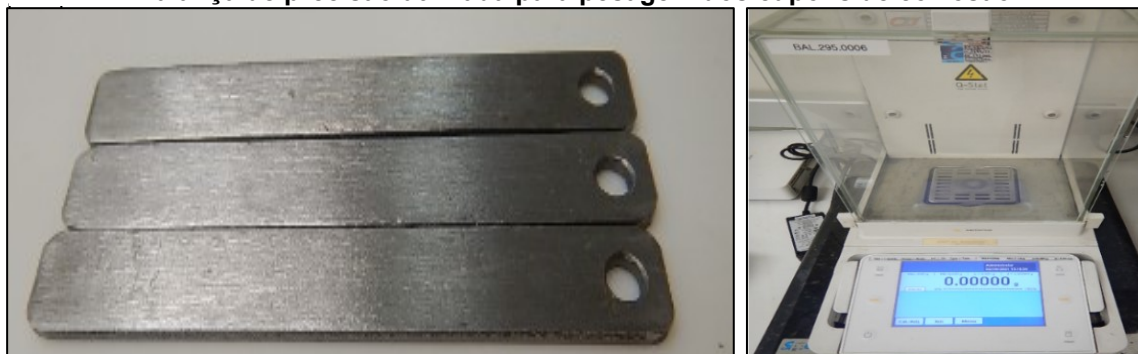
Tabela 5 - Composição química dos cupons de corrosão

| | Elemento (% peso) | | | | |
|----------------------|-------------------|-------------|--------|--------|---------|
| | C | Mn | P | S | Fe |
| Aço Carbono SAE 1005 | 0,055 | 0,63 | 0,003 | 0,005 | Balanço |
| ASTM A 214 | <0,18 | 0,27 – 0,93 | <0,035 | <0,035 | Balanço |

Fonte: Autoria própria (2022).

Para controle da perda de massa os cupons foram pesados, antes e após a utilização em uma balança de precisão com cinco casas decimais, conforme apresentado na Figura 35.

Figura 35 - a) Condição superficial dos cupons de corrosão antes da instalação. b) Balança de precisão utilizada para pesagem dos cupons de corrosão.

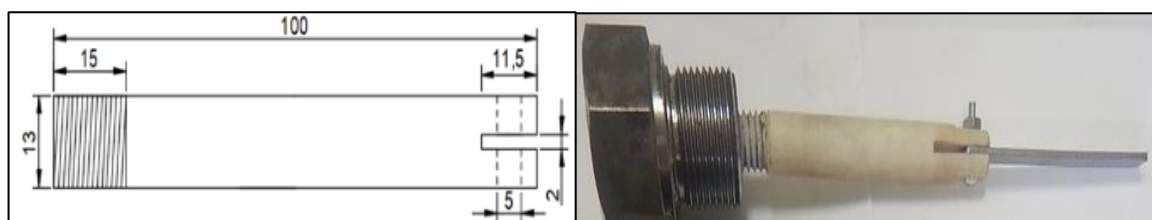


Fonte: Autoria própria (2022).

4.3.3 Fabricação do suporte e montagem

No centro de usinagem da própria empresa foram fabricados os suportes de teflon e realizado um furo cego no próprio acessório (bujão) do trocador de calor para fixação dos cupons de corrosão e instalação no trocador de calor conforme pode ser verificado na Figura 36.

Figura 36 - a) Medidas em milímetro do suporte de Teflon. b) Demonstração da fixação do cupom de corrosão.



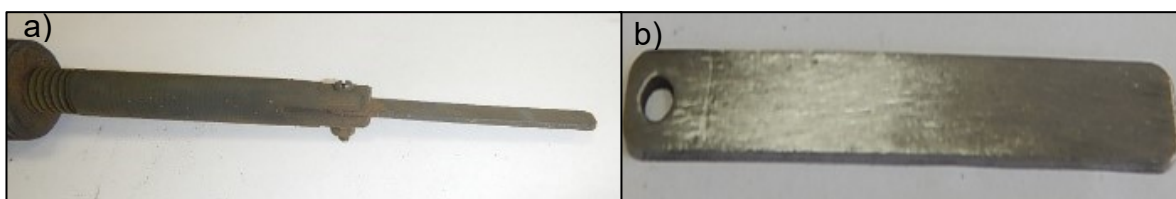
Fonte: Autoria própria (2022).

4.3.4 Preparação e limpeza dos cupons

Confirmada a disponibilidade operacional do equipamento para substituição dos cupons por novos, aqueles expostos ao meio corrosivo são desafixados dos suportes, realizada a raspagem de resíduos com espátula e os cupons são então mergulhados numa solução de solvente orgânico. Devido a aderência do produto

impregnado, é feita uma limpeza repetitiva utilizando escova manual de aço, acetona e água até sair visualmente todo o resíduo aderido à superfície e atingir uma boa repetitividade nas medidas de massa na terceira casa decimal da balança. A Figura 37 apresenta a condição do cupom após ser removido do equipamento e depois da limpeza.

Figura 37 - Condição superficial do cupom de corrosão “C” antes da limpeza (a) e após limpeza (b).



Fonte: Autoria própria (2022).

As informações da área útil, diferença de peso e tempo de exposição, utilizadas para cálculo da taxa de corrosão por perda de massa dos cupons foram armazenadas ao longo do estudo e podem ser consultados no Apêndice B.

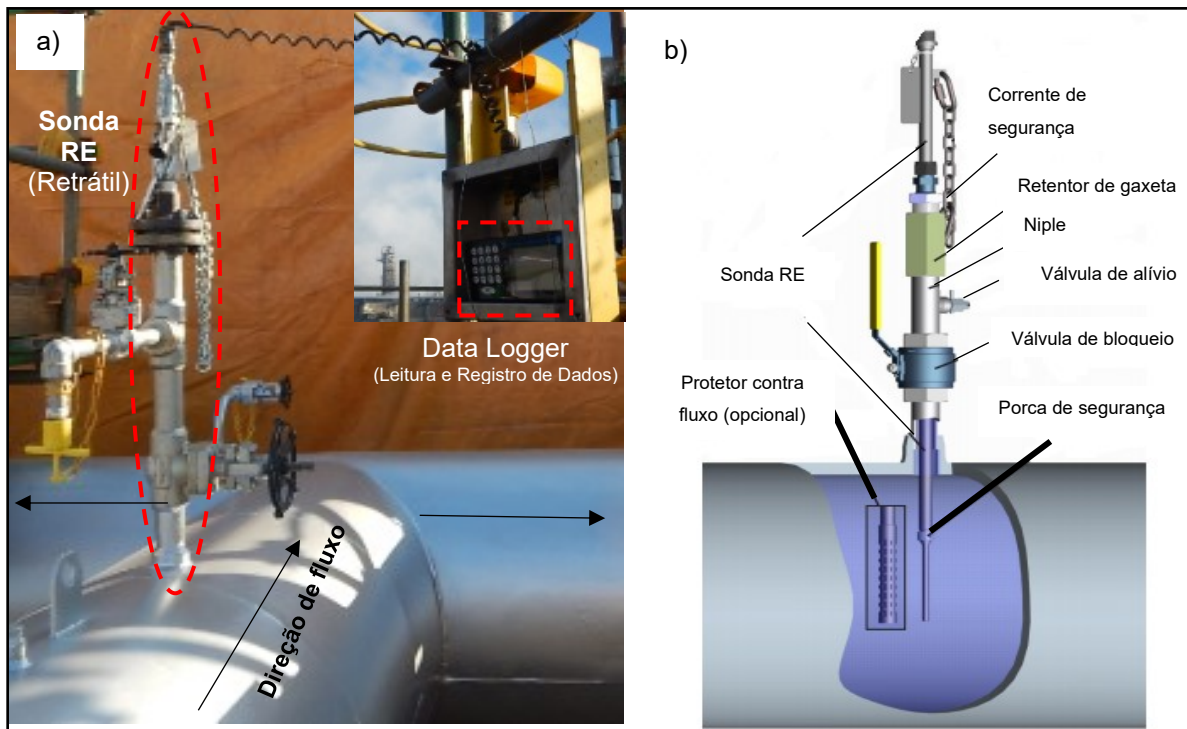
4.4 Sondas de resistência elétrica (RE)

As sondas de corrosão por resistência elétrica (RE) fabricadas em aço carbono ASTM 1010 foram instaladas na tubulação de saída do topo da torre e no trocador de calor para cálculo de taxa de corrosão em curtos intervalos de tempo.

4.4.1 Sonda RE na tubulação

A sonda de resistência elétrica instalada na tubulação de saída do topo da torre é do tipo retrátil e apresenta acessórios associados a tubulação que possibilitam a sua substituição com o sistema em operação conforme apresentado na Figura 38.

Figura 38 - a) Localização da sonda retrátil na tubulação de saída do topo da torre. b) Desenho ilustrativo da sonda RE e seus acessórios que permitem sua liberação com o sistema em operação.



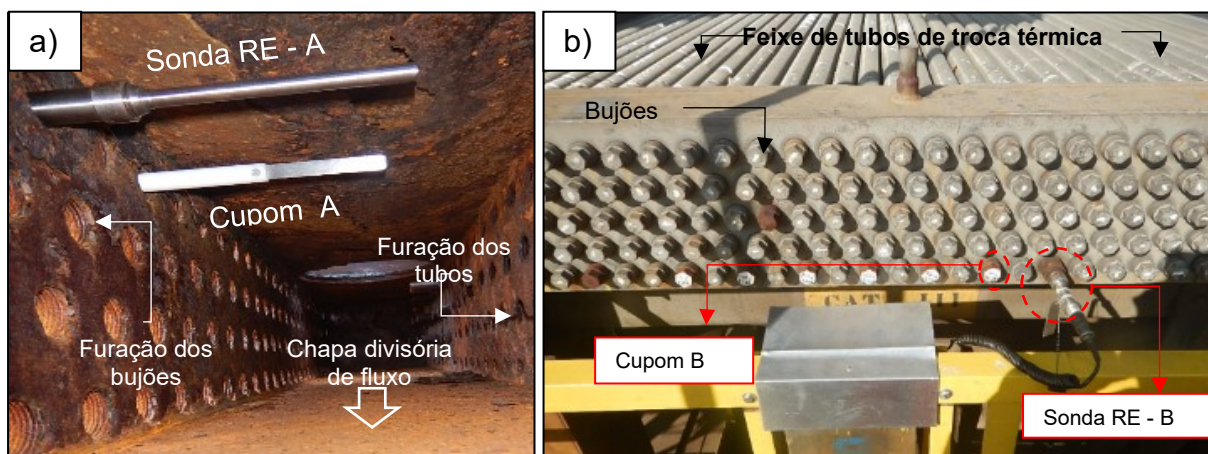
Fonte: Autoria própria (2022) e cortesia da Metal Samples.

4.4.2 Sonda RE no trocador de calor

Inicialmente foi instalada uma sonda de corrosão por resistência elétrica no cabeçote de entrada do trocador de calor, adjacente ao cupom de letra “A”, devido a maior taxa de corrosão histórica observada nessa região. Posteriormente, na etapa 4 do experimento, foi adicionada uma sonda RE no cabeçote de retorno.

As sondas RE dos trocadores de calor são do tipo fixa e, assim como os cupons de corrosão, necessitam da disponibilidade operacional do equipamento para serem substituídas após seu fim de vida. A Figura 39 indica a localização interna e externa das sondas RE no trocador de calor.

Figura 39 - a) Localização interna da sonda RE e cupom “A” no cabeçote de entrada do trocador de calor. b) Localização externa da sonda RE e cupom “B” no cabeçote de retorno.



Fonte: Autoria própria (2022).

4.4.3 Composição química

O material das sondas de resistência elétrica é fabricado em aço carbono ASTM 1010 conforme informação técnica apresentada na Tabela 6 segundo o fabricante Metal Samples.

Tabela 6 - Composição química da sonda de resistência elétrica em aço carbono ASTM 1010.

| | Elemento (% peso) | | | |
|-----------|-------------------|-----------|-------|-------|
| | C | Mn | P | S |
| ASTM 1010 | 0,08 -0,13 | 0,30-0,60 | <0,04 | <0,05 |

Fonte: Fabricante Metal Samples.

4.4.4 Especificação da sonda RE e cálculo da taxa

O modelo das sondas de corrosão RE utilizadas foi do tipo CT 20. Ou seja, a geometria do elemento sensor é do tipo cilíndrico tubular, com espessura total de 20 mils polegada (0,508mm) e espessura útil de 10 mils polegada (0,254mm). A mesma analogia é válida para a sonda RE CT 10, de melhor sensibilidade, que foi utilizada no último período dos experimentos na tubulação de saída do topo da torre. O Data Logger é o equipamento conectado a sonda RE e programado para fazer leitura e

armazenamento da perda de espessura do elemento sensor a cada seis horas. Esses dados são coletados via pen drive e os cálculos de taxa de corrosão são realizados segundo a equação 13.

$$TC = \frac{(S_2 - S_1)}{\Delta t} \times 365 \quad (13)$$

Onde:

TC = taxa de corrosão expressa em mm/ano;

S₁ e S₂ = dados de medição de espessura da sonda em mm;

Δt = Intervalo de tempo em dias;

365 = fator de conversão de mm/dias em mm/ano.

4.5 Ensaios não destrutivos

Foram utilizadas técnicas de ensaios não destrutivos por ultrassom, termografia e medição de temperatura para auxiliar no entendimento do processo corrosivo. A medição de perda espessura da tubulação foi feita pelo equipamento de ultrassom OLYMPUS D790, a medição de temperatura do tubo pelo equipamento SKF Thermometer TKDT 10 e a termografia para avaliação de distribuição do fluxo na tubulação pelo equipamento FLIR GF309.

4.6 Medidas analíticas

Para auxiliar no entendimento do processo corrosivo em função do tipo de neutralizante e seu ponto de injeção, além da taxa de corrosão foram feitas análises do teor de cloreto, pH e teor de ferro da água ácida que acumula no vaso separador de topo da torre. O pH foi medido a cada quatro horas por um pHmetro digital (EH MCM42) com precisão de ± 0,01 instalado na tubulação de saída de água ácida do vaso separador. Através de um amostrador associado a tubulação é feita a coleta de 250 ml desta água para análise do teor de cloreto e concentração total do ferro no laboratório de química da própria empresa. As análises desses elementos químicos são feitas respectivamente por meio de titulação potenciométrica, segundo o método

STD 4500 CI-D, e espectrofotometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) segundo o ASTM D1976-07. Os equipamentos utilizados para obtenção dos resultados do teor de cloreto e ferro foram, respectivamente, um titulador da marca Titrande Metrohm e Optima 7000DS ICP-OES.

4.7 Variáveis estudadas

A princípio foi definido a realização de quatro experimentos baseados no tipo de neutralizante e ponto de injeção da água de lavagem com neutralizante, sendo repetidos os experimentos 1, 3 e 4, conforme demonstrado na Tabela 7. Durante a mudança do experimento 1 (repetição) para o 3, foi decidido manter o alinhamento da amina neutralizante junto com a água acre na tubulação de topo, caracterizando-o como experimento extra de número 5, para avaliar o seu comportamento no processo corrosivo.

Tabela 7 - Experimentos de neutralização baseadas no tipo de neutralizante e ponto de injeção da água de lavagem com o neutralizante.

| Variáveis estudadas 2 x 2 | Variável 1: | Variável 2: |
|---------------------------|-----------------------|-------------------|
| | Tipo de Neutralizante | Ponto de injeção |
| | DMEA | Tubulação de Topo |
| | Água acre FCC | Trocador de Calor |
| Experimentos | Variável 1 | Variável 2 |
| 1 | DMEA | Tubulação de Topo |
| 2 | DMEA | Trocador de Calor |
| 3 | Água acre FCC | Tubulação de Topo |
| 4 | Água acre FCC | Trocador de Calor |
| Experimentos Extras | | |
| 5 | DMEA + Água acre FCC | Tubulação de Topo |
| Repetição 1 | DMEA | Tubulação de Topo |
| Repetição 2 | DMEA | Trocador de Calor |
| Repetição 4 | Água acre FCC | Trocador de Calor |

Fonte: Autoria própria (2022).

Em cada período dos experimentos de neutralização, caracterizadas como variáveis independentes, foi realizada a coleta dos dados analíticos da água ácida (teor de cloreto, pH e teor de ferro total) das sondas RE (taxa de corrosão) classificadas como variáveis dependentes. A ordem dessas variáveis estudadas está descrita na Tabela 8. A medição dos dados analíticos da água e da taxa de corrosão pelas sondas RE foi sistematizado com frequência diária. Enquanto a medição da taxa de corrosão por perda de massa dos cupons foi adaptada ao cronograma de parada do trocador de calor.

Tabela 8 - Ordem cronológica dos experimentos de neutralização (variáveis independentes) e obtenção das variáveis analíticas e taxas de corrosão (variáveis dependentes).

| Experimentos | Variáveis Independentes | | Variáveis Dependentes | | | |
|---------------|-------------------------|-------------------|------------------------|----|----------|------------------------------|
| | Tipo de Neutralizante | Ponto de injeção | Analítica (Água ácida) | | | Corrosão (Sonda RE e Cupons) |
| 1 | DMEA | Tubulação de Topo | Cl (ppm) | pH | Fe (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) |
| 2 | DMEA | Trocador de Calor | Cl (ppm) | pH | Fe (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) |
| 1 (repetição) | DMEA | Tubulação de Topo | Cl (ppm) | pH | Fe (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) |
| 5 | DMEA + Água acre FCC | Tubulação de Topo | Cl (ppm) | pH | Fe (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) |
| 3 | Água acre FCC | Tubulação de Topo | Cl (ppm) | pH | Fe (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) |
| 4 | Água acre FCC | Trocador de Calor | Cl (ppm) | pH | Fe (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) |
| 2 (repetição) | DMEA | Trocador de Calor | Cl (ppm) | pH | Fe (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) |
| 4 (repetição) | Água acre FCC | Trocador de Calor | Cl (ppm) | pH | Fe (ppm) | Taxa de corrosão (mm/ano) |

Fonte: Autoria própria (2022).

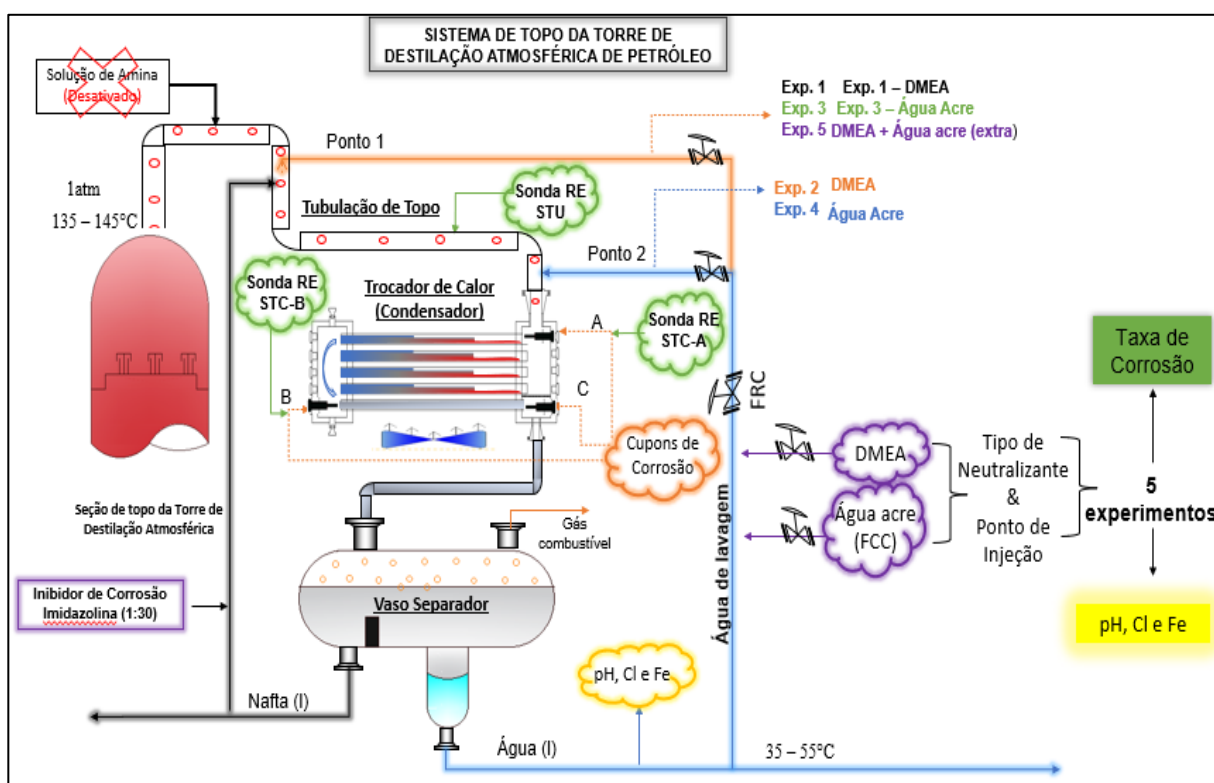
Os teores de cloretos medidos na água ácida dependem também de outras variáveis de processo a montante da torre, por exemplo: tipo de petróleo processado, quantidade de carga processada, temperatura dos fornos, parâmetros da qualidade de dessalgação, concentração/ponto de injeção de soda, etc. Embora essas variáveis

das quais dependem o teor de Cl sejam complexas e de difícil controle, a sua variação representa uma condição real para o estudo de corrosão in situ na planta. Neste trabalho, o teor de cloreto, ferro e pH nos auxiliarão a entender as variações observadas nas taxas de corrosão do sistema de topo da torre.

4.8 Fluxograma de processo do sistema de topo da torre

Semelhante ao que foi explicado anteriormente no fluxograma de processo da Figura 33 do item 34.1, a Figura 40 detalha um desenho esquemático do sistema de topo da torre demonstrando as técnicas de monitoramento da corrosão instaladas na tubulação e trocador de calor, medidas analíticas da água ácida, os tipos de neutralizante e pontos de injeção da água de lavagem com neutralizante.

Figura 40 - Desenho esquemático do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo com os pontos de adição de neutralizante, água de lavagem com neutralizante e técnicas de monitoramento de corrosão.



Fonte: Autoria própria (2022).

4.9 Parâmetros de controle

Segundo alguns autores (GROYSMANN, 2010; GUTZEIT, 2000) e normas (API 581, 2008; NACE, 2009) a faixa de pH recomendada para a água ácida é de 5,5 a 6,5, o teor de cloreto deve ser inferior a 20 ppm e o máximo teor de ferro em 0,5 ppm. Quanto a taxa de corrosão, segunda a prática recomendada NACE SP0775 (2005), esta é considerada elevada quando o valor é superior a 0,25 mm/ano, alto entre 0,25 e 0,130 mm/ano, médio na faixa de 0,120 mm/ano a 0,025 mm/ano e baixo quando o valor é inferior a 0,025mm/ano. A tabela 9 contém um resumo desses parâmetros de controle que foram utilizados como referência nos resultados deste estudo.

Tabela 9 - Parâmetros de controle analítico da água condensada do sistema de topo da torre de destilação de petróleo e das taxas de corrosão para o aço carbono.

| Parâmetros de controle | | | | | | |
|------------------------|---------------|-------------|---------------------------|---------------|---------------|---------|
| Analítico | | | Taxa de Corrosão (mm/ano) | | | |
| pH | Cloreto (ppm) | Ferro (ppm) | Baixo | Média | Alto | Elevado |
| 5,5 – 6,5 | <20 | <0,5 | <0,025 | 0,025 – 0,120 | 0,130 – 0,250 | >0,250 |

Fonte: NACE, (2009) e NACE SP0775, (2005).

Existem poucos trabalhos acadêmicos na literatura sobre diferentes condições de neutralização e seu comportamento na corrosão a partir do resultado de técnicas de monitoramento da corrosão utilizadas em diferentes locais nos equipamentos de processo e medidas analíticas obtidas da água condensada do próprio processo. A metodologia utilizada neste trabalho busca encontrar a melhor condição de controle do processo corrosivo e servir como guia para profissionais de outras refinarias na tomada de decisão técnica para melhorias no sistema de neutralização e técnicas de monitoramento de modo a evitar erros que possam colocar em risco a segurança de processo e das pessoas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A melhor condição de neutralização foi definida segundo os resultados de taxas de corrosão obtidos pelas sondas de resistência elétrica (RE) e cupons de corrosão instalados na tubulação de saída do topo da torre e num trocador de calor que fazem parte de um sistema de topo da torre de destilação atmosférica. As medidas de teor de cloreto, pH e concentração total de ferro visam auxiliar no entendimento das taxas de corrosão conforme a alteração do tipo de neutralizante e ponto de injeção da água de lavagem com neutralizante. Assim, os resultados serão divididos em cinco tópicos contendo as taxas de corrosão de acordo com a posição da sonda RE, as taxas de corrosão estimadas para os cupons de corrosão e a influência da variação dos teores de cloreto e pH nas taxas de corrosão e teor de ferro.

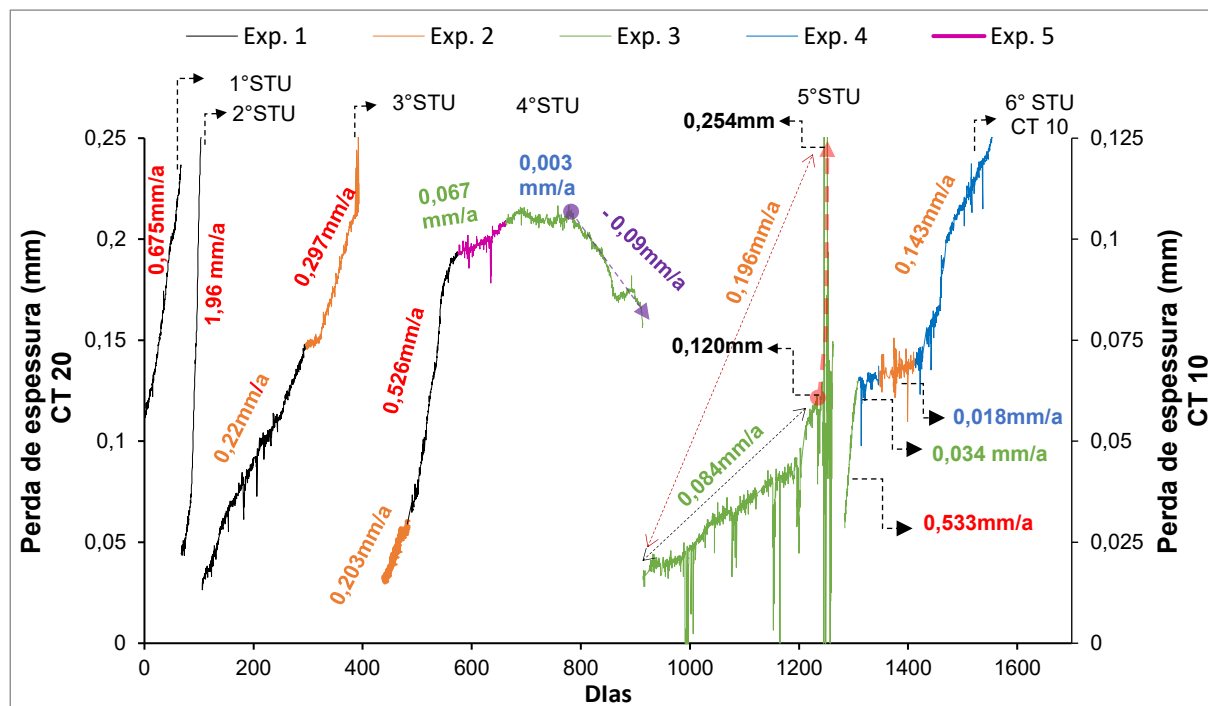
5.1 Taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas na tubulação

A Figura 41 apresenta as taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas na tubulação de topo da torre de destilação (STU). As cores das curvas indicam qual experimento estava sendo monitorado pela sonda. As taxas de corrosão para cada região da curva são indicadas acima, e as cores do texto estão relacionados com a intensidade da taxa de corrosão (vermelha - elevada, laranja- alta, verde – média e azul – baixa), conforme demonstrado na Tabela 9, e a cor lilás o valor negativo.

Cada curva experimental corresponde ao resultado de uma sonda de corrosão que era substituída quando atingia a perda máxima de 0,25 mm, para o modelo de sonda tipo CT 20, ou perda máxima de 0,125 mm para o tipo CT 10 utilizada no último experimento. Ao longo dos experimentos de neutralização foram substituídas seis sondas STU. As taxas de corrosão podem ser estimadas pelas inclinações das seções de reta relativas ao período de cada experimento. Assim, nota-se uma variação significativa entre os diferentes experimentos. No experimento 1 – injeção de DMEA na tubulação de topo da torre, a taxa de corrosão média foi de $0,95 \pm 0,74$ mm/ano (Tabela 9). No experimento 2 – injeção de DMEA no trocador de calor, considerando-se a taxa de corrosão entre os diferentes períodos analisados, a taxa de corrosão

média foi reduzida em comparação ao experimento 1, mas manteve-se elevada apresentando valores de $0,25 \pm 0,05$ mm/ano.

Figura 41 – Taxa de corrosão da tubulação ao longo dos experimentos de neutralização (Sondas STU).



Fonte: Autoria própria (2022).

A partir do experimento 3 – injeção de água acre FCC na tubulação de topo, as taxas de corrosão médias mantiveram-se relativamente baixas, inferiores a $0,125$ mm/ano e, portanto, menores que as observadas nos experimentos 1 e 2. No entanto, ao observarmos a curva de perda de espessura por tempo, observamos que existem grandes oscilações nas curvas. Nota-se um comportamento descendente com valor negativo de $-0,09$ mm/ano na quarta sonda (4° STU) e a presença de vales na curva da quinta sonda (5° STU) indicando taxas de corrosão de $0,0$ mm (Figura 41). Esse comportamento pode estar relacionado a alteração da espessura dos depósitos de corrosão que permaneceram aderidos ao elemento sensor por um determinado tempo devido a presença de enxofre na água acre (ver tabela 4). Segundo Groyzman (2010) alguns sais (FeS , PbS) e óxidos condutores (Fe_3O_4 , MnO_2) quando formados na superfície do sensor alteram sua resposta.

A quinta sonda (5° STU) estava indicando uma taxa de corrosão baixa de $0,084$ mm/ano até se perceber um aumento abrupto de perda de espessura, saindo de $0,12$ mm para $0,254$ mm num curto período. Como a quinta sonda (5° STU) esteve

sujeita somente ao experimento 3, foi possível calcular a taxa de corrosão em função da diferença de perda de espessura da sonda no seu tempo de operação, que foi de 0,196mm/ano. Devido ao comportamento inesperado observado, decidiu-se fazer uma troca de tipo de sonda para uma sonda de tipo CT 10 que apresenta maior sensibilidade que as sondas CT 20, e, portanto, tem um menor tempo de resposta. Assim, a quinta sonda (5°STU) do tipo CT 20 foi substituída por uma nova do tipo CT 10 (6°STU), que indicou uma taxa de corrosão elevada de 0,533 mm/ano no final do experimento 3.

O aumento abrupto de perda de espessura, de 0,120 mm para 0,254 mm observado no experimento 3, inseriu dúvidas quanto a efetividade deste experimento na redução da taxa de corrosão. Há duas teorias para estes eventos de taxa de corrosão alta observados no final do experimento 3. A primeira é quanto a presença de algum outro ácido halogenato não monitorado neste estudo além do ácido clorídrico que pode induzir um aumento nas taxas de corrosão. Por exemplo, a presença do brometo foi responsável por aumentar a taxa de corrosão de 0,13 mm/ano para 1,5 mm/ano num sistema de topo de torre de destilação atmosférica de uma refinaria devido a contaminação do petróleo com o fluido de completação utilizado na extração do petróleo (NACE, 2009). A outra possibilidade é quanto ao tipo de sonda utilizada (5°STU – CT 20) não ter tido sensibilidade suficiente para perceber o processo corrosivo que se desenvolveu preferencialmente na extremidade do elemento sensor (ver Apêndice C). Com a utilização de uma sonda mais sensível (6°STU - CT 10) foi identificada uma taxa de corrosão alta de 0,533 mm/ano ainda no final do experimento. A indução de corrosão localizada, bem como a formação de depósitos condutores que possivelmente impediram o correto funcionamento das sondas RE são efeitos indesejáveis e por esta razão este experimento foi considerado ineficiente.

No experimento 4 - injeção de água acre FCC no trocador de calor, estes efeitos indesejados na sonda não foram detectados com frequência pois o neutralizante passou a ser injetado a jusante da sonda STU (ponto 2). Neste período a sonda esteve exposta somente a fase gás que sai do topo da torre a uma temperatura entre 135 °C e 145 °C. Assim, a sonda STU operou sem estar imersa ao eletrólito dificultando formações de depósitos na presença de umidade no local da sonda STU. Neste experimento obteve-se uma das menores taxas de corrosão médias (6°STU) dentre os experimentos com valor de 0,034 mm/ano. Porém, sua repetição apresentou valor

mais elevado de taxa de corrosão (0,143 mm/ano). Neste período em específico foi aumentada a concentração do inibidor de corrosão na nafta de 1:30 para 1:20 na tentativa de reduzir a corrosão elevada que estava acontecendo na sonda instalada no cabeçote de retorno do trocador de calor (STC-B) - a ser discutido com mais detalhes no item 5.3. Segundo Gutzeit (2000), quantidades incorretas do inibidor de corrosão ou diluição deficiente pode deixá-lo concentrado e causar elevação nas taxas de corrosão de 0,10 a 0,25 mm/ano a 120 °C e inferiores a 0,10 mm/ano a 90 °C no aço carbono. Os gases saem do topo da torre numa temperatura que varia entre 135 °C – 145 °C e o diluente sofre vaporização ao colidir com a superfície quente da tubulação o que torna o inibidor de corrosão mais concentrado e corrosivo para esta diluição de 1:20 e faixa de temperatura, podendo esta ser a causa das elevadas taxas de corrosão observadas nesse período.

No experimento 5 - injeção de DMEA +água acre FCC na tubulação de topo, a taxa de corrosão apresentou o valor médio de 0,067 mm/ano e foi a menor estimada dentre os diferentes experimentos, porém este experimento foi empregado em somente um curto período durante a transição da DMEA (experimento 1) para água acre (experimento 3) na tubulação de topo da torre.

A injeção de dois neutralizantes durante o experimento 5 na tubulação de topo da torre resultou numa taxa de corrosão baixa (0,067 mm/ano). Este experimento extra surgiu durante a mudança gradual do neutralizante DMEA (experimento 1) para água acre (experimento 3) na tubulação de topo. O seu curto período de atuação gera dúvidas quanto a confirmação da sua eficiência e deve ser feita uma avaliação de viabilidade operacional para repetição futura deste experimento com o uso de dois neutralizantes num período maior. A redução na taxa de corrosão deve-se principalmente a presença da elevada quantidade de amônia na água acre, próximo de 6.000 ppm (ver Tabela 4). Uma parcela da amônia presente na água pode se dissociar ao entrar em contato com a tubulação e com gases quentes que saem do topo da torre numa faixa de temperatura entre 135 °C a 145 °C, podendo neutralizar o ácido clorídrico ainda na fase vapor e formando em seguida cloreto de amônia (NH₄Cl). A outra parcela de amônia se mantém na água não vaporizada garantindo um pH suficiente para neutralizar os ácidos remanescentes da fase vapor que migram para a fase líquida.

Os experimentos de numeração ímpar (Exp. 1, 3 e 5) são relativos à injeção da água de lavagem com neutralizante na tubulação de topo da torre. A injeção da água

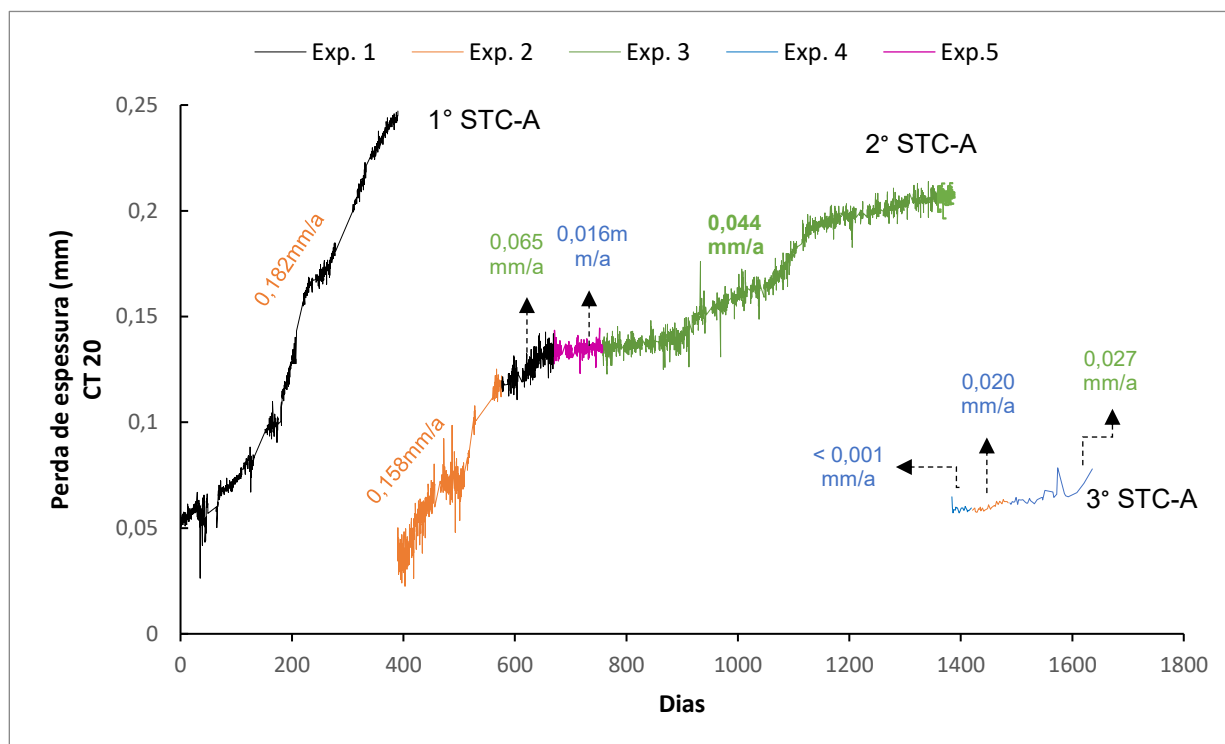
de lavagem nesta região força a condensação dos gases na tubulação e expõe a superfície do aço carbono a corrosão por condensação ácida que acontece com maior intensidade nas primeiras frações de líquido formado abaixo do ponto de orvalho da água a 100 °C. (GROYSMAN, 2010). Nestas condições há formação de uma solução aquosa de ácido clorídrico [HCl_(l)] com pH inferior a 5 que pode causar taxas de corrosão superiores a 2,5 mm/ano no aço carbono (API 571, 2011). Em acordo com o exposto, a taxa de corrosão no primeiro experimento com DMEA chegou a implicar em taxas de corrosão de até 2,15 mm/ano e taxa média de 0,93 mm/ano.

A mudança do ponto de injeção da tubulação (ponto 1) para a entrada do trocador de calor (ponto 2) fez com que a condensação dos gases iniciasse naturalmente nos trocadores de calor durante os experimentos 2 e 4. Nestes experimentos de numeração par, a região a montante do ponto de injeção da água com neutralizantes opera com temperatura próxima a de saída dos gases do topo da torre, entre 135 °C e 145 °C, e não é esperada condensação na tubulação de topo onde está instalado a sonda STU. Segundo a norma NACE (2009), o ácido clorídrico não causa problemas de corrosão em temperaturas acima da temperatura de orvalho da água a 100 °C. Ainda assim foram observadas taxas de corrosão superiores a 0,125 mm/ano no início do experimento 2 e final do experimento 4.

5.2 Taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas na entrada do trocador de calor (ponto A)

A Figura 42 apresenta as taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas na região superior do cabeçote de trocador de calor. Observa-se que em suma, as taxas foram menores do que as obtidas na tubulação para o mesmo período. Nos experimentos 1 e 2, onde houve o emprego de DMEA na tubulação e no trocador de calor, respectivamente, as taxas de corrosão médias mantiveram-se mais elevadas que nos demais experimentos. Com a injeção da água acre FCC, as taxas de corrosão na região do trocador de calor foram reduzidas significativamente. Os experimentos 4 e 5, apresentaram os menores valores de taxas de corrosão. Diferente do observado para as sondas STU, ressalta-se que no experimento 3 – injeção de água acre FCC na tubulação de topo, não foram detectados os comportamentos decrescentes ou taxas de corrosão próximas a 0,0mm nas curvas e nem corrosão localizada no elemento sensor das sondas STC-A.

Figura 42 – Taxa de corrosão na entrada do trocador de calor ao longo dos experimentos de neutralização (sondas STC-A).



Fonte: Autoria própria (2022).

A injeção da água de lavagem na tubulação de topo da torre (Exp. 1, 5 e 3) favorece a condensação dos gases nessa região e até chegar ao trocador de calor o fluido encontra-se mais diluído e neutralizado. Isto garante taxas médias de corrosão menores na sonda STC-A em comparação a sonda STU que está sujeita ao processo inicial de condensação nestes experimentos de numeração ímpar. Segundo Gutzeit (2000), com o resfriamento dos gases há redução da fração gasosa e aumento da fração líquida até o último condensado estar bem diluído, o que pode reduzir a taxa de corrosão. Ainda assim, percebe-se uma taxa de corrosão superior a 0,125 mm/ano nos primeiros experimentos com DMEA (Exp. 1 e 2). Isto indica que o líquido que chega ao trocador de calor não atingiu uma faixa de pH suficiente para controlar satisfatoriamente a corrosão nessa região. O teor de cloreto maior e menor faixa de controle de pH nestes experimentos com elevada taxa de corrosão reforça essa teoria (a ser discutido no item 6.5).

A injeção de água acre FCC na tubulação de topo (Exp. 3) e entrada do trocador de calor (Exp. 4) garantiram taxas médias de corrosão inferiores a 0,05 mm/ano na sonda STC-A. Isso indica que a elevada quantidade de amônia presente na água acre garantiu uma condição de pH do fluido que chega ao trocador de calor menos

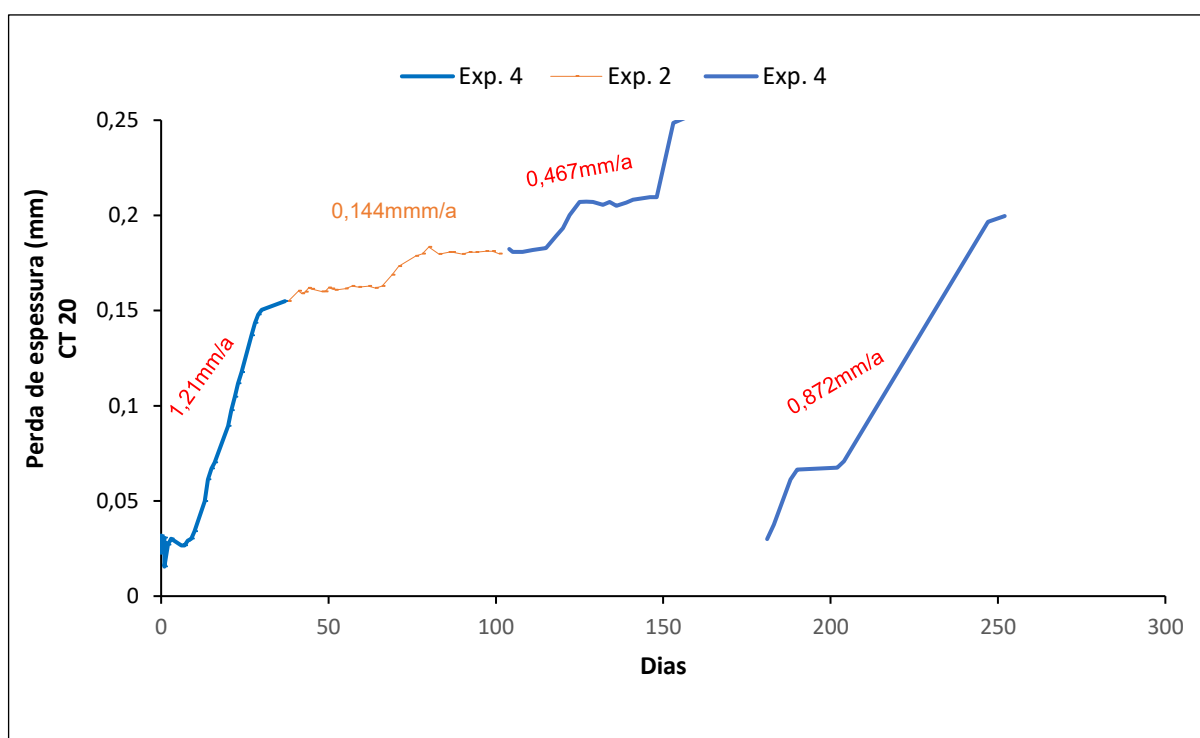
corrosivo do que quando comparado a DMEA. Além disso, a presença de enxofre na água acre promove a formação de sulfeto de ferro (FeS) que, em conjunto com o inibidor de corrosão, tende a atenuar o efeito agressivo do HCl no início de condensação, desde que o pH seja superior a 6 ou não ocorra a dissolução do filme protetor (GUTZEIT, 2000).

A repetição dos experimentos 1 e 2, que indicaram taxas de corrosão de 0,065 mm/ano e 0,020 mm/ano, respectivamente. Acredita-se que esta redução, esteja associada a menor quantidade de teor de cloreto e aumento do pH que será discutida no item 5.5 (Tabela 9).

5.3 Taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas na região de retorno de produto no trocador de calor (ponto B)

Após a análise dos cupons instalados, verificou-se a necessidade da instalação de uma sonda no cabeçote de retorno do trocador de calor devido a um processo de corrosão intenso detectado nessa região. Nesse local, foram analisadas as taxas de corrosão obtidas a partir do início do experimento 4 - injeção de água acre FCC no trocador de calor e durante a repetição do experimento 2 - injeção de DMEA no trocador de calor. A Figura 43 apresenta as taxas de corrosão para estas condições (STC-B). Verifica-se que para um mesmo experimento, as taxas avaliadas no ponto de retorno B, são sempre maiores do que as taxas estimadas na entrada do trocador de calor e na tubulação no mesmo período. Além disso, as taxas de corrosão obtidas durante o experimento 4 foram muito mais elevadas que as obtidas para a repetição do experimento 2.

Figura 43 - Taxa de corrosão no retorno do trocador de calor ao longo dos experimentos de neutralização (sondas STC-B)



Fonte: Autoria própria (2022).

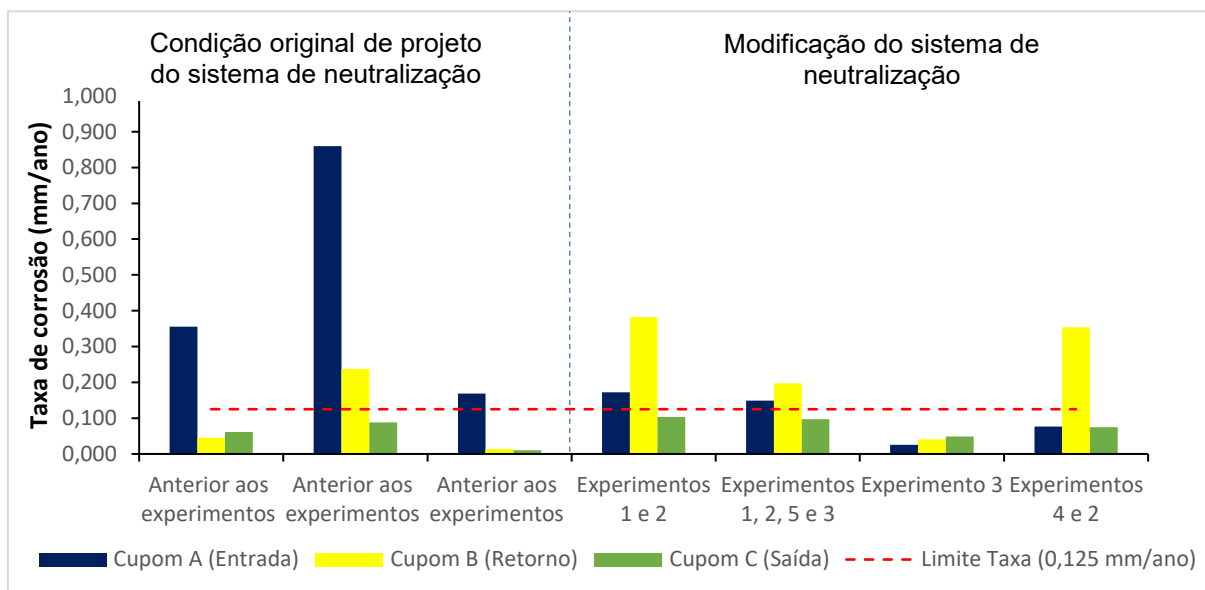
Segundo Rue e Edmondson (2001), para um bom controle da formação de depósitos, é desejável evitar a formação de zonas de estagnação que podem propiciar a formação e precipitação de sais. Entretanto, o cabeçote de retorno do trocador de calor, onde está instalado a sonda STC-B, faz parte da configuração de projeto do equipamento tendo como funcionalidade redirecionar o fluido condensado nos tubos inferiores e concluir o resfriamento do líquido (ver Figura 34). Esse local onde acontece a mudança de fluxo é preferencial para acúmulo dos sais neutralizados que são corrosivos na presença de umidade e, por consequência podem causar taxas de corrosão superiores a 0,125 mm/ano na posição da sonda STC-B. Em acordo, os estudos de Damian e Mccoy (1978) indicaram taxas de corrosão superiores a 10 mm/ano em ensaios de corrosão realizados a 93 °C em 14M NH₄HS. Assim, se por um lado a presença de enxofre e amônia provenientes da água acre reduziram a corrosão por condensação ácida na sonda STC-A, por outro, podem ter induzido a formação de cloreto de amônia e bissulfeto de amônia (NH₄HS) que possivelmente se acumularam na região do cabeçote de retorno do trocador de calor, causando taxas de corrosão elevadas na sonda STC-B durante o experimento 4. Segundo Vettters

(2021), os sais neutralizados de cloreto de amônia e/ou bissulfeto de amônia, se não lavados adequadamente, tendem a aderir fortemente a superfície do aço e formarem depósitos. Isto indica que a água injetada na entrada do trocador de calor não conseguiu lavar e solubilizar adequadamente os sais formados ao longo do processo de resfriamento nos tubos de troca térmica, que se acumularam na parte inferior do cabeçote de retorno do trocador de calor. Estes sais podem formar uma solução aquosa ácida com pH inferior a 5 na região abaixo do depósito e causar taxas de corrosão localizadas tão severas quanto a corrosão uniforme por condensação ácida (NACE, 2009). A ausência de enxofre na DMEA (Exp. 2) garantiu taxas de corrosão menores na sonda STC-B, porém ainda altas e superiores a 0,125mm/ano devido a formação do sal de hidrocloreto de amina e deficiência de lavagem nessa região.

5.4 Taxas de corrosão estimadas para os cupons de corrosão

Na configuração original do sistema de neutralização do topo da torre, a injeção de neutralizantes e água de lavagem eram feitos separadamente. O neutralizante adotado era preferencialmente a base de amina e injetado na fase vapor na tubulação de saída de topo da torre e a água de lavagem somente na tubulação de entrada do trocador de calor. Nesta configuração percebe-se uma taxa de corrosão elevada preferencialmente no cupom A (Figura 44). A modificação do sistema de neutralização com diluição separada dos neutralizantes na água de lavagem, segundo os experimentos deste estudo, promoveu redução considerável na corrosão do cupom A instalado na entrada do trocador de calor, mas elevou a taxa de corrosão média no cupom B instalado na região de retorno do trocador de calor (Figura 44). O experimento 3 com injeção de água acre na tubulação de topo foi a única condição que garantiu taxas inferiores a 0,125mm/ano em todos os cupons de corrosão. Quanto ao cupom C, instalado na saída do trocador de calor, a taxa de corrosão sempre se manteve inferior a 0,125mm/ano.

Figura 44 - Taxas de corrosão dos cupons instalados no trocador de calor nas condições anterior e posterior a modificação do sistema de neutralização



Nota: A exceção do experimento 3, não foi possível obter a taxa de corrosão dos cupons individualmente para cada experimento devido a indisponibilidade operacional do trocador de calor para troca dos cupons. Como indicado na figura, há resultados de taxas de corrosão dos cupons expostos a mais de um experimento. Além disso, os experimentos 1, 2 foram repetidos influenciando as taxas de corrosão medidas nos demais primeiros períodos.

Fonte: Autoria própria (2022).

Os gases que saem pelo topo das torres de fracionamento de petróleo são resfriados a temperaturas abaixo de 100 °C quando passam pelos tubos de troca térmica dos trocadores de calor. Logo, o neutralizante injetado na fase vapor não garantiu um pH alto suficiente para controlar a corrosão na região de início de condensação onde há maior concentração de ácido clorídrico e que causou taxa de corrosão de até 0,86 mm/ano no cupom A.

A redução média da taxa de corrosão no cupom A com a modificação do sistema de neutralização pressupõe afirmar que o neutralizante diluído na água de lavagem garante um pH maior da solução após reagir com o condensado ácido. Por outro lado, uma maior eficiência da neutralização ácida desloca a reação para direita $[HCl (Aq) + NH_3 (Aq) = NH_4Cl (Aq)]$ formando o sal de cloreto de amônia ou hidrocloreto de amina a depender do tipo de neutralizante. Este sal tende a acumular-se na região de mudança de fluxo que ocorre no cabeçote de retorno do trocador de calor e onde está instalado o cupom B que indicou taxas de corrosão normalmente superiores a 0,125 mm/ano. Segundo Sun *et al.* (2010), a taxa de corrosão pode exceder 25,4

mm/ano em regiões logo após a condensação onde a concentração do sal neutralizado tende a ser maior.

O cupom C está localizado numa região de saída de fluido do trocador de calor onde todo o gás já foi condensado e o líquido encontra-se numa condição com menor temperatura e mais diluído/neutralizado em relação aos cupons a montante A e B. Isto explica as taxas de corrosão sempre inferiores a 0,125 mm/ano independentemente do tipo de neutralizante e configuração do sistema de neutralização. Segundo Sun et. al., (2010), a taxa de corrosão por cloreto de amônia vai reduzindo à medida que se encontra mais diluído e em menor temperatura. Esta mesma analogia pode ser feita comparando a mudança do ponto de injeção do neutralizante. A injeção de água acre na tubulação de topo da torre (experimento 3) força a condensação acontecer nessa região e o fluido chega ao trocador de calor numa condição mais diluída e neutralizada que implicou em taxas inferiores a 0,125 mm/ano nos cupons de corrosão. Enquanto, quando esse mesmo neutralizante foi injetado na tubulação de entrada do trocador de calor no experimento 4, a condensação iniciou no trocador de calor e as maiores taxas de corrosão aconteceram no cupom B e sonda STC-B que estão na região de retorno do trocador de calor (Figura 44 - item 6.3).

As informações de medidas, peso e tempo de exposição dos cupons de corrosão podem ser consultados no Apêndice B.

5.5 Influência da variação dos teores de cloreto e pH nos teores de ferro e taxas de corrosão.

O Quadro 1 apresenta a média da taxa de corrosão e das variáveis analíticas (cloreto, ferro e pH), com desvio padrão, para cada experimento de neutralização.

A análise da Quadro 1 indica que o neutralizante DMEA não conseguiu controlar a corrosão e o pH quando os níveis de cloreto medidos estavam superiores a 100 ppm (experimentos 1 e 2). Para essas condições também se obteve os maiores teores de ferro, o que comprova as elevadas taxas de corrosão.
















Quando a água acre foi injetada no experimento 5, nota-se um aumento do pH e uma redução considerável no teor de ferro e taxa de corrosão em comparação com os experimentos anteriores. Na sequência foi paralisado a injeção de DMEA e deixado somente a injeção de água acre FCC na tubulação de topo (Experimento 3). Este experimento manteve o pH mais elevado e foi realizado com quantidades altas de

cloreto, semelhante a condição com os dois neutralizantes (experimento 5), e percebe-se a manutenção do teor de ferro mais baixa em comparação aos experimentos 1 e 2. Entretanto, a taxa de corrosão média da STU ainda foi considerada alta devido a corrosão localizada, como comentado no item 6.1 (Figura 41).

A alteração do ponto de injeção de água acre FCC da tubulação de topo (experimento 3) para a entrada do trocador de calor (experimento 4), ainda que operando com o teor de cloreto médio menor e maior faixa de pH, não conseguiu controlar satisfatoriamente a corrosão, principalmente na região de retorno do trocador de calor onde as taxas de corrosão foram superiores a 0,25 mm/ano. Por outro lado, a repetição do experimento 2 (Exp.R 2) com teor de cloreto médio próximo de 50 ppm e pH médio de 6,97 reduziu o teor de ferro e taxa de corrosão para valores próximos de 0,144 mm/ano na região de mudança de fluxo do trocador de calor. As taxas médias de corrosão na tubulação (STU) e entrada do trocador de calor mantiveram-se inferiores a 0,125 mm/ano. A repetição deste experimento aconteceu durante a parada de manutenção programada da unidade fluidizada de craqueamento catalítico (FCC) que fornece a água acre. E por esse motivo essa condição de neutralização operou num curto intervalo de tempo, semelhante ao experimento 5, devendo ser repetida numa oportunidade futura.

Quadro 1 - Taxas de corrosão médias das sondas RE e variáveis analíticas médias (pH, teor de cloreto e ferro) analisadas durante os experimentos de neutralização.

| Parâmetros Analíticos | | | | | | Experimentos | Taxas de corrosão (mm/ano) | | | | | |
|-----------------------------|---------------|----------|---------------|---------------------------|---------------|--------------|----------------------------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|
| Teor médio de cloreto (ppm) | Desvio Padrão | pH médio | Desvio Padrão | Teor médio de ferro (ppm) | Desvio Padrão | | STU | Desvio Padrão | STC_A | Desvio Padrão | STC_B | Desvio Padrão |
| 194,94 | 63,80 | 5,86 | 0,30 | 6,80 | 7,10 | Exp. 1 | ✘ 0,95 | 0,74 | ⚠ 0,18 | 0,00 | | 0,00 |
| 175,82 | 83,80 | 6,01 | 0,60 | 36,50 | 37,10 | Exp. 2 | ✘ 0,25 | 0,05 | ⚠ 0,16 | 0,00 | | 0,00 |
| 145,46 | 54,30 | 5,68 | 0,70 | 6,00 | 9,00 | Exp.R. 1 | ✘ 0,53 | 0,00 | ✔ 0,07 | 0,00 | | 0,00 |
| 133,86 | 72,80 | 6,96 | 0,80 | 1,90 | 5,90 | Exp. 5 | ✔ 0,07 | 0,00 | ✔ 0,02 | 0,00 | | 0,00 |
| 135,72 | 61,60 | 7,24 | 0,40 | 2,10 | 5,30 | Exp. 3 | ✘ 0,36 | 0,17 | ✔ 0,04 | 0,00 | | 0,00 |
| 62,82 | 36,50 | 7,17 | 0,50 | 5,40 | 3,30 | Exp. 4 | ✔ 0,03 | 0,00 | ✔ 0,00 | 0,00 | ✘ 1,21 | 0,00 |
| 51,29 | 45,90 | 6,97 | 0,30 | 1,00 | 1,10 | ExpR. 2 | ✔ 0,02 | 0,00 | ✔ 0,02 | 0,00 | ⚠ 0,14 | 0,00 |
| 45,29 | 33,70 | 7,46 | 0,30 | 4,80 | 5,90 | ExpR. 4 | ⚠ 0,14 | 0,00 | ✔ 0,03 | 0,00 | ✘ 0,67 | 0,20 |

| Legendas | | | | | |
|---|----------------------|---|----------------|---|---|
|  | Cloretos (Cl) |  | pH |  | Ferro (Fe) |
|  | Cl ≥ 150,00 |  | 5,5 ≤ pH < 6,5 |  | 0,5 ≤ Fe ≤ 5,0 |
|  | 100,00 ≤ Cl < 150,00 |  | 6,5 ≤ pH < 7,5 | | |
|  | 50 ≤ Cl < 100 | | | | |
|  | Cl < 50 | | | | |
| | | | |  | 1 - DMEA na Tubulação de Topo |
| | | | |  | 2 - DMEA no Trocador de Calor |
| | | | |  | 3 - Água acre FCC na Tubulação de Topo |
| | | | |  | 4 - Água Acre FCC no Trocador de Calor |
| | | | |  | 5 - Água acre FCC + DMEA na Tubulação de Topo |
| | | | | | ExpR - Experimento Repetido |
| | | | | ✘ | T.C ≥ 0,25 |
| | | | | ⚠ | 0,125 ≤ T.C < 0,25 |
| | | | | ✔ | T.C ≤ 0,125 |

Fonte: Autoria própria (2022).

Segundo Groysman (2010), um teor de ferro acima de 0,5 ppm é considerado alto. Experiências praticadas em refinarias têm indicado que um pH mantido na faixa

de 5,5 a 6,5 no vaso acumulador tem sido uma boa guia para manter a corrosão sob controle nos condensadores de topo da torre de fracionamento atmosférica (GOMAN *et al*, 1998). O neutralizante DMEA conseguiu controlar o pH dentro da faixa recomendada no vaso separador, mas a taxa de corrosão no sistema de topo e o teor de ferro foram elevados, superior a 0,25 mm/ano e 0,5 ppm respectivamente, independente do ponto de injeção do neutralizante DMEA (experimentos 1 e 2). As taxas de corrosão dos cupons A e B também foram superiores a 0,125 mm/ano neste período (item 6.4 – Figura 45). Ou seja, essa faixa recomendada de pH não pode ser interpretada como uma regra rígida e o aditivo químico não garantiu uma taxa de corrosão desejável no sistema de topo da torre quando operou com níveis elevados de teor de cloreto acima de 100 ppm. Segundo Subramaniam, (2021), os sistemas de topo de torre de destilação de petróleo que operam com teor de cloreto acima de 100 ppm tornam o controle da corrosão difícil.

Percebe-se que a presença do neutralizante água acre FCC na tubulação de topo, durante os experimentos 5 e 3, promoveu o aumento do pH para a faixa de 6,5 a 7,5 e reduziu as taxas de corrosão das sondas STU e STC-A e o teor de ferro em comparação a repetição do experimento 1 (ExpR. 1) com DMEA que operou com quantidades semelhantes de teor de cloreto e superior a 100 ppm. Os três cupons de corrosão do trocador de calor também apresentaram taxas de corrosão inferiores a 0,125mm/ano. Considerando que a água acre é obtida através do resíduo de processamento da unidade de craqueamento catalítico (FCC) e, conseqüentemente representa uma redução de custos de processo se comparada a DMEA; a água acre garantiu taxas médias de corrosão e teores de ferro menores em comparação a DMEA em condições com teor de cloreto acima de 100 ppm e quando injetados na tubulação de topo da torre. Porém, identificou-se corrosão localizada na extremidade do elemento sensor, conseqüentemente o experimento 3 apesar de garantir taxas de corrosão inferiores a 0,125 mm/ano, precisa ser mais bem avaliado. E o experimento 5 com dois neutralizantes participou num curto intervalo de tempo, tornando-o pouco representativo.

Comparando a repetição do neutralizante DMEA (ExpR. 2) e água acre FCC (Exp.4) quando injetados na tubulação de entrada do trocador de calor, e em condições de teor de cloreto inferior a 100ppm e pH semelhantes, observa-se que o neutralizante DMEA garantiu taxas de corrosão e teor de ferro bem menores em relação a água acre, mas ainda superiores a 0,125mm/ano na sonda STC-B.

Em relação ao teor médio de Fe, analisando os valores de desvio padrão, houve grandes variações em sua medida. Isto acontece porque durante a corrosão, os produtos de corrosão muitas vezes permanecem parcialmente aderidos as paredes das tubulações e formam depósitos. Estes produtos aderidos são expelidos ao longo do tempo aleatoriamente juntamente com o restante do produto de corrosão alterando os teores de Fe aleatoriamente. Assim, somente a medida do teor médio de Fe não foi eficaz na determinação do comportamento das taxas de corrosão durante cada experimento. Porém, o mesmo pode ser comparado qualitativamente com a variação na taxa de corrosão. Além disso, essa medida confirma que os locais monitorados pelas técnicas de monitoramento de corrosão são representativos pois a variação do teor de Fe apresentou uma tendência similar a observada para a variação da taxa de corrosão estimada pelas sondas RE e cupons de corrosão. Por outro lado, se a taxa de corrosão fosse baixa e o teor de ferro tivesse se comportado alto, provavelmente o local monitorado não estaria representando a região de maior intensidade da corrosão. Quando comparado aos demais experimentos, o de número 3 apresentou um teor de ferro consideravelmente baixo. Porém o fenômeno de corrosão localizada observada no elemento sensor da sonda STU indica que o resultado de teor de ferro próximo de 2,0 ppm é considerado elevado como parâmetro para corrosão.

5.6 Mecanismos de corrosão

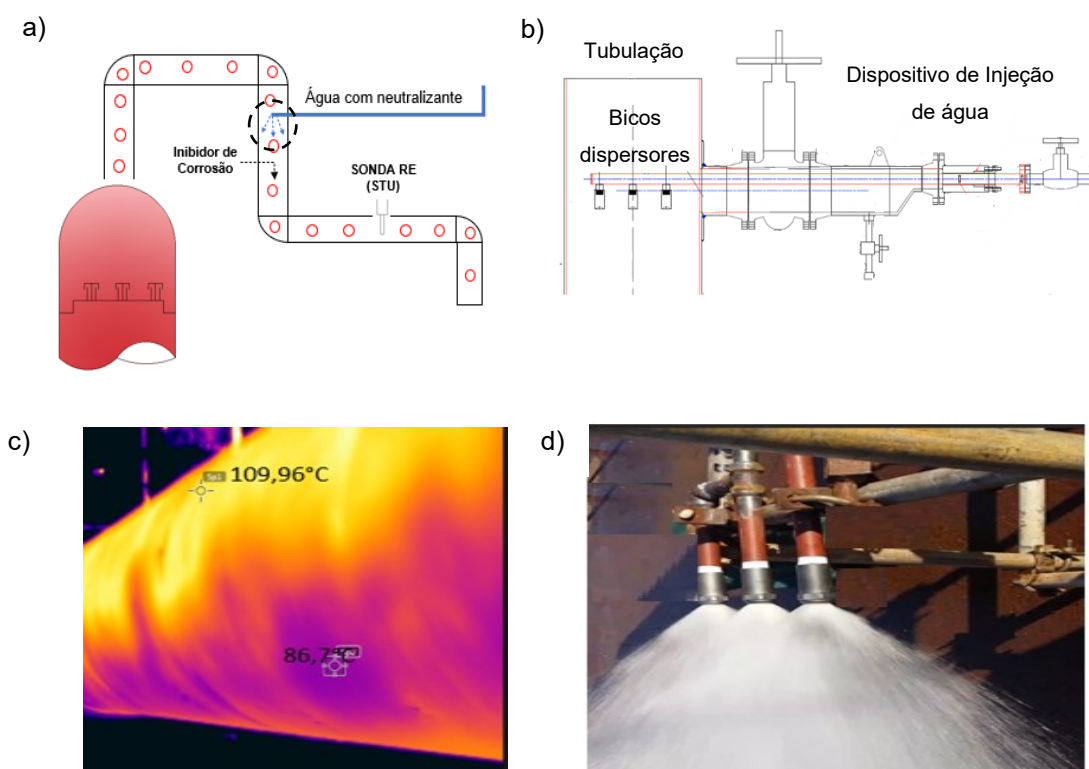
O processo corrosivo se desenvolveu principalmente no trocador de calor e na tubulação a montante. Os tópicos subsequentes irão abordar imagens dos mecanismos de corrosão esperados para o sistema de topo da torre que se desenvolveram nos elementos sensores das sondas RE, cupons de corrosão e tubos do trocador de calor conforme a mudança do ponto de injeção da água de lavagem com neutralizante.

5.6.1 Injeção da água de lavagem com neutralizante na tubulação de topo da torre

A Figura 45 apresenta um desenho esquemático da tubulação de topo da torre evidenciando os locais de injeção de água e a posição da sonda STU. Os gases saem do topo da torre a uma temperatura média ente 135 °C e 145 °C e são resfriados após

entrar em contato com a água com neutralizante injetado no trecho vertical descendente da tubulação. Observa-se que a injeção da água com neutralizante na tubulação de saída do topo torre é feita por três bicos dispersores (Figura 45b) visando aumentar a área de contato das gotículas de água com os ácidos presentes nos gases na tentativa de melhorar a neutralização ácida (Figura 45c). A imagem termográfica da Figura 45d indica a formação de um fluxo bifásico (gás/líquido) no trecho horizontal da tubulação a jusante do ponto de injeção da água e próximo a sonda STU.

Figura 45 - a) Tubulação de topo da torre e locais de injeção de água e sonda STU. b) Dispositivo de injeção da água de lavagem. c) Foto do teste de dispersão de água de lavagem. d) Imagem termográfica do trecho horizontal da tubulação.

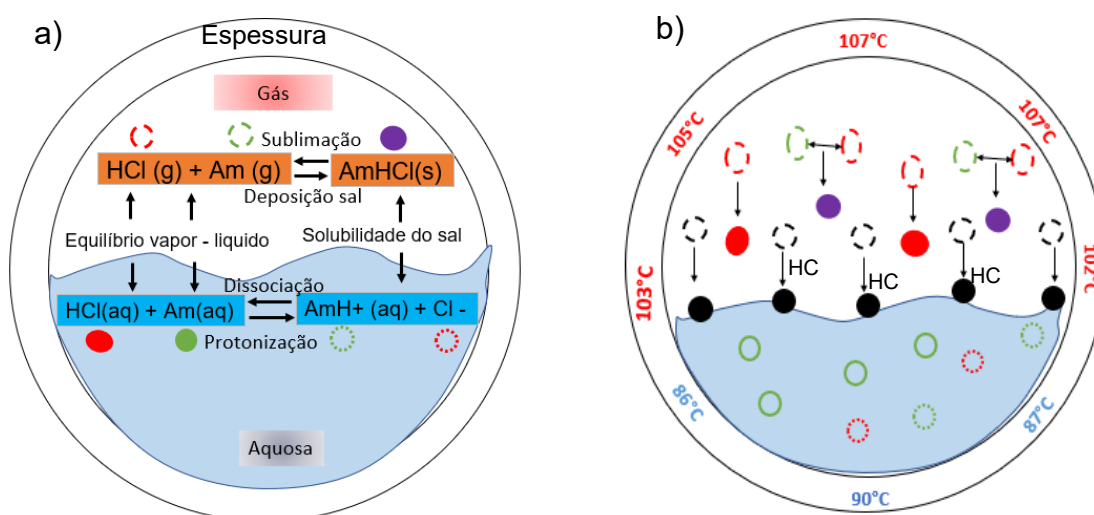


Fonte: Autoria própria (2022).

No estudo de simulações iônicas do sistema de topo realizado por Sun *et al* (2010) é esperado um equilíbrio termodinâmico das reações químicas da fase gás com a líquida (Figura 46a). Segundo Sun *et al* (2010), o ácido clorídrico [HCl (l)] pode condensar e reagir com o neutralizante presente na fase líquida [Am(aq)] e se dissociar [AmH+(aq) + Cl-] na água ou reagir com o neutralizante presente na fase gasosa [(Am (v))] formando sal [AmHCl(s)] que irá se solubilizar em água (Figura 46a). Além das fases gás e água (Figura 46a) é prevista a condensação de hidrocarboneto líquido (HC) sobre a água formando um fluxo trifásico (gás, hidrocarboneto e água) ao

invés de bifásico comentado no estudo de Sun *et al* (2010), conforme apresentado no desenho esquemático da Figura 46b.

Figura 46 - a) Reações químicas esperadas no equilíbrio termodinâmico. b) Fluxo trifásico e perfil de temperatura no trecho horizontal da tubulação.

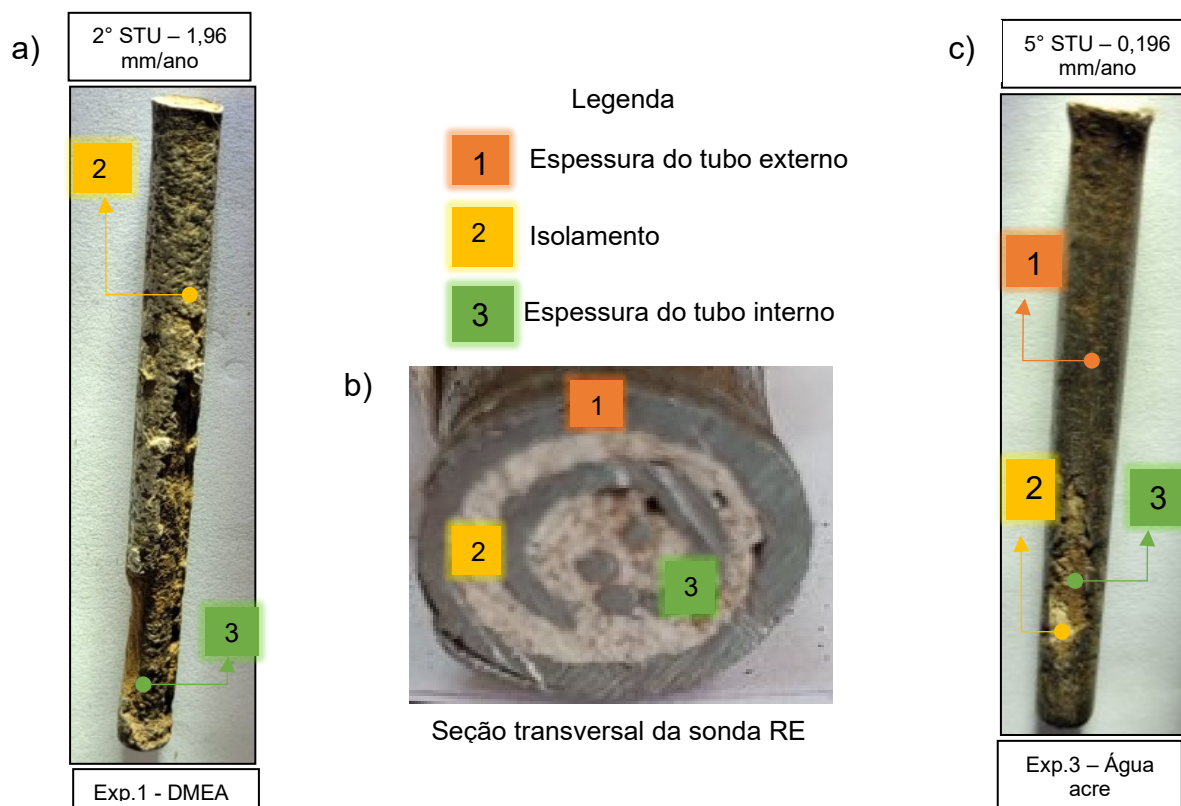


Fonte: Autoria própria (2022).

A injeção da água de lavagem no trecho vertical da tubulação visa forçar a condensação do ácido clorídrico presente na fase gasosa e neutralizá-lo com o neutralizante presente na fase líquida, se dissociando em íons, e mitigando o processo corrosivo por condensação ácida nos equipamentos a jusante do ponto de injeção da água. Entretanto, a corrosão foi severa e consumiu todo o elemento sensor da sonda RE instalada no trecho horizontal da tubulação no experimento 1 com injeção de DMEA na tubulação de topo (Figura 47a). Enquanto, a corrosão na sonda que operou com água acre na tubulação de topo apresentou uma corrosão menor em comparação ao experimento 1, porém ainda alta e preferencialmente próxima a extremidade do elemento sensor (Figura 47c).

A configuração da sonda RE é de um tubo coaxial no qual apresenta um tubo interno com espessura de referência e um tubo externo com espessura útil exposta ao fluido que é consumida ao longo do tempo no qual se obtém os dados de taxa de corrosão. Os tubos apresentam a mesma espessura e são separados por um isolamento elétrico de cor branca (Figura 47c). A superfície corroída dos demais elementos sensores das sondas RE da tubulação podem ser observadas nos Apêndices C.

Figura 47 - a) Corrosão do elemento sensor da sonda STU durante o experimento 1. b) Seção transversal do elemento sensor. c) Corrosão do elemento sensor da sonda STU durante o experimento 3.



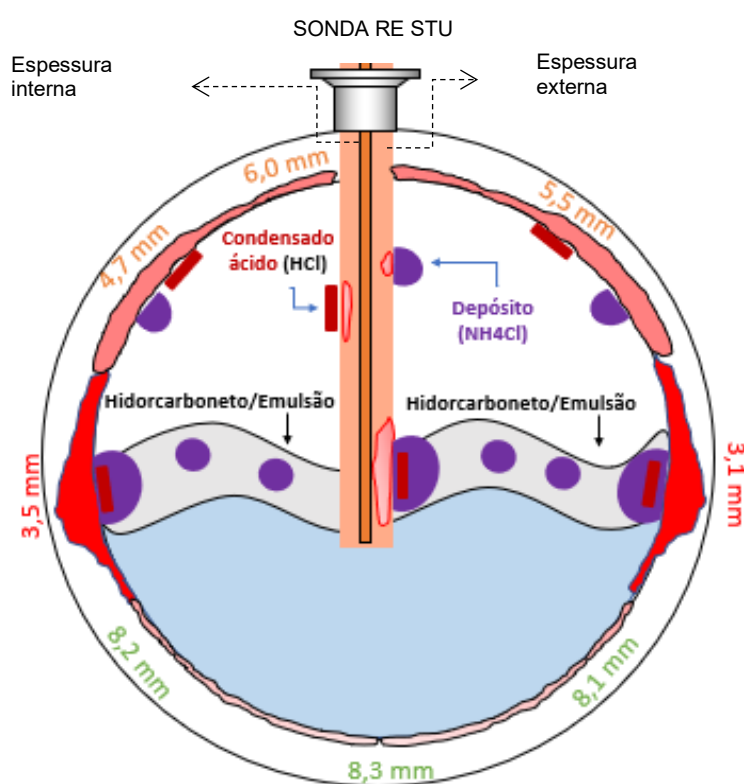
Fonte: Autoria própria (2022).

A elevada taxa de corrosão observada nas sondas RE STU indica que nem todo o cloreto presente na fase gasosa foi condensado e neutralizado adequadamente após passar pelo “cone” de água disperso com neutralizante. A elevada quantidade de cloreto durante os experimentos 1 e 3 aumenta as chances de passagem de ácido clorídrico remanescente na fase gás que tendem a condensar posteriormente no local onde está instalada a sonda causando a taxa de corrosão média de 1,96 mm/ano no experimento 1. A elevada quantidade de amônia presente na água acre (experimento 3), que tende a se dissociar ao entrar em contato com a superfície quente dos gases/tubulação, aumenta as chances de reações com o ácido clorídrico presente na fase gás, que provavelmente foi responsável em reduzir a corrosão por condensação ácida, produzindo uma taxa de corrosão menor (0,196 mm/ano).

Na medição de espessura realizada ao longo da circunferência da tubulação, onde está instalada a sonda STU, percebe-se que a maior perda de espessura aconteceu no meio da tubulação possivelmente provocado pelo acúmulo de sal na

fase óleo formando um “sobrenadante corrosivo”. A corrosão também aconteceu na geratriz superior onde está a fase gás com temperatura na iminência de condensação ácida e em menor intensidade na geratriz inferior onde os ácidos e sais estão neutralizados/solubilizados na fase água . A Figura 48 resume os principais mecanismos de corrosão esperados ao longo da circunferência da tubulação e na sonda RE.

Figura 48 - Desenho esquemático do fluxo trifásico com os mecanismos de corrosão esperados com as medidas de espessura por ultrassom ao longo da circunferência da tubulação no ponto de instalação da sonda STU.



Fonte: Autoria própria (2022).

O ácido clorídrico remanescente da fase vapor, que passa pelo cone de água, reage com a amônia formando o sal de cloreto de amônia (NH_4Cl) que tende a se acumular na fase hidrocarboneto que sobrenada a água. A formação deste sal é consequência da neutralização do condensado ácido, mas o mesmo gera ácido clorídrico abaixo do depósito e promove corrosão localizada sob depósito (célula oclusa), na presença de umidade, quando não diluído devidamente em água. Se por um lado a elevada quantidade de amônia presente na água acre tende a reagir com o ácido clorídrico da fase gás, reduzindo a concentração do ácido a ser condensado e sua corrosão ácida, por outro, o acúmulo deste sal de cloreto de amônia (NH_4Cl) na

emulsão de hidrocarboneto com água tende a intensificar o processo corrosivo localizado sob depósito no meio da tubulação e na extremidade do elemento sensor observado durante o experimento 3. A presença de enxofre na água acre colabora para a formação de bissulfeto de amônia (NH_4HS) e intensifica a corrosão sob depósito.

Logo, os neutralizantes diluídos na água de lavagem e seu modo de dispersão não conseguiram garantir uma eficiente neutralização ácida da fase gás e sua diluição em água causando corrosão por condensação ácida e sob depósitos de sais.

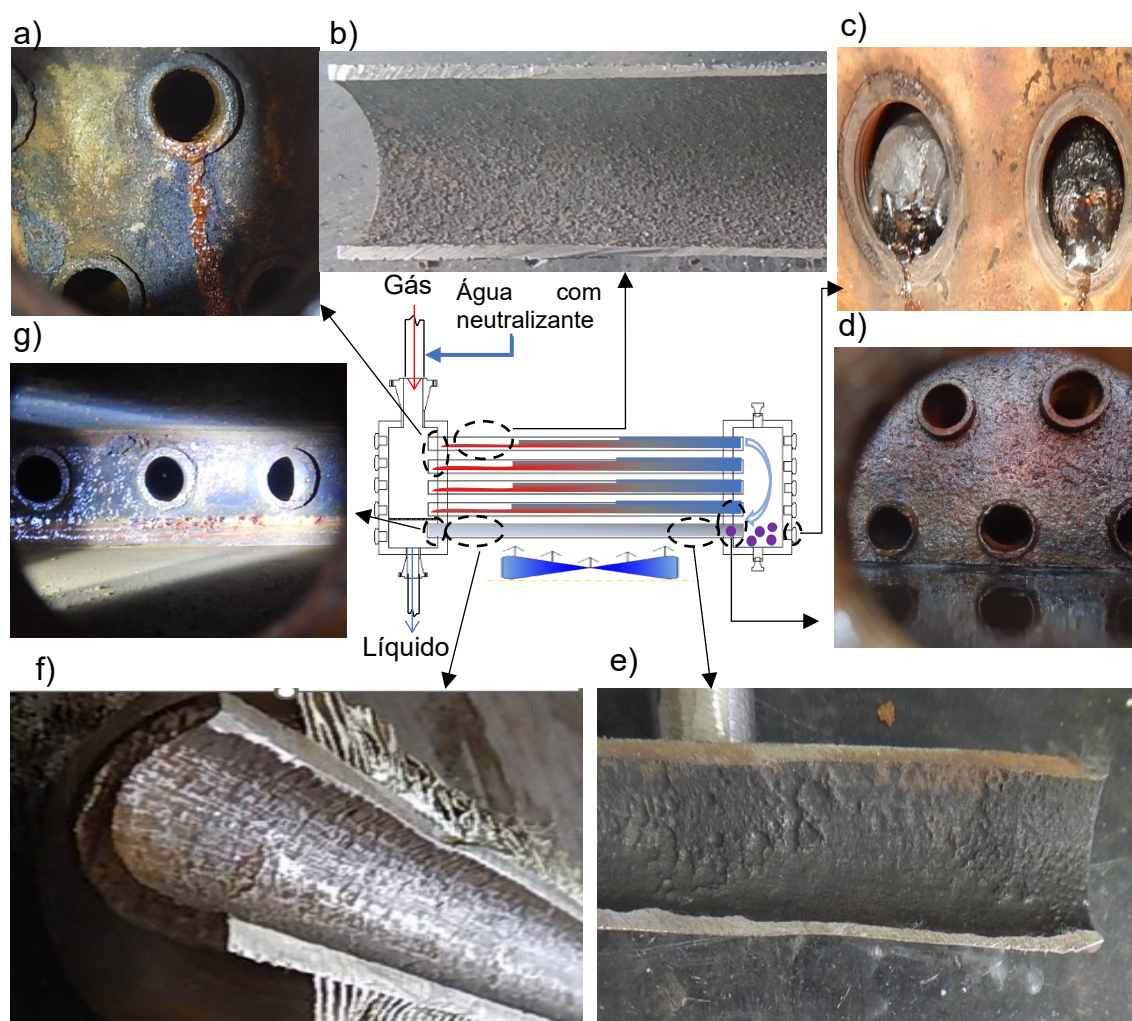
5.62 Injeção da água de lavagem com neutralizante na tubulação de entrada do trocador de calor

Os mecanismos de corrosão por condensação ácida e sob depósito também são prováveis de acontecer no trocador de calor em diferentes regiões conforme análise visual da corrosão dos cupons e tubos de troca térmica no período que a água de lavagem foi injetada na tubulação de entrada do trocador de calor (ponto 2 – experimentos 2 e 4).

A corrosão por condensação ácida e sob depósito aconteceu preferencialmente em regiões e intensidade distintas no trocador de calor: entrada, retorno e saída de fluido (Figura 49a). Durante uma oportunidade de manutenção foram removidos os bujões do cabeçote do trocador de calor para limpeza dos tubos de troca térmica e cortado um trecho de tubo da fileira superior e inferior para análise da corrosão. A fileira superior dos tubos de troca térmica apresentou um aspecto uniforme de corrosão na região inicial de condensação típica de corrosão por condensação ácida conforme pode ser verificado na Figura 49a e Figura 49b. Uma parte dos sais formados ao longo do resfriamento dos gases nos tubos de troca térmica tendem a se dissolver na água e uma outra parcela possivelmente se acumula na nafta líquida devido à baixa solubilidade dos sais na fase óleo. A imagem da Figura 49c apresenta o depósito de sal envolvido por óleo que se acumula na parte inferior do cabeçote de retorno do trocador de calor. Na Figura 49d observa-se redução de espessura da fileira de tubos inferiores em comparação a outra fileira de tubos localizados logo acima devido a corrosão alveolar sob depósito preferencialmente nos tubos inferiores (Figura 49e). Por fim, na outra extremidade do tubo inferior foi verificado uma leve perda de espessura (Figura 49f e Figura 49g). Esta região de saída do fluido do trocador de

calor evita o acúmulo de sal e, o fluido encontra-se numa temperatura menor, favorecendo uma melhor atuação do neutralizante e diluição dos ácidos e sais pela maior fração de água condensada reduzindo a cinética da corrosão nesse local.

Figura 49 - a) Cabeçote de entrada de fluido com sinais de óxido de corrosão (cor vermelha). b) Perda de espessura uniforme na região de início de condensação do tubo da fileira superior. c) Sinais de depósito de sal acumulado na fileira inferior do cabeçote de retorno. d) Diferença significativa de perda de espessura da fileira de tubos inferiores em relação a fileira de tubos localizado acima. e) Corrosão alveolar interna do tubo inferior localizado próximo ao cabeçote de retorno. f) Seção do tubo inferior localizado próximo a região de saída do fluido com pouca perda de espessura. g) Cabeçote e espessura de parede do tubo na região de saída de fluido do cabeçote.



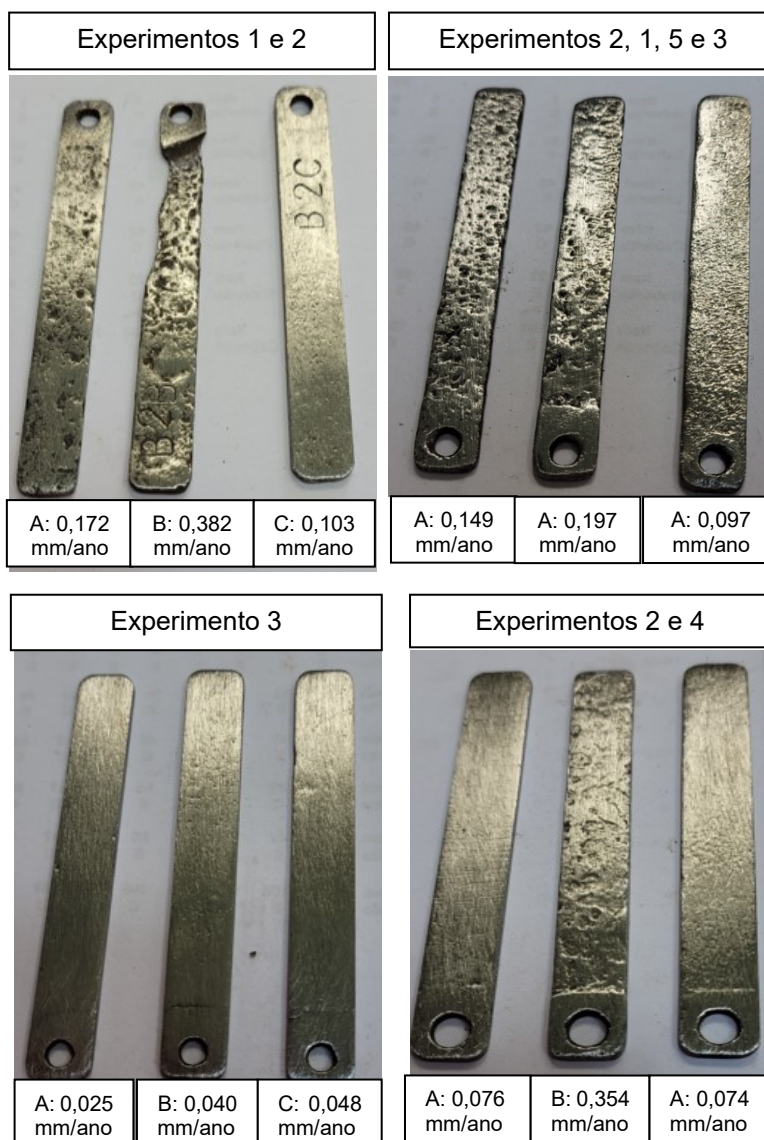
Fonte: Autoria própria (2022).

As imagens das superfícies corroídas dos elementos sensores das sondas RE do trocador de calor podem consultadas no Apêndice C.

A intensidade da corrosão sob depósito no cupom B foi mais intensa do que a corrosão por condensação ácida do cupom A na maioria dos experimentos de neutralização (Figura 50) com exceção do experimento 3 em que a corrosão foi baixa

em todos os cupons de corrosão. No experimento 3 a corrosão foi maior na tubulação conforme discutido no item 5.1.

Figura 50 - Imagens de corrosão dos cupons A, B e C e suas taxas conforme experimentos de neutralização.



Fonte: Autoria própria (2022).

Um outro fenômeno corrosivo aconteceu na sonda da tubulação durante a injeção de água de lavagem na tubulação de entrada dos trocadores de calor. Era esperado taxas de corrosão inferiores 0,125 mm/ano nesta condição com ausência de eletrólito na tubulação. E essa redução na taxa de corrosão foi percebida com a mudança abrupta de inclinação da curva percebida na transição do experimento 3 para o 4. Neste período a superfície do elemento sensor da sonda STU esteve sujeita

somente a fase gás do hidrocarboneto e inibidor de corrosão. Por outro lado, a taxa de corrosão retornou a aumentar com a repetição do experimento 4. O aumento da taxa de corrosão na sonda STU aconteceu durante o aumento da concentração do inibidor de corrosão na tentativa de reduzir a corrosão elevada que estava acontecendo na sonda STC-B e no cupom B. No trabalho de Gutzeit (2000) foi observada uma corrosão elevada devido ao aumento de concentração do inibidor de corrosão na faixa a temperatura de 120 °C. A superfície do elemento sensor da sexta sonda (6°STU) que operou neste período apresentou uma morfologia de corrosão alveolar e generalizada ao longo de todo o elemento sensor (Figura 51). Esta corrosão, foi possivelmente causada por este aumento de concentração do inibidor de corrosão na faixa de temperatura de topo da torre entre 135 °C e 145 °C.

Figura 51 - Corrosão do elemento sensor da sonda STU causado pelo aumento de concentração do inibidor de corrosão na ausência de água de lavagem na tubulação.



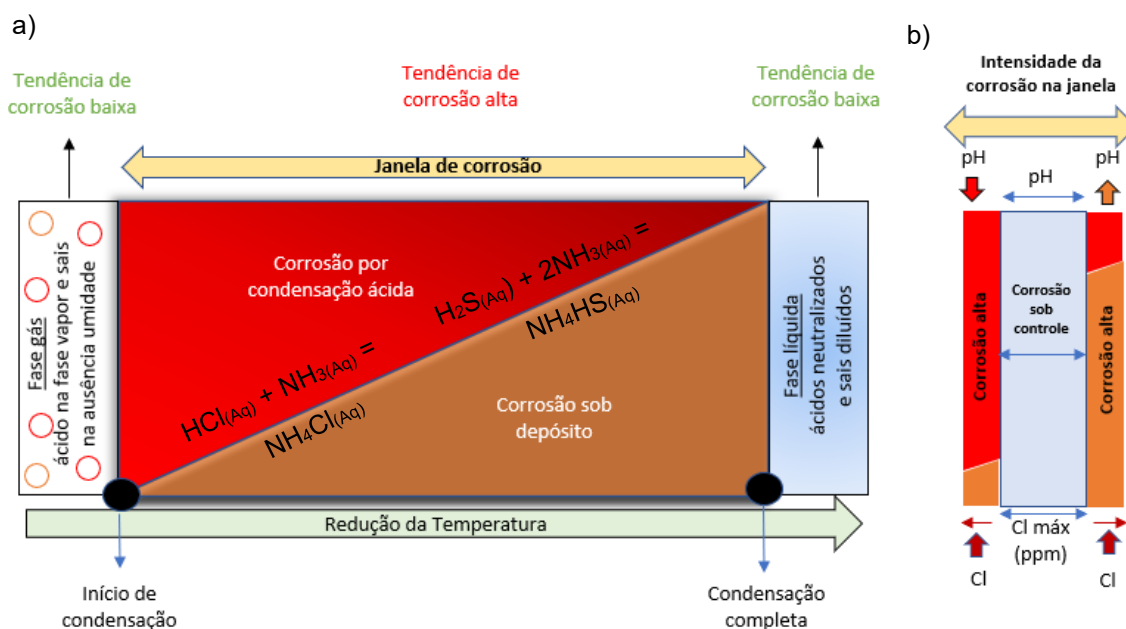
Fonte: Autoria própria (2022).

5.7 Considerações Finais

Em resumo, diante que foi discutido neste trabalho, pode-se afirmar que existe uma “janela” de corrosão formada principalmente pelos mecanismos de corrosão por condensação ácida e sob depósito dos sais neutralizados na presença de umidade (Figura 52a). Essa janela acontece em uma determinada faixa de temperatura, sendo a corrosão mais severa no início de condensação dos gases onde a concentração ácida e de sais é maior, e, menos agressiva na sua completa condensação (fora da janela) onde os ácidos e sais neutralizados ao longo do resfriamento encontram-se numa condição mais diluída e solubilizada em água (Figura 52a – bolas pretas). Também é esperado uma tendência de corrosão baixa no metal na ausência de água (fase gás). À medida que a temperatura do processo reduz dentro da janela de corrosão (fases gás e líquido), a contribuição da corrosão uniforme por condensação

ácida diminui e aumenta a corrosão sob depósito pelos sais formados da reação do neutralizante com o ácido. Essa janela de corrosão aconteceu tanto na tubulação como no trocador de calor, sendo mais intensa num local ou outro, a depender do início da condensação que aconteceu conforme a alteração do ponto de injeção da água de lavagem que induz o início da condensação. As Figuras 52a e 52b exemplificam os principais mecanismos de corrosão esperados para o sistema de topo da torre de destilação atmosférica conforme os resultados discutidos e a revisão bibliográfica apresentada neste estudo.

Figura 52 - a) Mecanismos de corrosão e sua tendência de taxa de corrosão dentro e fora da janela de corrosão. b) Intensidade de corrosão esperada dentro da janela de corrosão conforme teor de cloreto e eficiência de controle de pH pelo neutralizante.



Nota 1: Pontos de estagnação e ausência de um regime de fluxo disperso tendem a acumular sais no hidrocarboneto líquido e podem estender a janela de corrosão e sua intensidade.

Nota 2: A qualidade da água de lavagem e o seu ponto e modo de injeção/dispersão dentro da janela de corrosão podem garantir uma corrosão sob controle.

Fonte: Autoria própria (2022).

A extensão da janela de corrosão por condensação ácida e sob depósito, assim como sua intensidade, dependem principalmente da eficiência do neutralizante em reagir com o ácido no início da condensação e da água de lavagem em solubilizar os sais formados após a neutralização (Figura 52b – região azul).

A intensidade com que a corrosão aconteceu na tubulação ou trocador variou conforme a quantidade de teor de cloretos e a mudança do ponto de injeção da água

com neutralizante. A superfície do aço, exposta a região de início de condensação ou ao acúmulo de sais, apresentou maior taxa de corrosão devido aos seguintes fatores:

1. Elevada concentração de ácido clorídrico e sais formados;
2. Baixo pH causado pela ineficiência de migração do neutralizante para a fase líquida;
3. Aumento da cinética de corrosão devido a temperatura alta com que esses agentes químicos são formados na presença de eletrólito.
4. Distribuição da água de lavagem deficiente para solubilização dos sais e diluição ácida.
5. Baixa solubilidade dos sais neutralizados sobre o hidrocarboneto causando corrosão preferencial no meio da tubulação e na região de mudança de fluxo do trocador de calor.

A medição das variáveis analíticas (teor de cloreto, pH e teor de ferro) e utilização de técnicas de monitoramento da corrosão por sondas RE e cupons de perda de massa em diferentes locais no sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo foram essenciais no entendimento do processo corrosivo e de sua variação conforme ocorreu a mudança do neutralizante e seu ponto de injeção.

Esta pesquisa *in situ* permitiu um melhor entendimento dos processos corrosivos envolvidos num sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo. Dessa forma, este trabalho oferece subsídios para contribuição em futuros aprimoramentos do sistema e modificações no processo para torná-lo mais eficiente no controle da corrosão da planta em que foi executado. Além disso, como o processo de destilação de outras refinarias é similar, este trabalho de pesquisa acadêmico poderá também servir como guia para tomadas de decisões técnicas importantes de profissionais de outras refinarias que buscam entender o fenômeno de corrosão e controlá-la.

Dentre as contribuições deste trabalho, observou-se que, com a mudança de local de injeção de neutralizantes pode-se entender melhor o mecanismo de condensação ácida na torre de destilação de petróleo e conseqüentemente identificar os locais onde as taxas de corrosão foram mais severas em acordo com esse mecanismo. Além disso, a inserção de sondas de monitoramento RE permitiu avançar

no entendimento do processo corrosivo na torre de destilação que antes dos experimentos era analisado somente por meio da instalação de cupons de corrosão.

Após o início dos experimentos, com a injeção da água de lavagem juntamente com o neutralizante, a corrosão sob depósito na região de retorno do trocador de calor passou a ser maior do que a corrosão por condensação ácida que ocorria anteriormente na região de entrada do trocador de calor com maior intensidade. Uma solução para amenizar a corrosão sob depósito seria a adição de um ponto de dispersão de água de caldeira nos cabeçotes de retorno dos trocadores de calor para solubilizar os sais acumulados nessa região. Esta água é gerada na própria refinaria com baixos teores de contaminantes, deionizada e desaerada minimizando custos de processo.

Outra dificuldade encontrada durante a execução desta pesquisa foi a grande variação dos teores de cloreto durante os experimentos de neutralização que dificultou a avaliação individual dos neutralizantes e do seu ponto de injeção no controle de corrosão do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo. Assim, este trabalho evidenciou que para um controle mais efetivo da corrosão no sistema, é essencial um grande controle e eficiência na etapa de dessalgação.

6 CONCLUSÕES

A utilização dos neutralizantes DMEA e/ou água acre modificaram a intensidade da taxa de corrosão nas sondas RE e cupons de corrosão conforme a alteração do seu ponto de injeção

As taxas de corrosão do aço carbono, estimadas pelas sondas RE e pelos cupons de corrosão, nas regiões da tubulação e/ou do trocador de calor foram altas (superiores a 0,125 mm/ano) independentemente do ponto de injeção da água de lavagem com neutralizante DMEA ou água acre.

Apesar dos cupons de corrosão serem mais baratos, eles não são suficientes para monitoramento e controle da taxa de corrosão no sistema de topo que apresenta variações significativas de taxas em curtos períodos de tempo, fazendo-se necessário a utilização de sondas RE para obter um melhor controle do processo.

A taxa de corrosão foi maior na região de retorno do trocador de calor em comparação com as regiões de entrada e saída de fluido devido ao acúmulo preferencial de sais pela estagnação de produtos de corrosão nessa região, exceto no experimento 3 no qual a taxa de corrosão do trocador de calor se manteve baixa em todos os pontos monitorados.

A modificação do ponto de injeção alterou a intensidade da corrosão esperada por condensação ácida e sob depósito nos locais próximos ao início de condensação onde foram instaladas as técnicas de monitoramento da corrosão.

A tendência da taxa de corrosão das sondas RE e dos cupons de corrosão tiveram uma boa correlação entre si e com a variação da concentração total de ferro durante os experimentos de neutralização.

Em teores de cloreto acima de 100 ppm nenhum dos neutralizantes (DMEA ou água acre) garantiu taxas de corrosão sob controle e inferiores a 0,125 mm/ano.

Em teores de cloreto médio próximo de 50 ppm o neutralizante DMEA foi mais eficiente do que a água acre na redução da corrosão do sistema de topo da torre quando injetado na entrada do trocador de calor e pH médio controlado entre 6,5 e 7,5.

A injeção dos neutralizantes DMEA e água acre na tubulação e no trocador de calor mantiveram o pH sob controle entre 5,5 e 7,5 no vaso separador, porém não foram eficientes na neutralização de elevadas quantidades de ácido clorídrico (HCl) nos locais monitorados pelas sondas RE na tubulação e/ou trocador de calor conforme resultados elevados de taxas de corrosão.

O experimento 5 - injeção de DMEA e água acre na tubulação, apresentou o melhor desempenho dentre todos os experimentos. No entanto são necessários mais estudos com um tempo maior de exposição a este experimento, tendo em vista que posteriormente a aplicação deste experimento foi identificada uma intensificação da corrosão na região de retorno do trocador de calor que não havia sido monitorada.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O esforço da equipe técnica multidisciplinar da refinaria na tentativa de controle da corrosão do sistema de topo da torre de destilação atmosférica permitiu um avanço no entendimento do processo corrosivo. Com isso, espera-se realizar novos estudos e continuidade nas melhorias de projeto a fim de se conseguir a excelência no controle da corrosão do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo e consequente manutenção da integridade física das instalações e das pessoas. Entre elas sugere-se:

- Melhorar no processo de dessalgação e controle de injeção de soda no petróleo cru e dessalgado que visam reduzir o teor de cloretos para níveis médios próximo de 20 ppm.

- Utilizar água amoniacal com baixo nível de teor de enxofre advinda da unidade de tratamentos de água ácida (UTAA) da própria refinaria.

- Utilizar uma lança retrátil com quatro bicos de dispersão de água de modo a melhorar a eficiência de neutralização por meio do aumento da área de contato do neutralizante com os ácidos presente na fase gás.

- Melhorar a distribuição de água de lavagem nas tubulações de entrada dos trocadores de calor através da utilização de lanças retráteis com bicos dispersores e válvulas de controle de vazão para cada ramal de injeção de água de lavagem.

- Repetir os experimentos de neutralização nas condições controladas de teor de cloretos inferior a 50 ppm e melhor distribuição de água de lavagem com neutralizante.

- Avaliar o comportamento a corrosão uniforme e localizada de materiais mais nobres por meio de sondas RE e cupons de corrosão para cada experimento de neutralização.

- Utilizar novas tecnologias de medição de espessura por ultrassom para avaliação de perda de espessura da tubulação e tubos de troca térmica para cada experimento de neutralização.

- Realizar estudo de corrosão em laboratório utilizando diferentes materiais expostos a condições semelhantes de faixas de temperatura, concentração de ácido

clorídrico e cloreto de amônia esperada para o sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo.

A utilização de água acre como neutralizante resultou numa economia média de 2,5 milhões de reais por ano com a compra de DMEA. Esta economia pode chegar a valores de no mínimo 15 milhões de reais desde que garantido um tempo mínimo de vida de seis anos nos equipamentos; período em que ocorre a parada programada da unidade de destilação para manutenção. Uma outra etapa deste estudo demonstrou resultados baixos de taxas de corrosão para materiais fabricados em AISI 316, AISI 317, AISI 444, SAF 2507 e Liga de titânio. O que pode tornar economicamente viável o projeto de adequação metalúrgica dos materiais para controle da corrosão do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo reutilizando a própria água rica em amônia gerada no próprio processo da refinaria como neutralizante. Logo, sugere-se também:

- Substituir integralmente a bateria de trocadores de calor por novos com tubos de troca térmica revestidos internamente por expansão hidráulica em material metálico mais nobre.

- Estudo sobre a resistência a corrosão de materiais poliméricos para alta temperatura que possibilite o revestimento interno da tubulação nova de topo da torre de destilação.

REFERÊNCIAS

AHMAD, I.; RAHUMA, M.N.; KNISH, A. The nitrogenous corrosion inhibitors used in petroleum production. **International Journal of Pharmaceutical and Chemical Sciences**. **V. 3, n.1**, p. 255-259, 2014.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 571**: Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. API 571, 2011.

AMERICA SOCIETY FOR MATERIALS. Metals Handbook: Vol. 13 – Corrosion, 9 ed. USA, **ASM HANDBOOK**, 1987.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1**: Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G31**: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. ASTM International, 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G96**: Online Monitoring of Corrosion in Plant Equipment Electrical and Electrochemical Methods. ASTM International, 2018.

ASSOCIATION OF MATERIALS ENGINEERS AN SCIENTISTS. **Metals Handbook: Vol. 13. Corrosion**. 9. ed. ASM, 1987.

BAGDASARIAN, J. A., TRUAX, J. D. Chlorides Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Hydroprocessing Units. **Corrosion 97**, Louisiana, n. 501, mar. 1997.

BRZESZCZ, J., TURKIEWICZ A. **Corrosion inhibitors – application in oil industry**. NAFTA-GAZ, ROK LXXI, n. 2, 2015

BINFORD, M. S., HART, P.R. The Impact of Desalting Opportunity Crude on Corrosion precursors, **Corrosion 95**, Houston, n. 343, dez. 1995.

BRUNDLE, et. al. **Detection and Characterization of Dimethylethanolamine-based Corrosion Inhibitors at Steel Surfaces**. I-The Use of XPS and ToF-SIMS. Surface and Interface Analysis, v. 24, p.549-563, 1996.

CHINEDU, I. O. Advances in Asset Management Techniques: an overview of corrosion mechanisms an mitigation strategies for oil and gas pipeline. **ISRN Corrosion**, Albury, n. 570143, p. 1-10, ago. 2012.

CHOWDHURY, F. A., et. al.; CO₂ Capture by Tertiary Amine Absorbents: A Performance Comparison Study. | Ind. Eng. Chem. Res., 52, 24, 8323–8331, 2013.

CYPRIANO, D. N. L. **Estudo comparativo entre técnicas de controle da corrosão por condensação ácida em sistemas de topo de unidades de destilação de petróleo**. 2009. Tese (Doutorado em Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

COUPER, A. S. **Bothered by Corrosion of Your Crude-Unit Condensers**. The Oil & Gas Journal, 70-83, julho de 1964.

DION, M. A. Desalting “Opportunity Crudes. **NPRA Annual Meeting**, Washington, n° AM-95-69, mar. 1995.

EATON, P. E. **Overhead Corrosion Control**. Hydrocarbon Engineering, 2007. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/294492428_Overhead_corrosion_control. Acessado em 05 mai. 2022.

ENDEAN, H. J. OIL FIELD CORROSION DETECTION AND CONTROL HANDBOOK. Champion Chemicals, Houston, 1987.

FARRINGTON, D. Experimental Physical Chemistry. **McGraw-Hill Book Company**, New York, 1970.

FRENCH, E. C., MARTIN, R. L., DOUGHERTY, J. A. Corrosion and Its Inhibition in Oil and Gas Wells. **Materials Performance**. Houston, v. 28. ago. 1989.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3. ed. Mc-Graw Hill, 1986.

GROYSMAN, A. **Corrosion for everybody**. Karmiel: Springer, 2010.

GOMAN, J. P.; BOWERBANK. L.; BRANDEN, V. K.; PETERSEN, P. R.; SHARP. R. Crude Unit Overhead Corrosion Control. **Corrosion 98**. California, n. 585. Mar. 1998.

GUTZEIT, J. Effect of Organic Chloride Contamination of Crude Oil on Refinery Corrosion. **Corrosion 2000**, Flórida, n. 694, mar. 2000.

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle**. Ciência Moderna, Rio de Janeiro, 2008.

JAMBO, H. C. M.; Freitas, D.S., Ponciano, J.A.C. Ammonium Hydroxide Injection for Overhead Corrosion Control in a Crude Destilation unit. **International Corrosion Congress**, Granada, Set. 2002.

KAPUSTA, S. D.; VAN DEN BERG, F. DAANE, R. PLACE, M. C. The impact pf oil field chemicals on refinery corrosion problems. **Corrosion 2003**, Texas, n. 03649.

KIEFNER, J., TRENCH, C. Oil Pipeline Characteristics and Risk Factors: Illustrations from the Decade of Construction. **American Institute of Petroleum**. Dez. 2001.

KIVISAKK, U. A test method for dewpoint corrosion of stainless steels in dilute hydrochloric acid. *Corrosion Science* 45, p. 485-495. Jan. 2003

LAHODNY-SARC, O. Corrosion Inhibition in Oil and Gas Drilling and Production Operations. **The Institute of Materials**, London, p. 104–120, 1994.

MARSH-JLT SPECIALTY. 100 Largest Losses in the Hydrocarbon Industry 1974-2019. **Revista Técnica**. 31 Dez. 2019. Disponível em: <http://riskengineering.marsh.com>. Acesso em 10 fev. 2021.

METAL SAMPLES. **Manual de técnicas de monitoramento da corrosão**. Disponível em: [https://Metal Samples Company \(alspi.com\)](https://Metal Samples Company (alspi.com)). Acesso em 10 fev. 2021.

MERRICK, R. D.; AUERBACH, T. Crude Overhead Corrosion Control, CORROSION/83 Paper n°96 **Materials Performance**, p. 15, set. 1983.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE**. Corrosion Control in The Refining Industry. NACE, 2013.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE 340109**: Crude Distillation Unit – Distillation Tower Overhead System Corrosion. NACE, 2009.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE TM0169**: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. Houston, NACE TM0169, 2021.

OBERNDORFER, M., THAYER, K., HAVLIK, W. **Corrosion control in the oil and gas production – 5 successful case histories**. In Anais de: Corrosion 2007 conference e expo. Nace International, 2007.

PALOU, R. M., OLIVARES-XOMELT, O., LIKHANOVA, N.V. **Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors**. Tehran, 2014.

ROBERGE, P.R. **Handbook of Corrosion Engineering**. McGraw-Hill, New York, 2000, p. 371– 483.

ROPITAL, F. Current and future corrosion challenges for a reliable and sustainable development of chemical, refinery, and petrochemical industries. **Materials and Corrosion**. v. 60, n. 7, p. 495-500, Jul. 2009.

RUE, J.; EDMONDSON, J. G. Control of Salt-Initiated Corrosion in Crude Unit Overhead Systems. **Nace – Corrosion**, Houston, Texas, Paper n° 1538, mar. 2001.

RUE, J.; HOFFMAN, G. A. Neutralizing amines for crude unit corrosion control — an update. **Corrosion'81**, Houston, n. 49, 1981.

SANGEETHA, M., RAJENDRAN S., MUTHUMEGALA, T.S., KRISHNAVENI, A. Green corrosion inhibitors-an overview **Zast. Mater.**52. Beograd, jan. 2011.

SAXENA, R. C.; et al. Inhibitor screening test for refinery overhead systems. **Material Performance**, USA, v. 41, n. 5, p. 36-39, mai. 2002.

SINGH, K. A., HARVEY, C. Corrosion Management in Fractionator Feed Preheat Exchangers in Hydroprocessing Units. **Corrosion 2000**, Florida, n. 687, mar. 2000.

SLAIMAN, Q.J.M., NASSOURI, H.J. Laboratory study of corrosion in a crude oil fractionator overhead system. **Material Performance**. v. 23 p. 38–42. ago. 1984.

SMITH, L. Control of corrosion in oil and gas production tubing. **British Corrosion Journal**, Cirencester, v.34, n.4 abr. 1999.

SOLLENBERG, H. Korrosionproblem vid rökgasrening., **Korrosionsinstitutet**, Stockholm,1993.

SHOUKAT, U.,PINTO, D. D. D., KNUUTILA, H. K. Study of Various Aqueous and Non-Aqueous Amine Blends for Hydrogen Sulfide Removal from Natural Gas. *Processes*, 7, 160, 2019.

SUBRAMANIAN, C. Corrosion prevention of crude and vacuum distillation column overheads in a petroleum refinery: A field monitoring study. **Process Safety Progress**, West Bengal, p. 1-10, Set. 2020.

SUN. A., FUN. D. Prediction, Monitoring, and Control of Ammonium Chloride Corrosion in Refining Processes. **Corrosion 2010**, Texas, n. 10359. Mar. 2000.

TRACE. W. L. Condensate Corrosion Inhibition - A Novel Approach. **Materials Performance**. v. 20, n. 5p. 46-49. Mai. 1981

S. PAPA VINASAM. **Corrosion Inhibitors**. Materials Science, 2003.

VETTERS, E. Neutralising amine selection for crude units. **Petroleum Technology Quarterly**, Eastcote, n. 1002636, p. 79 – 85. jun. 2021.

WELLE, A., et.al. Interactions of N,N'-dimethylaminoethanol with steel surfaces in alkaline and chlorine containing solutions. *Applied Surface Science*, v. 119,p. 185-190,1997.

WHITMAN, G., RUSSEL, R. P., ALTIERI, V.J. Effect of hydrogen-ion concentration on the submerged corrosion of steel. **Industrial & Engineering Chemistry**, Cambridge, v. 16, n.7, p. 665-670. Jul. 1924.

WIHEEB, ET. AL. Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures. *Rev Chem Eng*. v. 29, n. 6, p. 449–470, 2013.

APÊNDICE A – Produção bibliográfica relacionada a pesquisa

MARQUES, D. G. Efeito do tipo de neutralizante e ponto de injeção no processo corrosivo do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo. CONEM, 2022.

APÊNDICE B – Medidas dos cupons de corrosão

Na tabela 10 está informado as medidas obtidas para cálculo de taxa de corrosão por perda de massa dos cupons de corrosão instalados no trocador de calor durante os experimentos de neutralização.

Tabela 10 - Taxa de corrosão dos cupons de corrosão durante os experimentos de neutralização.

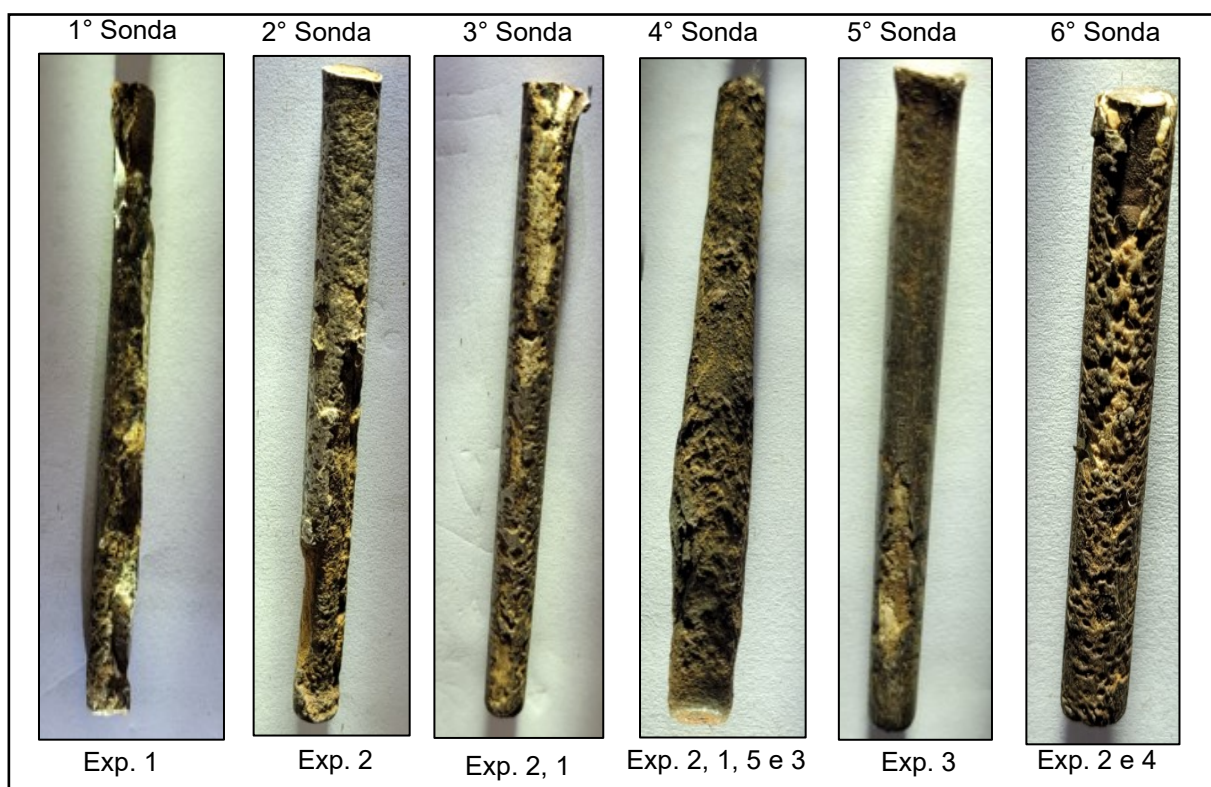
| Experimentos | Cupom | Duração (dias) | Peso inicial (g) | Peso final (g) | Diferença de peso (g) | Área (cm ²) | Taxa de corrosão (mm/ano) |
|--------------|-------|----------------|------------------|----------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|
| 1 e 2 | A | 411 | 11,29 | 8,8900 | 2,4000 | 15,8 | 0,172 |
| 1 e 2 | B | 411 | 11,3 | 5,9700 | 5,3300 | 15,8 | 0,382 |
| 1 e 2 | C | 411 | 11,26 | 9,8200 | 1,4400 | 15,8 | 0,103 |
| 2, 1, 5 e 3 | A | 560 | 11,315 | 8,4870 | 2,8280 | 15,8 | 0,149 |
| 2, 1, 5 e 3 | B | 560 | 11,216 | 7,4690 | 3,7470 | 15,8 | 0,197 |
| 2, 1, 5 e 3 | C | 560 | 11,169 | 9,3220 | 1,8470 | 15,8 | 0,097 |
| 3 | A | 169 | 11,2600 | 11,1140 | 0,1460 | 15,8 | 0,025 |
| 3 | B | 169 | 11,1830 | 10,9500 | 0,2330 | 15,8 | 0,040 |
| 3 | C | 169 | 11,2460 | 10,9670 | 0,2790 | 15,8 | 0,049 |
| 2 e 4 | A | 207 | 11,1210 | 10,5820 | 0,5390 | 15,8 | 0,077 |
| 2 e 4 | B | 207 | 11,1560 | 8,6720 | 2,4840 | 15,8 | 0,353 |
| 2 e 4 | C | 207 | 11,1700 | 10,6470 | 0,5230 | 15,8 | 0,074 |

Fonte: Autoria própria (2022).

APÊNDICE C– Imagens da superfície de corrosão dos elementos sensores das sondas de resistência elétrica utilizadas na tubulação (STU) e Trocador de Calor (STC-A e STC-B).

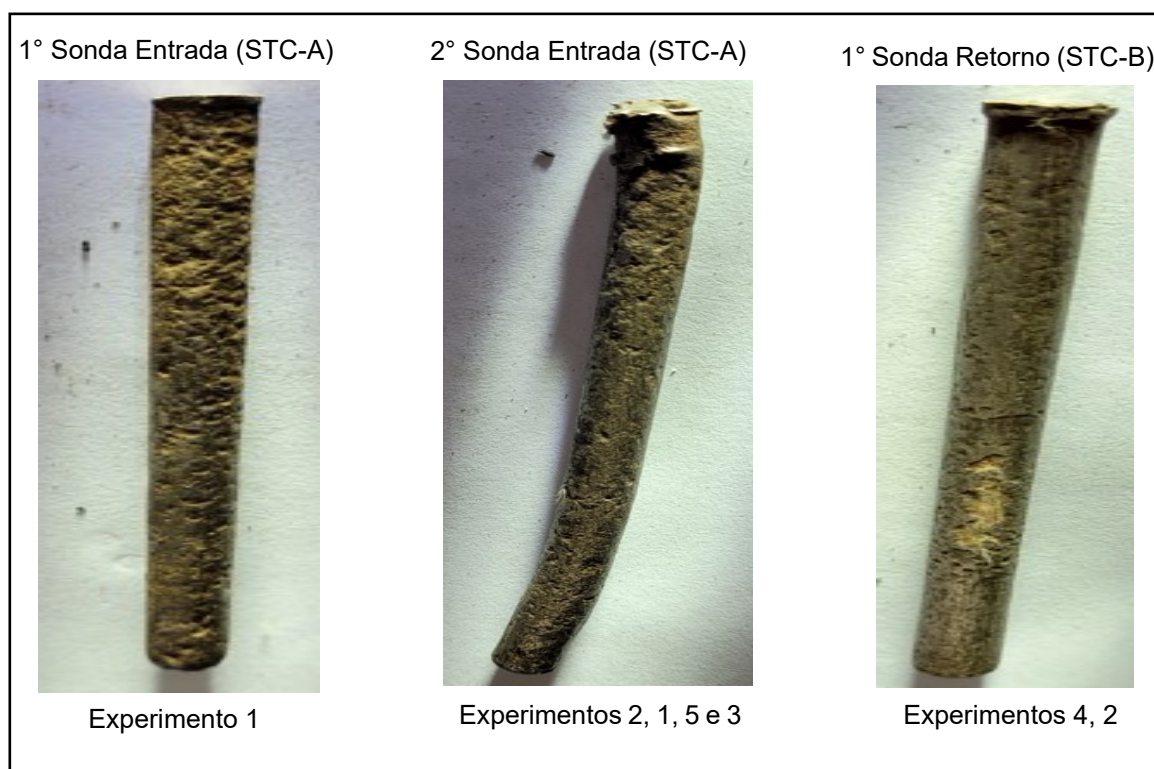
As Figuras 53 e 54 demonstram os aspectos corrosivos da superfície dos elementos sensores das sondas de resistência elétrica utilizadas na tubulação (STU), e nas regiões de entrada (STC-A) e retorno (STC-B) do trocador de calor expostas aos experimentos de neutralização.

Figura 53 - Superfície corroída dos elementos sensores das sondas de resistência elétrica utilizadas na tubulação (STU) durante os experimentos de neutralização.



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 54 - Superfície corroída dos elementos sensores das sondas de resistência elétrica utilizadas no trocador de calor (STC-A e STC-B) durante os experimentos de neutralização.



Fonte: Autoria própria (2022).