

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

DETERIORAÇÃO EM UNIDADE DE TRATAMENTO COM DIETANOLAMINA –
MECANISMOS, CONSEQÜÊNCIAS E MÉTODOS DE CONTROLE

Pedro da Silva Craidy

Dissertação para obtenção de título de
Mestre em Engenharia
Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos

Porto Alegre
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

DETERIORAÇÃO EM UNIDADE DE TRATAMENTO COM DIETANOLAMINA –
MECANISMOS, CONSEQÜÊNCIAS E MÉTODOS DE CONTROLE

PEDRO DA SILVA CRAIDY
Engenheiro de Materiais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos.

Porto Alegre
2009

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jane Zoppas Ferreira
Co-orientador: Dr. Luiz Antônio Bereta

Banca Examinadora:

Dr. Hermano Cezar Medaber Jambo, Petrobras, AB-RE/ES/TIE
Dr. Marcelo Eurípedes Ferreira Napolião, Petrobras, AB-RE/ES/TIE
Dr. Maria Adelina Santos Araújo, Petrobras, RH/UP/ECTAB

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Dedico esta dissertação a meus pais.

AGRADECIMENTOS

A toda equipe da Inspeção de Equipamentos da RPBC, pelo inestimável auxílio.

À Professora Jane Zoppas Ferreira.

À sra. Cristina Neves Passos.

À Petrobras.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E POSIÇÃO DO PROBLEMA.....	3
2.1. Processo de Tratamento com Alcanolaminas.....	3
2.2. Descrição da Unidade de Tratamento.....	7
2.3. Deterioração da Unidade de Tratamento.....	14
2.3.1. Corrosão.....	14
2.3.1.1. Corrosão por Gases Ácidos em Solução.....	16
2.3.1.1.1. Corrosão por H ₂ S em Solução.....	19
2.3.1.1.2. Corrosão por CO ₂ em Solução.....	22
2.3.1.2. Corrosão por Sais Termicamente Estáveis.....	25
2.3.1.3. Corrosão por Produtos de Degradação das Aminas.....	28
2.3.1.3.1. Formação de Espuma.....	37
2.3.1.4. Corrosão-Erosão.....	38
2.3.2. Trincas Assistidas pelo Ambiente.....	42
2.3.2.1. Corrosão sob Tensão por Sulfetos (SSCC).....	43
2.3.2.2. Trincas Induzidas por Hidrogênio associadas com Empolamento.....	44
2.3.2.3. Trincas por Hidrogênio Orientadas por Tensão (THOT ou SOHIC).....	45
2.3.2.4. Corrosão sob Tensão em Meios Alcalinos (ASCC).....	46
2.4. Medidas de Monitoramento e Controle contra Deterioração.....	47
2.4.1. Monitoramento da Corrosão – Aspectos Gerais.....	49
2.4.1.1. Método da Resistência à Polarização Linear (RPL).....	51
2.4.2. Aspectos Metalúrgicos de Controle.....	54
2.4.3. Aspectos Operacionais de Controle – Variáveis de Controle.....	56
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1. Materiais Empregados na Unidade de Tratamento – Aspectos Metalúrgicos.....	63
3.2. Análise das Variáveis Operacionais.....	65
3.3. Monitoramento da Corrosão.....	67
3.3.1. Medidas de Espessura por Ultra-som.....	67
3.3.2. Aplicação da Técnica de Resistência à Polarização Linear.....	68

3.4. Análise da Deterioração de Tubulações da Unidade.	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1. Monitoramento da Corrosão.	73
4.1.1. Efeitos da Erosão.	75
4.2. Análise das Variáveis Operacionais.	77
4.2.1. Resultados das Análises.....	77
4.2.2. Discussão e Recomendações.	84
4.3. Análise da Deterioração de Tubulações da Unidade.	90
4.3.1. Identificação das Tubulações Críticas.	90
4.3.2. Discussão e Recomendações.	100
5. CONCLUSÕES.	104
6. SUGESTÕES DE FUTURAS ATIVIDADES.	105
FONTES BIBLIOGRÁFICAS	106

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1a. Esquema genérico de unidade de dessulfurização com DEA.	7
Fig. 1b. Esquema da unidade de DEA/UFCC da RPBC	7
Fig. 2. Aspecto do PI	8
Fig. 3. Vaso para filtragem de DEA rica da linha de retorno à retificadora.....	11
Fig. 4. Aspecto de refeedor de fundo da torre regeneradora	12
Fig. 5. Aspecto de permutador de fundo da regeneradora.....	12
Fig. 6. Vaso de topo da torre regeneradora (vaso de refluxo).	13
Fig. 7. Mecanismos predominantes de corrosão na unidade de tratamento com DEA.	15
Fig. 8. Corrosão generalizada e grande presença de alvéolos na carcaça de uma bomba.	16
Fig. 9. Taxas de corrosão para aço carbono e 20% DEA.	17
Fig. 10. Resultados de testes em planta-piloto.	18
Fig. 11. Distribuição das formas de H ₂ S em soluções amínicas em função do pH.....	20
Fig. 12. Efeito da temperatura na corrosão de aço carbono em diversas pressões parciais de CO ₂	24
Fig. 13. Teste de corrosão em atmosfera de CO ₂ e aço carbono.	30
Fig. 14. Molécula de bicina.	31
Fig. 15. Ataque por produto de degradação de DEA em solda do fundo da torre regeneradora.	33
Fig. 16. Peça sob ataque severo, incluindo provável corrosão por produtos de degradação da DEA, no refeedor da torre regeneradora.	34
Fig. 17. Solução de DEA pobre de tonalidade esverdeada.....	35
Fig. 18. Representação do fenômeno global de corrosão-erosão.	38
Fig. 19. Casco do permutador amina rica/amina pobre	39
Fig. 20. Configuração recomendada para refeedores para minimizar corrosão.....	40
Fig. 21. Padrão de remoção dos tubos para reduzir danos em refeedores com ebulição violenta.	41
Fig. 22. Campo de aplicação da técnica RPL.....	52
Fig. 23. Esquema de filtragem por vácuo usando membrana para medição de sólidos suspensos.	66
Fig. 24. Modelo DME-DL da Krautkramer.....	68
Fig. 25a. Região de instalação da sonda corrosimétrica.	69
Fig. 25b. Sonda mod. Cosasco 8012 instalada no fundo da torre regeneradora	70

Fig. 26a. Indicação da sonda de fundo da torre regeneradora entre 01 e 09 de fevereiro de 2009.	73
Fig. 26b. Indicação da sonda de fundo da torre regeneradora para 10 de fevereiro de 2009 entre 20h e 23h.	74
Fig. 27a. Histórico de cerca de 8 meses de temperatura de fundo da regeneradora.	77
Fig. 27b. Histórico de 8h de temperatura de fundo da regeneradora.	78
Fig. 28. Teor de H ₂ S na DEA pobre entre 12/2008 e 02/2009.	79
Fig. 29. pH da solução pobre entre 06/2008 e 02/2009.	79
Fig. 30. %DEA livre entre 08/2008 e 02/2009.	80
Fig. 31. Teor de DEA fixa entre 08/2008 e 02/2009.	81
Fig. 32a. Histórico de cerca de 8 meses da temperatura de entrada nos refervedores.	82
Fig. 32b. Histórico de 8h da temperatura de entrada nos refervedores em 30/01/2009 entre 3h e 20h.	82
Fig. 33. Temperatura de saída dos resfriadores entre janeiro e março de 2009.	83
Fig. 34. Teores de sólidos em suspensão entre 01/06/2001 e 09/02/2009.	84
Fig. 35. Vista geral interna do vaso de filtros.	86
Fig. 36. Aspecto de filtro utilizado para DEA rica.	86
Fig. 37. Histórico de diferencial de pressão no vaso de filtração de DEA em fev. 2009.	87
Fig. 38. Teor de ferro em solução de DEA entre 06/2001 e 02/2009.	89
Fig. 39. Localização esquemática dos pontos de medição na tubulação 1	92
Fig. 40. Localização esquemática dos pontos de medição na tubulação 5	94
Fig. 41. . Localização esquemática dos pontos de medição na tubulação 14	98
Fig. 42. Isométrico 7. Pontos 2 a 4, 6 a 14.	101
Fig. 43. Isométrico 21. Pontos 15, 16 e 25.	102
Fig. 44. Isométrico 22. Ponto 3.	102
Fig. 45. Isométrico 32. Ponto 6.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Corrente gasosa gerada no processo de FCC.....	5
Tabela 2. Corrente de GLP gerada no processo de FCC.	5
Tabela 3. Taxas de corrosão em unidade de tratamento com aminas.	54
Tabela 4. Taxas de corrosão em unidade de tratamento com aminas.	55
Tabela 5. Composição das ligas utilizadas em equipamentos e tubulações da unidade.	64
Tabela 6. Variáveis Operacionais de Controle da DEA/UFCC - RPBC.	65
Tabela 7. Dados operacionais das tubulações analisadas da unidade.	90
Tabela 8. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 1.	92
Tabela 9. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 2.	93
Tabela 10. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 3.	93
Tabela 11. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 4.	93
Tabela 12. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 5.	94
Tabela 13. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 6.	95
Tabela 14. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 7.	95
Tabela 15. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 8.	95
Tabela 16. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 9.	96
Tabela 17. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 10.	96
Tabela 18. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 11.	96
Tabela 19. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 12.	97
Tabela 20. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 13.	97
Tabela 21. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 14.	97
Tabela 22. Histórico de taxa de corrosão da tubulação 15.	98
Tabela 23. Pontos Críticos Seleccionados das Tubulações Analisadas.....	98
Tabela 24. Pontos de inspeção Recomendada das Tubulações Analisadas.	99
Tabela 25. Dados Operacionais de Tubulações para Recomendação de Inspeção Futura.	99
Tabela 26. Pontos de Medição Recomendada ou de Elevada Criticidade.	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

API: American Petroleum Institute

ASCC: amine stress corrosion cracking, trincas por corrosão sob tensão em meio alcalino

B: constante de proporcionalidade da equação de Stern-Geary

b_a : coeficiente de Tafel anódico

b_c : coeficiente de Tafel catódico

BHEP: N,N'-bis(2-hidroxietil)piperazina

DEA: dietanolamina

DEAF: formildietanolamina

DGA: diglicolamina

DIPA: diisopropanolamina

E: potencial ou tensão (V)

E_p : sobretensão no potencial de corrosão (V)

FCC: craqueamento catalítico fluido

GLP: gás liquefeito de petróleo

HCC: hidrocraqueamento

HDT: hidrotreatamento, hidrocessamento

HEO: 3-(2-hidroxietil)oxazolidona-2

HIC: hydrogen induced cracking

HSS: heat stable salt, sal termicamente estável

i : densidade de corrente (A/cm^2)

i_{corr} : densidade de corrente de corrosão

IE: inspeção de equipamentos

MDEA: metildietanolamina

MEA: monoetanolamina

NACE: National Association of Corrosion Engineers

PI: *Plant Information*

PO: *pump out*

R_p : resistência à polarização

RPBC: Refinaria Presidente Bernardes - Cubatão

RPL: resistência à polarização linear

SOHIC: stress orientated hydrogen induced cracking

SPEC: especificação de tubulação

SSCC: corrosão sob tensão por sulfetos

TC: taxa de corrosão (mm/ano)

THEED: N,N,N'-tri(2-hidroxietil)etildiamina

THOT: trinca por hidrogênio orientada por tensão

TIH: trinca induzida por hidrogênio

UCR: unidade de craqueamento retardado

UFCC: unidade de craqueamento catalítico fluido

URE: unidade de recuperação de enxofre

VT: verificar trocas

ZTA: zona termicamente afetada, zona afetada pelo calor

RESUMO

Foi realizada uma análise dos fenômenos de deterioração de uma unidade de tratamento de frações de petróleo ricas em hidrocarbonetos com alcanolaminas, tomando-se como base a planta de tratamento com dietanolamina da unidade de craqueamento catalítico fluido da Refinaria Presidente Bernardes, Cubatão.

São discutidos os mecanismos de corrosão e trincamento assistido pelo ambiente e as técnicas de monitoramento e controle da degradação. Para esse propósito, resgataram-se informações sobre os materiais empregados na unidade em questão, as variáveis operacionais controladas e os procedimentos de inspeção.

Medidas de taxa de corrosão com sonda de resistência à polarização linear indicaram corrosão insignificante utilizando-se aço inoxidável Gr. 304. O histórico de teor de sólidos suspensos indica descontrole desse parâmetro. Foram feitas recomendações quanto aos materiais utilizados e às variáveis operacionais.

Estudo mais aprofundado foi realizado nas tubulações da seção de regeneração de amina da unidade, com averiguação das taxas de corrosão e determinação dos pontos de maior criticidade.

ABSTRACT

Analysis of the deterioration phenomena occurring in an alkanolamine gas treatment plants was performed, taking as a case study the diethanolamine treatment unit of the fluid catalytic plant of Refinaria Presidente Bernardes, Cubatão, Brasil.

The mechanisms of corrosion and environment-assisted cracking and the degradation monitoring as well the control techniques were discussed. For this purpose information about the materials applied in the studied plant, the operation variables and the inspection procedures were reviewed.

Measurements of corrosion rates made using linear polarization resistance probe indicated insignificant corrosion when using stainless steel. The historical data of suspended solids content measurements indicated that this parameter was not efficiently controlled. Other recommendations about the materials and operation variables were made.

An in-depth study about the piping in the regeneration section of the unit was performed and the corrosion rates and points of higher criticality were appointed.

1. INTRODUÇÃO

Unidades de tratamento visando a remoção de componentes ácidos de correntes de processo ricas em hidrocarbonetos com o uso de alcanolaminas apresentam tendência de elevadas taxas de corrosão.

Com o crescimento do processamento de petróleos pesados a partir da década de 70, elevados teores de compostos de enxofre passaram freqüentemente a estar associados às plantas de craqueamento catalítico, hidrocrackeamento e coqueamento. Os equipamentos e tubulações associados às plantas de remoção dos componentes ácidos, com o uso das aminas, dos produtos, notadamente o H_2S e o CO_2 , passaram a apresentar corrosão progressivamente mais severa. O uso extensivo de aço-carbono em condições de elevadas temperaturas e na presença expressiva de compostos agressivos reduziram deveras a vida útil dos materiais em regiões como o casco dos refeedores, o fundo da torre regeneradora de soluções de aminas e as linhas relacionadas. A deterioração destes equipamentos é causada por duas categorias gerais de mecanismos: corrosão e trincamento assistido pelo ambiente. Paradas não-programadas, perdas de produção, incidentes e acidentes nestas unidades tornaram-se problemas relevantes. Um grave acidente ocorrido em uma unidade de craqueamento catalítico em 1984 nos EUA foi atribuída a degradação ocorrida na planta de tratamento com amina, e intensificou a pesquisa por medidas de controle do processo corrosivo nestas unidades [MARSH, 2003].

No presente trabalho, a unidade de tratamento com dietanolamina (DEA) do craqueamento catalítico da Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC) foi tomada como referência. Quando da expansão das análises a outras unidades, isto foi especificamente citado.

São descritos brevemente o processo de tratamento com DEA e a unidade em estudo e de forma mais aprofundada o processo corrosivo do sistema. A revisão está centrada na compreensão dos mecanismos de corrosão, nos tipos de corrosão em cada região e equipamento específico da unidade, nos fatores que contribuem para a corrosão e nas medidas corretivas e preventivas. Tais medidas devem ser tomadas principalmente nas etapas de projeto, seleção de material, fabricação, operação e correção dos problemas de deterioração.

Os históricos de variáveis operacionais e inspeções feitas pelo setor de Inspeção de Equipamentos (IE) da RPBC, especificamente de medidas de espessura em tubulações do sistema de fundo da torre regeneradora, foram analisados. Como resultado, foram propostas correções ou questões a serem atentadas em inspeções futuras.

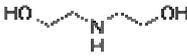
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E POSIÇÃO DO PROBLEMA

2.1. Processo de Tratamento com Alcanolaminas.

O tratamento de produtos de refino de petróleo com alcanolaminas é um processo de dessulfurização regenerativo em que se emprega uma solução aquosa desta classe de composto orgânico básico para remover componentes ácidos, principalmente H₂S e CO₂, das correntes a serem tratadas, formando produtos estáveis.

Apesar de muitos compostos orgânicos serem aptos para a remoção do CO₂ e H₂S, existem alguns critérios limitantes. O sistema deve ter uma concentração de equilíbrio dos gases ácidos em solução muito maior que a água pura; deve ter baixa viscosidade e baixa pressão de vapor para permitir operações sem excessiva perda por evaporação; deve ser pouco corrosivo; deve ter reatividade seletiva com os compostos ácidos das correntes gasosas; deve possuir um mecanismo degradativo lento e seu processo de regeneração deve ser fácil e completo [TEIXEIRA, 2006].

As alcanolaminas são vastamente utilizadas nesse processo. Alcanolaminas são compostos orgânicos em que à cadeia carbônica simples estão ligados grupos funcionais amino (-NH₂, -NHR e -NR₂) e hidroxil (-OH). As alcanolaminas são derivadas da amônia (NH₃), substituindo-se parcial ou totalmente os átomos de hidrogênio da molécula por grupos da família dos álcoois. Se substituirmos um, dois ou três hidrogênios, têm-se, respectivamente, aminas primárias (R-NH₂), secundárias (R₂NH) ou terciárias (R₃N).

As alcanolaminas com as quais se obtêm melhores resultados são a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA), diisopropanolamina (DIPA) e diglicolamina (DGA) [LUNSFORD, 1996]. A RPBC utiliza somente a solução de DEA, , nas suas unidades de tratamento.

Correntes gasosas e correntes líquidas de baixa densidade podem ser tratadas com soluções de DEA. Estas compreendem as correntes gasosas de hidrocarbonetos leves geradas nos processos de craqueamento catalítico fluido (FCC), coqueamento retardado (UCR) e hidroprocessamento (HDT); as correntes líquidas de GLP produzidas nos processos de destilação, FCC, UCR e HCC (hidrocraqueamento) e as correntes de hidrogênio de reciclo (gás de reciclo) de alta pressão de unidades de HDT.

A faixa de pressão de operação pode variar desde pressões quase atmosféricas até mais de 15MPa (em unidades de DEA de alta pressão). A temperatura de absorção de

compostos ácidos por DEA, no entanto, deve ser baixa, situando-se entre a temperatura ambiente e um valor máximo de até cerca de 60°C. A temperaturas maiores, a qualidade do produto tratado pode ser afetada negativamente pela menor extração de contaminantes [CURSO 1, 2005].

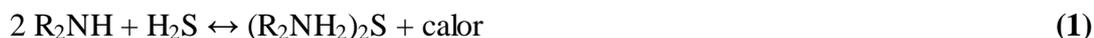
O processo tem por objetivo conferir qualidade ao produto tratado. Aspectos indesejáveis dos compostos sulfurados presentes nas correntes de gás combustível e GLP, e que são removidos no tratamento com DEA, incluem: poluição gerada na queima, toxicidade dos gases de operação, corrosão dos sistemas de distribuição de combustível e odor desagradável [LAGE, 2008].

O processo é dito regenerativo porque o tratamento não envolve o consumo contínuo da solução de DEA. Na etapa de regeneração do solvente restitui-se a sua capacidade de tratamento. Processos envolvendo solventes contendo produtos químicos de custo elevado, de alguma maneira tóxicos ou que agridem o meio ambiente, como é o caso da DEA, só são exequíveis quando seus esquemas concebem uma etapa de regeneração do solvente.

Portanto, o processo de tratamento com DEA está estruturado em duas etapas:

I) Na etapa de absorção, a corrente contendo os componentes ácidos é tratada com uma solução de DEA praticamente isenta de compostos ácidos, conhecida como solução pobre. Nessa etapa as condições são de temperatura baixa e de pressão alta, no sentido de favorecer as reações de absorção dos componentes ácidos. As correntes efluentes dessa seção são o produto tratado, praticamente isento dos compostos ácidos, e a solução de amina carregada dos compostos ácidos, a DEA rica.

As reações que ocorrem quando H₂S e CO₂ são absorvidos em uma solução aquosa de uma amina secundária genérica (R₂NH) podem ser representadas por [ARNOLD, 1999]:



II) Na etapa de regeneração, as condições operacionais são ajustadas para se ter pressões baixas e temperaturas altas, permitindo a reversão das reações (1), (2) e (3) e a liberação dos componentes ácidos da solução. Essa etapa de regeneração demanda uma quantidade significativa de energia, uma vez que as reações reversas são endotérmicas, e

representa um percentual muito alto do custo operacional do tratamento. Uma corrente gasosa contendo os compostos ácidos e outra líquida, constituindo a solução de DEA praticamente livre dos compostos ácidos (DEA pobre), pronta para ser recirculada para a etapa de tratamento, são obtidas nessa etapa.

A liberação de calor pelas reações caracteriza a etapa de absorção como endotérmica. Por essa razão, essas reações são deslocadas para a direita em temperaturas baixas, até cerca de 60°C. Em temperaturas elevadas, acima de 110°C, as reações passam a estar bastante deslocadas para a esquerda, com alta concentração de amina livre.

No tratamento de frações de petróleo, quanto maior o teor de contaminantes (H₂S), mais atrativo se torna o tratamento por DEA. Valores tão baixos quanto poucos ppm do componente ácido podem ser alcançados no produto tratado com solução de DEA; entretanto, quando são requeridos alcançar teores ainda mais restritivos, torna-se necessário colocar outro processo de polimento após o tratamento por DEA, por exemplo o tratamento cáustico.

As características típicas da corrente gasosa oriunda da unidade do FCC estão listadas na **Tabela 1**.

Tabela 1. Corrente de gás combustível gerada no processo de FCC.

Pressão man.(MPa)	1-2
Temperatura (°C)	35-45
H ₂ S (% vol)	1-4
CO ₂ (% vol)	0,4-2,0
Mercaptanas (ppm vol)	< 10
O ₂ + Argônio (% vol)	0,08-0,2
O ₂ (ppm vol)	<50
CO (ppm vol)	1-3
NH ₃ (ppm vol)	Traços
Ácido fórmico (ppm vol)	Traços

Fonte: Curso de Tratamento de DEA – 2005 [CURSO 1, 2005].

Na **Tabela 2** mostra-se a composição típica da corrente de GLP gerada no processo de craqueamento catalítico fluido.

Tabela 2. Corrente de GLP gerada no processo de FCC.

Pressão man.(MPa)	1,2-1,4
Temperatura (°C)	35-45
H ₂ S (% vol)	0,6-1,5
CO ₂ (% vol)	Traços
Mercaptanas (ppm vol)	150-300
Sulfeto de carbonila (COS) (mg/kg)	<10
Dissulfeto de carbono (CS ₂) (mg/kg)	<10
Cloreto (mg/kg)	Traços
NH ₃ (ppm vol)	Traços
Cianeto (mg/kg)	Traços

Fonte: Curso de Tratamento de DEA – 2005 [CURSO 1, 2005].

Amônia, cloreto e cianeto podem aparecer em quantidades apreciáveis caso exista arraste de água junto com as correntes gasosas e de GLP vindos do sistema de desbutanização. Estes arrastes de água estão associados a distúrbios no vaso de alta pressão. A presença desses contaminantes no sistema de tratamento com DEA causará degradação química da solução de DEA e acentuará o processo corrosivo no sistema, como será descrito no item **2.3.1.3** (Corrosão por Produtos de Degradação das Aminas).

A qualidade do produto tratado depende da sua aplicação. Quando o produto tratado é usado como gás combustível dentro da própria refinaria, é comum se estabelecer como especificação o valor de 100ppm molar máximo de H₂S. O sistema de tratamento com DEA consegue atingir tal especificação sem muita dificuldade quando a pressão de operação está acima de 1MPa.

O tratamento de GLP com solução de DEA permite alcançar valores abaixo de 50mg/kg de H₂S no produto tratado. O tratamento final dessa corrente é feito em um tratamento cáustico que é colocado a jusante do tratamento com DEA. Dessa forma, o tratamento com DEA tem como objetivo minimizar o consumo de soda e a geração de soda gasta. Os outros contaminantes presentes na corrente de GLP (mercaptanas, COS, CS₂) têm pouca afinidade com a solução de DEA, e estima-se que cerca de 20% desses compostos sejam removidos no tratamento com DEA, reduzindo a regenerabilidade dessa solução [CURSO 1, 2005].

2.2. Descrição da Unidade de Tratamento.

O esquema genérico de uma planta de tratamento com amina é mostrado na **Fig. 1a**. Esquema da unidade de tratamento com DEA/UFCC da RPBC é mostrado na **Fig. 1b**.

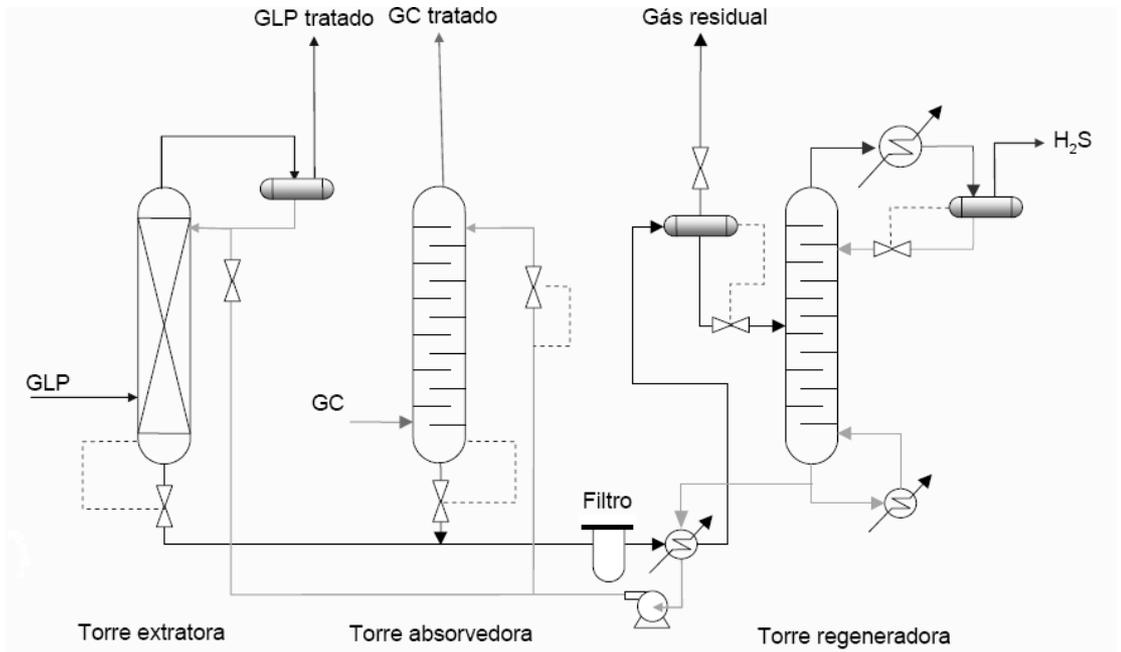


Fig. 1a. Esquema genérico de unidade de dessulfurização com DEA. Fonte: [LAGE, 2008]

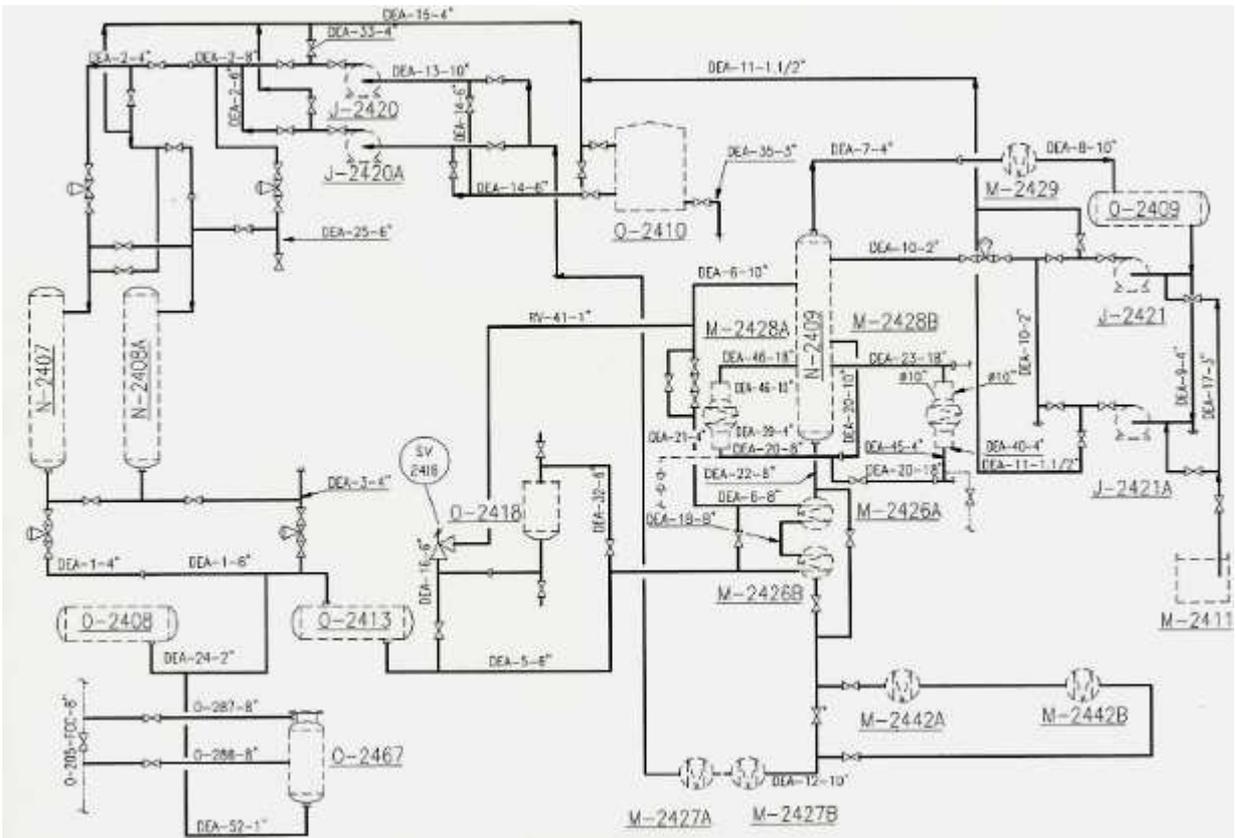


Fig. 1b. Esquema da unidade de DEA/UFCC da RPBC. Fonte: Arquivos internos da IE/RPBC

Os valores instantâneos das variáveis de processo, tomados a título de exemplo, são mostrados na tela do painel de instrumentação (PI – *Plant Information*) da unidade de DEA da UFCC da RPBC, **Figura 2**. O PI é um sistema de gerenciamento de informações de processo desenvolvido pela empresa OSISoft Inc.; é responsável pelo armazenamento e monitoramento em tempo real de todos os dados de produção de uma refinaria e é capaz de distribuí-los aos mais diferentes níveis de usuário.

São indicados os equipamentos juntamente com os valores instantâneos, por exemplo, de temperatura, abertura de válvulas, pH de uma determinada substância, produção diária etc. Através do PI, a Inspeção de Equipamentos pode monitorar a operação e obter o histórico das variáveis de controle, procurando eventualmente identificar descontroles operacionais.

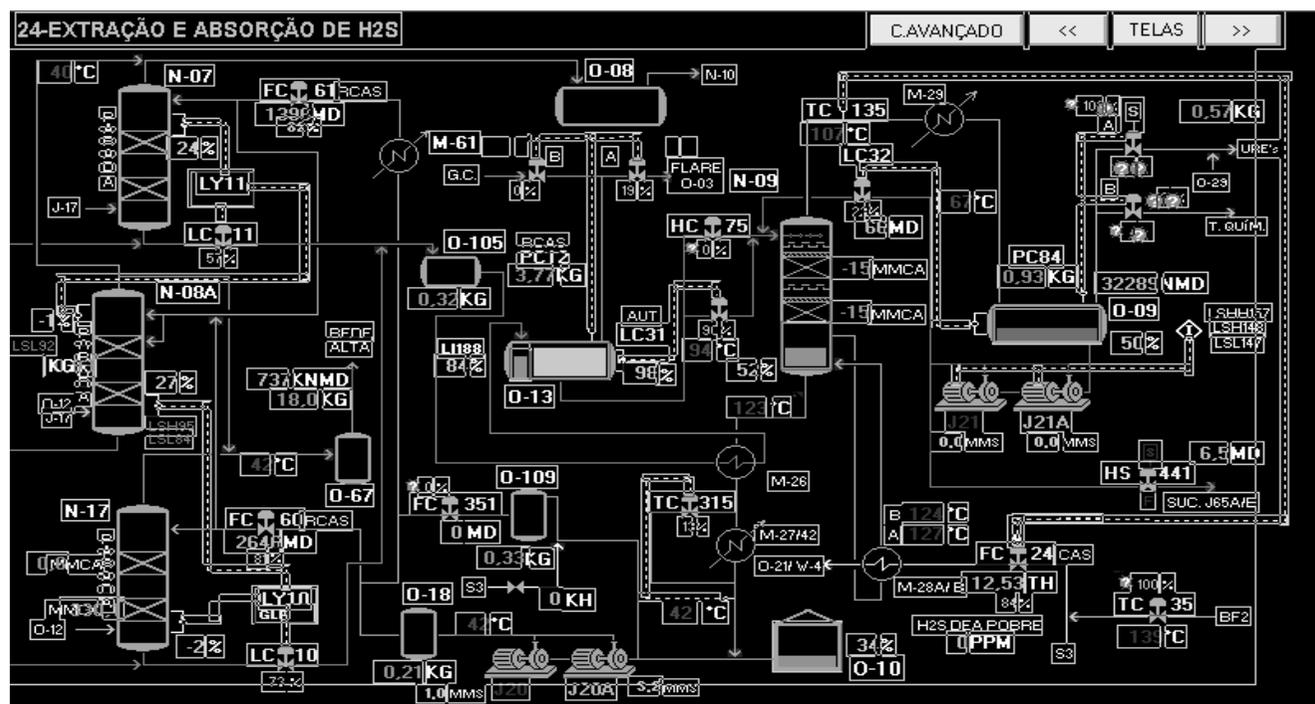


Fig. 2. Aspecto do PI - 28 de janeiro de 2009 – 16h. Fonte: Arquivos internos da IE/RPBC

Na RPBC, o esquema do processo de tratamento com DEA/UFCC contempla três torres absorvedoras que trabalham em paralelo, sendo uma com GLP e as duas restantes com gás residual, e uma torre comum regeneradora ou reativadora da solução de DEA. No esquema da RPBC há ainda uma torre absorvedora adicional, operada somente quando alguma torre esteja em parada.

As cargas para a DEA da unidade de craqueamento catalítico são o GLP e o gás combustível, cujas características gerais estão mostradas nas **Tabelas 1 e 2**. A corrente gasosa do topo da absorvedora secundária escoar através de um vaso de retenção de líquido (“knock-out”) de gás residual, onde o óleo de absorção que eventualmente possa ser arrastado é removido antes que a corrente gasosa entre em contato com a solução de DEA, evitando-se dessa forma a formação de espuma dentro das torres absorvedoras. A corrente gasosa, de menor densidade, é injetada na região inferior da torre absorvedora, percorrendo-a em fluxo ascendente em direção ao topo. A solução de DEA, mais densa, é injetada na região superior, percorrendo a torre em contracorrente com a corrente gasosa, ou seja, em direção ao fundo.

O gás que sai pelo topo das torres está essencialmente livre de H_2S e CO_2 , fluindo através do vaso decantador de DEA para a remoção de alguma DEA arrastada e é, daí, enviado para a rede de alta pressão da gás combustível da refinaria.

O GLP oriundo do topo da desbutanizadora passa por um vaso de pré-lavagem com água. Esse sistema objetiva remover os contaminantes solúveis em água, que normalmente entram no sistema devido a arraste de água pela corrente de GLP, tais como cloretos, cianetos e ácidos orgânicos. Estes degradam quimicamente a solução de DEA e intensificam o processo corrosivo. Faz-se uma lavagem também com água da corrente de gás combustível antes da torre de tratamento, com o objetivo de minimizar a entrada de contaminantes no sistema de tratamento de DEA.

Após a pré-lavagem, o GLP entra na região de fundo da torre extratora, que opera inundada, e flui em contracorrente com uma solução de DEA alimentada na região superior. O GLP praticamente isento de H_2S segue para o vaso separador de DEA, onde a DEA arrastada é separada e retorna ao circuito. Em seguida, o GLP é enviado para o sistema de tratamento cáustico regenerativo. O TCR é o processo de tratamento cáustico mais empregado para a fração GLP e baseia-se na extração cáustica de mercaptanas

presentes no GLP, com posterior oxidação dos sais resultantes, gerando dissulfetos, ao mesmo tempo em que a solução cáustica é regenerada. Isto é feito em presença de um catalisador organometálico (ftalocianina de cobalto) dissolvido na solução de soda cáustica [LAGE, 2008].

Antes de ser regenerada, a DEA é filtrada, a fim de retirar os produtos de corrosão (principalmente sulfeto de ferro) e produtos de degradação arrastados, para que esse material não se deposite nos equipamentos, nem provoque a formação de espuma, e para a redução de erosão e processos corrosivos [LAGE, 2008].

Na RPBC, a DEA oriunda do fundo das torres absorvedoras passa pelo vaso de filtros-manga (**Figura 3**), segue para o vaso separador água-óleo, que opera à pressão reduzida, no qual os hidrocarbonetos leves arrastados pela corrente de DEA se vaporizam e são aliviados para um vaso-pulmão ou então para a linha da tocha. A expansão da corrente de DEA rica deve ser feita o mais próximo possível da torre regeneradora [LAGE, 2008]. Os hidrocarbonetos pesados são descartados para um vaso específico através da linha de PO (*pump out*).

Toda a DEA do vaso separador água-óleo, livre de hidrocarbonetos pesados, passa por filtros para retenção de carepas, partículas e outros contaminantes. A corrente filtrada é aquecida nos “permutadores DEA rica/DEA pobre” pela DEA pobre que sai do fundo da regeneradora, e daí vai para esta torre regeneradora, sendo alimentada abaixo do prato de topo. A solução de DEA entra na torre de regeneração pela seção de topo. É sempre interessante posicionar a válvula de controle de nível próximo ao bocal de entrada da torre regeneradora, a fim de diminuir o trecho de tubulação que fica exposta ao ambiente agressivo da solução formada [LAGE, 2008].

O fornecimento de calor à torre regeneradora é feita através de refeedores (**Figura 4**). A DEA pobre reativada efluente do fundo da torre regeneradora pré-aquece a DEA rica nos trocadores DEA rica x DEA pobre (**Figura 5**), e em seguida sofre um resfriamento com água em permutadores, sendo bombeada para as torres absorvedoras. A temperatura de operação da DEA pobre é controlada através de resfriadores.

Os vapores de topo da torre regeneradora são condensados em um permutador, e o condensado é coletado no vaso de refluxo (**Figura 6**), retornando ao topo da torre como refluxo. Os não-condensáveis constituem o gás ácido, que contém além de H₂S e CO₂,

alguma quantidade de COS, CS₂, vapor d'água, mercaptanos, hidrocarbonetos leves e inertes, e é enviado para a unidade de recuperação de enxofre (URE).

Fazem parte ainda do sistema um tanque de armazenamento de DEA e um tanque subterrâneo, que serve para coletar todas as drenagens da unidade de DEA.



Fig. 3. Vaso para filtragem de DEA rica da linha de retorno à retificadora.



Fig. 4. Refervedor de fundo da torre regeneradora.



Fig. 5. Permutador de fundo da regeneradora.



Fig. 6. Vaso de topo da torre regeneradora (vaso de refluxo.)

2.3. Deterioração da Unidade de Tratamento.

2.3.1. Corrosão.

A amina em si em geral não é a principal responsável pela corrosão. É o gás ácido livre (H_2S e CO_2), a razão para a existência da unidade, o responsável pela corrosão na maioria dos casos. Outros compostos químicos que entram na unidade com o gás ou são produzidos dentro do sistema contribuem para a corrosão direta ou indiretamente. Condições de processo como temperatura, velocidade de fluxo, sólidos suspensos e aspectos metalúrgicos têm considerável influência no processo de corrosão [DUPART, 1993]. A associação de cargas e condições agressivas, contaminantes e arraste de água contaminada geram as três principais formas de corrosão, que são:

(1) Corrosão por H_2S e CO_2 em solução (**seção 2.3.1.1**).

(2) Corrosão por sais termicamente estáveis e amônia associados a gases ácidos (**seção 2.3.1.2**).

(3) Ataque por DEA degradada (**seção 2.3.1.3**).

Estas três formas de corrosão são mostradas no esquema da **Figura 7**, com a numeração associada. Em adição a esses mecanismos, inclui-se corrosão-erosão, de ocorrência disseminada pela unidade [API 571, 2003] (**seção 2.3.1.4**).

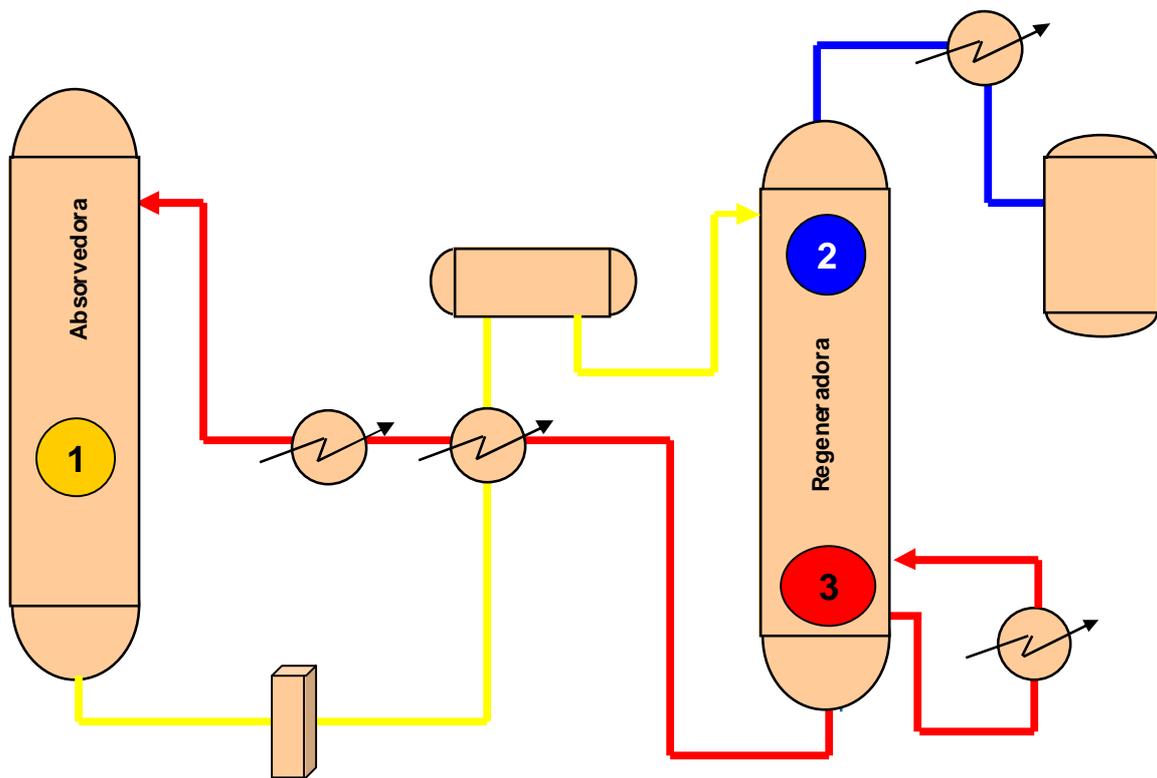


Fig. 7. Formas predominantes de corrosão na unidade de tratamento com DEA. Fonte: [CURSO 2, 2005]

2.3.1.1. Corrosão por Gases Ácidos em Solução.

Trata-se da corrosão devida à presença de H_2S e CO_2 em solução com pH entre 4,5 e 7,0, que afeta principalmente partes de aço carbono (aços inoxidáveis, ligas de cobre e níquel são em geral resistentes). O aspecto típico é de corrosão alveolar severa. A **Figura 8** mostra uma superfície que sofreu corrosão por gases ácidos intensa.

Serviços com aço carbono exposto a alcalinidades em um ambiente com gases inertes provocam menor taxa de corrosão que em um ambiente aquoso sob condições semelhantes [DUPART, 1993]. Contudo, a inclusão de gás ácido no sistema aumenta significativamente a taxa de corrosão, e a composição deste gás influencia no valor desta taxa. Dados experimentais indicam que CO_2 e H_2S isoladamente são mais corrosivos do que a mistura dos dois (**Figura 9**). Dados envolvendo diversos materiais são mostrados nas **Tabelas 3 e 4**, da seção 2.4.2 (Aspectos Metalúrgicos de Controle).



Fig. 8. Corrosão generalizada e grande presença de alvéolos na carcaça de uma bomba.

(Fonte: Relatório “Corrosão em Sistemas de Água Ácida” do engº Giovanni (REDUC/SEIEQ) – Arquivo Interno da RPBC/IE).

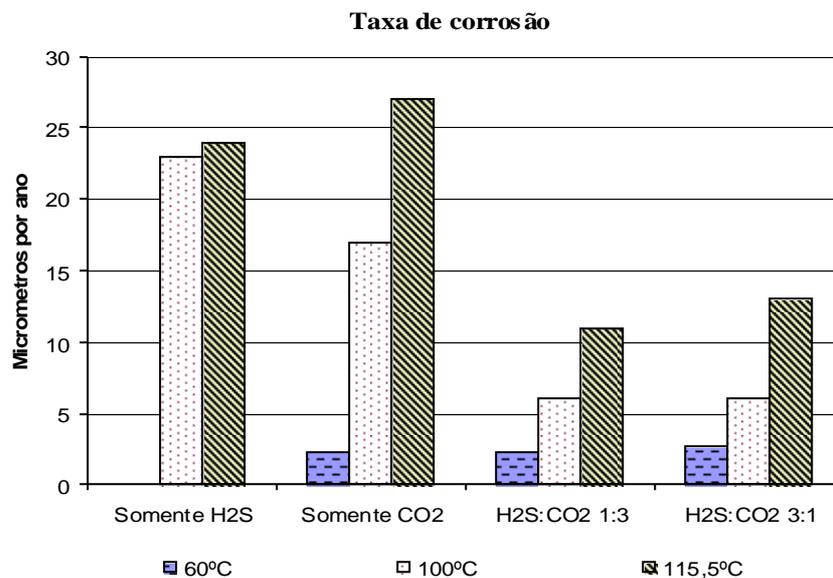


Fig. 9. Taxas de corrosão para aço carbono e 20% DEA. Dados inexistentes para H₂S a 60°C. Fonte: [DUPART, 1993]

Os elementos ácidos fundamentais desse sistema de corrosão são o processo de oxidação do ferro por algum agente oxidante e a interação dos produtos de corrosão com o meio corrosivo. Uma vez que esta corrosão é devida à presença de gases ácidos, o agente corrosivo é uma ou mais formas do gás ácido em solução: H₂S, HS⁻, S⁻², H₂CO₃, HCO₃⁻ ou CO₃⁻². Os gases ácidos reagem com as aminas formando cátions alcanolamônio (R₂NH₂⁺ e R₃NH⁺), que são fornecedores de prótons para a reação de corrosão. Havendo gás sulfídrico, o produto de corrosão primário é o sulfeto de ferro, que afortunadamente tende a se aderir uniformemente à superfície de corrosão, diminuindo a taxa de corrosão, como descrito na seção a seguir. Havendo gás carbônico, o carbonato de ferro formado constitui uma camada mais frágil e menos protetora.

Dentre as aminas citadas em 2.1, a MEA, a DEA e a MDEA são as três mais populares para tratamento de gás ácido. Historicamente, a MEA possui a pior reputação quanto a problemas com corrosão [MACNAB, 1971]. Como será explicado na seção 2.3.1.3, aminas primárias, como a MEA, são mais corrosivas do que aminas secundárias e terciárias porque a regeneração das primeiras é mais difícil. A MEA é uma base mais forte, e retém uma maior concentração de cátions alcanolamônio, formando uma solução mais

corrosiva. Soluções de aminas terciárias, como MDEA, isentas de contaminantes, são geralmente não-corrosivas. As combinações mais corrosivas parecem ser as de aminas primárias e secundárias com CO_2 .

Para uma dada concentração de amina, a agressividade aumenta com a elevação da temperatura e do teor do gás ácido. A **Figura 10** correlaciona valores de taxas de corrosão de aço carbono a diversas temperaturas e teores de CO_2 com uso de MEA.

As reações de corrosão tornam-se mais severas no serviço com atmosferas ácidas mistas, de gases sulfídrico e carbônico associados. Em meios ricos em CO_2 , pequenas quantidades de H_2S têm forte influência passivante. De acordo com a API 945 [API 945, 2008], uma solução de amina não é corrosiva se a razão $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ for maior que aproximadamente 5/95, porque nesse caso a reação inicial de corrosão pelo H_2S forma um filme protetor de FeS . Como mecanismo de controle nessa situação de operação com atmosferas mistas, manual de operação da unidade de DEA/UFCC na RPBC estabelece que a corrosão pelo H_2S e CO_2 em solução no sistema de DEA pode ser diminuída controlando-se a relação molar entre $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$ e a DEA livre abaixo de 0,34 [MANUAL UFCC].

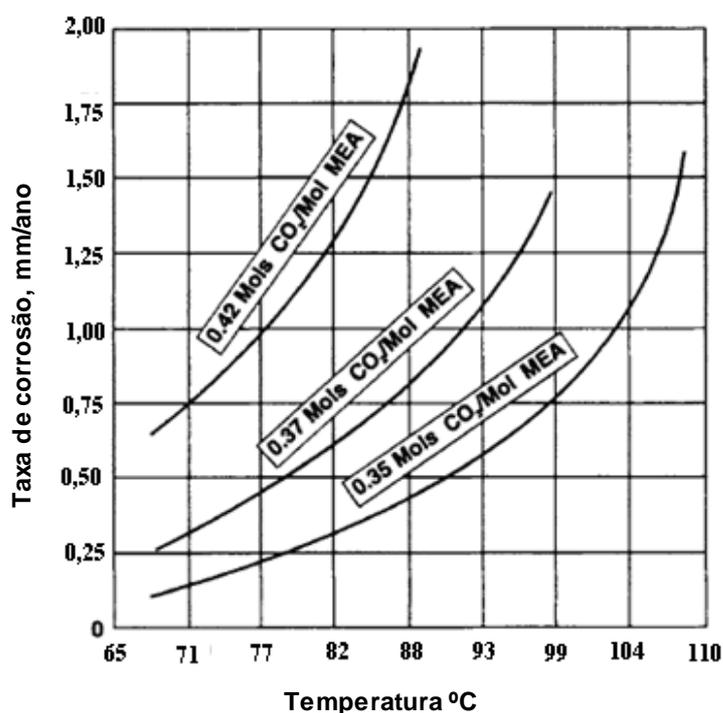


Fig. 10. Resultados de testes em planta-piloto mostrando o efeito da temperatura e do teor de gás ácido sobre a corrosão de aço carbono. Fonte: [KOHL, 1997].

A seguir serão descritos separadamente modelos do processo de corrosão para atmosferas com H₂S e CO₂.

2.3.1.1.1. Corrosão por H₂S em Solução.

O modelo proposto a seguir aplica-se, com adaptações, também à corrosão por CO₂.

Genericamente, a taxa de corrosão por gases ácidos do sistema de tratamento de DEA é função de quatro fatores principais [CUMMINGS, 2005], que são: concentração de ácido, temperatura, velocidade de escoamento dos fluidos e concentração de sais termicamente estáveis (HSS – *heat stable salts*). Matematicamente:

$$\text{Taxa de corrosão} = f(\text{concentração ácida, temperatura, velocidade de fluxo, concentração de HSS})$$

Há especificamente dependência também do tipo de gás ácido e dos ânion termicamente estáveis, bem como dos produtos de degradação da amina.

O H₂S em solução aquosa sofre ionização em duas etapas, dissociando-se em HS⁻ e S⁻². Em ambiente amínico, o HS⁻ será mais de 90% dos íons de H₂S em solução, e reagirá com o ferro formando sulfeto de ferro insolúvel:



O H₂S dissolvido e não-dissociado é mais reativo que o íon bissulfeto, e a reação de corrosão é nesse caso:



A corrosão pelo H₂S seria mais rápida do que a por HS⁻, contudo, em soluções amínicas, a concentração de H₂S é menor que a de HS⁻, e é dependente do pH, conforme ilustrado na **Figura 11**.

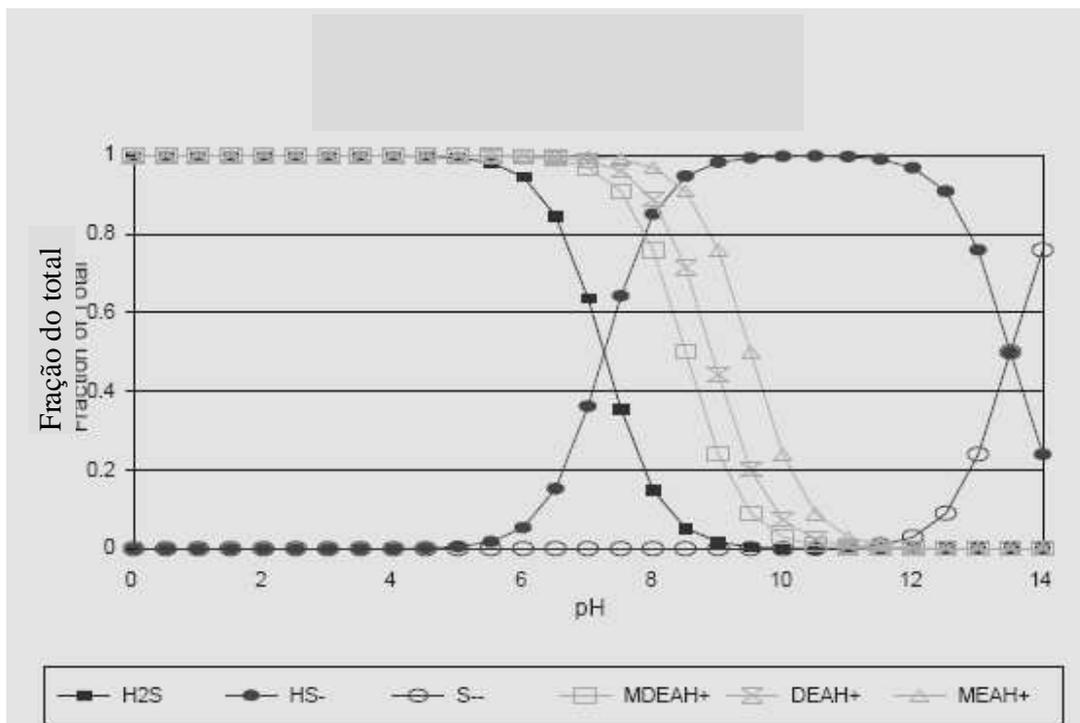


Fig. 11. Distribuição das formas de H₂S em soluções amínicas de MDEA, DEA e MEA em função do pH. Fonte: [CUMMINGS, 2005]

O íon sulfeto não se encontra em grande quantidade, por ser uma base mais forte que o OH⁻, tendendo a reagir com água:



A taxa de oxidação do ferro é determinada pela disponibilidade de metal livre, pela concentração das formas corrosivas do gás ácido em solução e pela temperatura. A cinética da reação de corrosão por H₂S em solução pode ser definida pela **equação 7**.

$$\text{Taxa de oxidação} = K_0 e^{(-E_a/RT)} [H_2S]^n [HS^-]^p \quad (7)$$

sendo K₀ o fator de frequência, E_a a energia de ativação, R a constante dos gases (1,98cal/mol.K).

Como a concentração de ferro é constante quando metal livre está presente, seu termo está omitido. Podem retardar a taxa de oxidação a redução da concentração dos oxidantes, a redução da temperatura ou a redução da disponibilidade de ferro livre. O

último fator é controlado pela formação e remoção da camada protetora, que se relaciona eventualmente à erosão e/ou à composição da solução.

O processo físico de oxidação do ferro ocorre nesse sistema pelo transporte de ácido da solução para a superfície do metal, adsorção do ácido na superfície, reação e transporte dos produtos de reação para a solução. À medida que a reação prossegue, a superfície do ferro se transforma em uma rede porosa de ferro e íons, que se expande com o transporte de fluido, reação e liberação de hidrogênio. Como a velocidade do fluido e suas propriedades físicas controlam a taxa de transferência de massa (difusão), e a velocidade do fluido controla os gradientes de concentração (força motriz), então a velocidade de fluido tem um papel significativo na taxa de oxidação e na qualidade da camada de sulfeto de ferro formada na superfície. À medida que aumenta a velocidade do fluido contendo os reagentes, mais material causador de corrosão se difunde para a superfície, e aumenta a probabilidade de deposição irregular de sulfeto de ferro. A elevada velocidade de fluido também aumenta a taxa de transporte dos produtos da reação para fora do sítio de reação, fornecendo a força motriz para que a oxidação continue. Uma elevação da taxa de oxidação causada por um aumento da disponibilidade de ácido produzirá mais hidrogênio. A evolução adicional de hidrogênio afeta a porosidade da camada de óxido em formação. O aumento da velocidade de fluido também resulta em danos devido à erosão (**seção 2.3.1.4**), que ocorre quando sólidos são transportados pelo fluido. A erosão fornece mais metal livre disponível para reação.

Em pH acima de 7, a camada de sulfeto de ferro é composta de pirrotita (Fe_{1-x}S) e pirita (FeS_2), estável e passivante, cessando o processo de corrosão. A pirita tem níveis de solubilidade muito baixos e é o tipo de sulfeto de ferro mais duro. O sulfeto de ferro estequiométrico (FeS), a troilita, é raramente encontrado em sistemas amínicos.

O sulfeto de ferro depositado sobre a superfície é uma rede de ferro e íons de sulfeto. Os íons estão em equilíbrio com o sulfeto de ferro em solução:



Segundo o equilíbrio acima, qualquer interação química que modifique o teor de complexo de ferro ou íon bissulfeto em solução pode mudar a direção líquida da reação de dissolução.

Em sistemas amínicos, o valor de pH e a concentração de OH⁻ são regulados pelas concentrações relativas de amina livre e ligada, que variam com o teor de gás ácido e com a presença de sais termicamente estáveis. A concentração de HS⁻ é dependente da localização no sistema: no caso de soluções de amina rica, haverá menor tendência de o íon ferro mover-se para a solução, já que a concentração de HS⁻ força a **reação 8** para a esquerda; já para soluções de amina pobre, a baixa concentração de HS⁻ permitirá que mais bissulfeto passe para a solução, deslocando a reação para a direita. O FeS é mais solúvel na amina pobre e menos solúvel na amina rica. Isso resulta em corrosão nas áreas de amina pobre e precipitação e problemas relacionados a depósito onde há amina rica. Descrição do controle dos teores de amina rica e pobre é feita pormenorizadamente na **seção 2.4.3** (Aspectos Operacionais de Controle).

2.3.1.1.2. Corrosão por CO₂ em Solução.

Na ausência de H₂S, a corrosão por CO₂ predomina. A API 945 sugere que a corrosão por CO₂ é importante quando o gás ácido contém pelo menos 95% de CO₂ [KOHL, 1997].

Dióxido de carbono é liberado da solução de amina rica de acordo com as reações abaixo [KOHL, 1997]:



O CO₂ em solução aquosa então se dissolve e parcialmente ioniza-se, formando o ácido carbônico:



A corrosão por CO₂ nas unidades de tratamento com aminas é causada pela redução de ácido carbônico não-dissociado em áreas turbulentas em que a camada passivante de carbonato de ferro não consegue se depositar. O ácido carbônico pode sofrer quaisquer das reações abaixo:



A reação global da corrosão por CO₂ é:



Com um ácido fracamente ionizado, como o ácido carbônico, a grande concentração de CO₂ dissolvido em água, mas não-ionizado, garante reserva considerável de moléculas reagentes, o que significa a continuidade da reação. Esse efeito explica as elevadas taxas de corrosão observadas em soluções de CO₂.

Diferente da corrosão por H₂S, em que a presença do íon S⁻² não é significativa, na faixa de pH de soluções amínicas, uma grande fração do CO₂ em solução encontra-se na forma de CO₃²⁻.

O carbonato de ferro precipitado sobre a superfície pode formar camadas protetoras inibidoras da corrosão, mas não de maneira tão eficiente quanto o sulfeto de ferro.

No caso da corrosão por CO₂ em solução, a taxa de corrosão aumenta com a elevação da pressão parcial de CO₂ e é afetada pela temperatura. A **Figura 12** ilustra os efeitos da pressão parcial de CO₂ e da temperatura na taxa de corrosão de aço carbono por água saturada com CO₂. Segundo esse gráfico, a taxa de corrosão em qualquer pressão parcial cresce com o aumento da temperatura em níveis moderados de temperatura, alcançando um valor máximo, que é função da concentração de CO₂. Atribui-se esse efeito à formação de um filme protetor de FeCO₃ ou Fe₃O₄, mais resistentes a temperaturas mais elevadas. Maiores explicações sobre o efeito da pressão são fornecidas na **seção 2.3.1.3** (Corrosão por Produtos de Degradação das Aminas).

No caso das soluções de MEA, a remoção de CO₂ é mais difícil que a de H₂S. Uma temperatura de regeneração de aproximadamente 110°C-115°C remove usualmente a maior parte do H₂S e do CO₂. Mas quando o CO₂ é o único gás ácido a ser removido (na ausência de oxigênio), temperaturas de 118°C-124°C são necessárias para uma regeneração mais eficiente da MEA [BALLARD, 1966]. Estas temperaturas mais elevadas são usualmente obtidas elevando-se a pressão da torre regeneradora, fazendo com que a solução de amina tenha um ponto de ebulição maior no refulvedor. Este efeito explica também a maior corrosividade de sistemas que operam na retirada de CO₂ apenas.

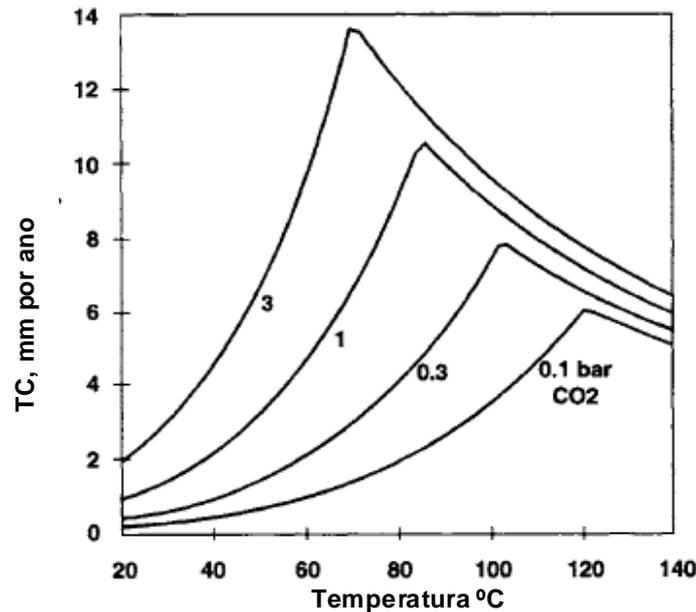
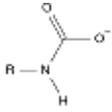


Fig. 12. Efeito da temperatura na corrosão de aço carbono em diversas pressões parciais de CO₂. Fonte: [KOHL, 1997]

Um mecanismo possível para explicar a alta corrosividade de soluções de MEA contendo CO₂ envolve a presença de íons carbamato, . Verificou-se que uma quantidade considerável do CO₂ retido em soluções de MEA parcialmente regenerada encontra-se na forma de íons carbamato [KOHL, 1997]. O carbamato comporta-se como um íon termicamente estável, aumentando a corrosividade, de acordo com o mecanismo explicado na **seção 2.3.1.2** (Corrosão por Sais Termicamente Estáveis).

Em uma dada concentração da amina, a corrosão aumenta com a elevação do teor de CO₂, devendo-se estabelecer teor máximo aceitável de CO₂ em operação. Teores elevados de gás ácido na amina rica também conduzem a corrosão excessiva. De fato, soluções mais concentradas de amina com baixo teor de gás ácido são menos corrosivas do que soluções menos concentradas de amina com teores maiores de gás ácido.

A corrosão de aço carbono devida a elevados teores de gás ácido na amina pobre pode ser limitada controlando-se a operação de retificação (“stripping”) na regeneradora. O

principal fator que afeta o grau de regeneração é a quantidade de vapor de retificação [CURSO 2, 2005].

2.3.1.2. Corrosão por Sais Termicamente Estáveis.

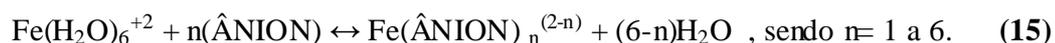
Em refinarias, o sistema superior da torre regeneradora de amina é frequentemente afetado por esse tipo de corrosão.

Uma maneira de dissolver a camada passivada (mover a reação entre a camada passivada e a água - **reação 8** - para a direção dos íons em solução) é estabilizar o ferro iônico em solução, de modo que não retorne à forma de sulfeto de ferro. Isso é conseguido deslocando-se as moléculas de água no íon complexo hexáquo-ferro. Amônia, aminas, íons hidroxila e sais termicamente estáveis são os mais eficientes para essa complexação preferencial com ferro.

Dióxido de carbono e H₂S são ácidos fracos, de modo que as suas reações com aminas são termicamente reversíveis. Ácidos que são tão fortes que suas reações com aminas não sejam termicamente reversíveis são denominados ácidos termicamente estáveis. Os ânions relacionados são os ânions termicamente estáveis, e os produtos das reações dos ácidos com as aminas são os sais termicamente estáveis, que podem ser orgânicos ou inorgânicos.

Os ânions termicamente estáveis, como formiato, oxalato, tiosulfato, tiocianato e cloreto aumentam a corrosão em unidades de tratamento com aminas por impedirem a formação da camada passivada na ação complexante ou quelante referida, por baixarem o pH e por aumentarem a condutividade da solução. Os sais termicamente estáveis têm diversas origens em refinarias. Gases da UFCC podem conter traços de ácidos fórmico, oxálico e acético. Traços de oxigênio de várias correntes de gás do processo podem reagir com a amina, formando ácidos carboxílicos, e com H₂S, formando enxofre e tiosulfato. O enxofre elementar pode reagir com cianetos, formando tiocianato [KOHL, 1997].

Os complexos são formados pela reação:



A reação anterior será deslocada em direção à complexação com o aumento da concentração do ânion termicamente estável ($\hat{\text{ANION}}$) ou do íon hexáquo-ferro em solução.

Os complexos provocam então a dissolução do sulfeto de ferro, deslocando a reação para a direita e fornecendo mais íons ferro para complexação. A adição de grandes quantidades de H₂S à solução deslocará a reação de dissolução do FeS de volta para o sulfeto de ferro sólido, o que provoca o deslocamento da reação de complexação para a esquerda.

O íon cianeto, CN⁻, é o principal complexante do ferro, ou seja, é um eficiente removedor da camada protetora de FeS, sendo que a velocidade da reação aumenta com o pH. Quando gases contendo amônia e HCN são tratados, a amônia é facilmente absorvida pelas soluções aquosas de alcanolamina. O HCN, que é um ácido fraco e muito solúvel em água, é quimicamente absorvido pelas soluções de alcanolamina, e é liberado junto com a amônia na torre regeneradora. No condensador de topo da regeneradora, a amônia e o HCN são reabsorvidos na água condensada de refluxo. A amônia dissolvida na água de refluxo fornece a alcalinidade para absorver e reter gases ácidos, como HCN, H₂S e CO₂. Não havendo purga da água de refluxo, amônia, H₂S, CO₂ e HCN concentram-se no sistema de topo da regeneradora.

Havendo íons cianeto, a camada protetora de FeS pode ser removida de acordo com a reação:



Essa reação de remoção do filme aumenta com a elevação do pH. Na verdade, raramente se encontram complexos Fe-CN em sistemas amínicos, porque no pH destas soluções o cianeto hidrolisa e/ou reage com H₂S ou tiosulfato, formando tiocianato (SCN⁻).

As **reações 5 e 12** produzem hidrogênio atômico, H⁰. Sob condições normais, o hidrogênio atômico recombina-se na superfície do metal, formando hidrogênio molecular. Contudo, os aditivos contra evolução de hidrogênio, como sulfetos, cianetos e compostos de arsênio, impedem a recombinação, e uma fração considerável do hidrogênio migra para dentro da rede metálica. Portanto, havendo H₂S ou HCN, a solução de DEA pode promover empoamento, trincas induzidas por hidrogênio (TIH ou HIC), trincas por hidrogênio orientadas por tensão (THOT ou SOHIC) ou corrosão sob tensão por sulfetos (SSCC). Esse mecanismo será revisado na **seção 2.3.2** (Trincas Assistidas pelo Ambiente).

As unidades de DEA de UFCCs são particularmente suscetíveis a ataque por hidrogênio a baixas temperaturas, devido aos teores elevados de cianeto. Água de refluxo

com cor azul após oxidação pelo ar indica que corrosão induzida por cianeto está ocorrendo.

Adições cáusticas (NaOH ou K₂CO₃) são frequentemente utilizadas em soluções de alcanolaminas para neutralizar os sais termicamente estáveis, reduzindo a corrosão [KOHL, 1997]. Na reação, a amina presa pelo ânion termicamente estável é libertada, voltando a ser uma amina livre [CUMMINGS, 1998]. Por exemplo:



A adição cáustica reduz a corrosividade da solução pela elevação do pH e pelo impedimento da geração de ácidos fracos como ácido fórmico durante a regeneração da amina.

Adições cáusticas não são eficientes para redução de corrosão a longo prazo, porque elas não afetam a concentração dos ânions termicamente estáveis [CUMMINGS, 1998]. A quantidade de soda ou K₂CO₃ a ser adicionada deve ser limitada devido a problemas relacionados à precipitação de sólidos e ao descontrole da viscosidade. Recomenda-se que, para soluções de DEA, soda seja adicionada tão logo a concentração de sais termicamente estáveis atinja 0,5% m

Ao se injetar polissulfeto S_x⁻², o mesmo reage com o cianeto, produzindo tiocianato (SCN⁻). Este composto é solúvel e não-corrosivo, controlando a deterioração. Contudo, o polissulfeto é instável quimicamente, seu prazo de validade é muito curto e pode ocorrer a precipitação de enxofre livre, ocasionando entupimento das linhas e bombas.

2.3.1.3. Corrosão por Produtos de Degradação das Aminas.

A deterioração por degradação da DEA é preocupante especialmente nas regiões quentes da unidade, ou seja, nos refeedores, no fundo da torre regeneradora e nas tubulações associadas.

A DEA degradada é o conjunto de todos os compostos decorrentes da reação irreversível da DEA com contaminantes na carga ou por degradação térmica.

Embora as reações entre a amina e o gás ácido sejam reversíveis, reações irreversíveis de degradação podem também ocorrer. Os produtos de degradação reduzem a capacidade de absorção da solução de amina, aumentam a viscosidade e a tendência de formação de espuma e aceleram o processo corrosivo da unidade. Isso ocorre porque as soluções de DEA degradada são capazes de complexar os íons de ferro de maneira semelhante à descrita na seção anterior, dissolvendo os filmes passivantes e, portanto, contribuindo para a corrosão.

Os produtos de corrosão arrastados também podem provocar corrosão-erosão. Ainda, corrosão mais intensa aumenta a concentração de particulados em solução, intensificando a produção de espuma. Mais detalhes sobre a formação e espuma são fornecidos na **seção 2.3.1.3.1** (Formação de Espuma) a seguir.

As aminas podem ser degradadas através das seguintes rotas [ABDI, 2001]:

- degradação térmica
- degradação induzida por CO₂
- degradação causada por COS e CS₂
- degradação por CO
- formação de sais termicamente estáveis e reação das aminas com ácidos fortes
- oxidação (reação com oxigênio)
- degradação por enxofre e polissulfetos

O principal caminho de degradação de DEA é através de reações iniciadas por CO₂. As reações de degradação iniciam-se pela formação do íon carbamato (**equação 18**):



Os principais produtos de degradação formados que foram identificados são [KOHL, 1997]: N,N'-bis(2-hidroxiethyl)piperazina (BHEP), 3-(2-hidroxiethyl)oxazolidona-2 (HEO) e N,N,N'-tri(2-hidroxiethyl)etildiamina (THEED). Um quarto produto de degradação, um material polimérico não identificado por cromatografia gasosa, também é formado. As reações de degradação são praticamente independentes do teor de H₂S, sendo a velocidade da degradação aproximadamente proporcional à pressão parcial de CO₂. Segundo Meisen et al., a taxa de degradação da DEA a 205°C na presença de CO₂ puro aumenta aproximadamente linearmente com a pressão parcial de CO₂ até 40,8kgf/cm² (4,08MPa), permanecendo então constante a partir desse valor. As soluções de DEA tornam-se totalmente saturadas com CO₂ acima de 40,8kgf/cm² [MEISEN, 1982].

A DEA é geralmente considerada relativamente menos corrosiva que a MEA, o que se explica a seguir: a MEA, por ser uma base de Lewis mais forte que a DEA, reage com maior facilidade com CO₂, formando mais produtos de degradação, sendo por isso mais corrosiva. Como já afirmado em **2.3.1.1**, o uso de MDEA tem sido vantajoso do ponto de vista da corrosão. A MDEA, uma amina terciária, tem reatividade com CO₂ muito baixa, não formando os produtos de degradação corrosivos. A MDEA é também mais resistente à degradação por COS e CS₂, mas é altamente sensível à degradação térmica e por oxigênio [API945, 2008]

A **Figura 13** compara resultados de corrosão entre MEA, DEA e MDEA. Os resultados dessa figura indicam também que as três aminas estudadas são mais corrosivas em maiores concentrações.

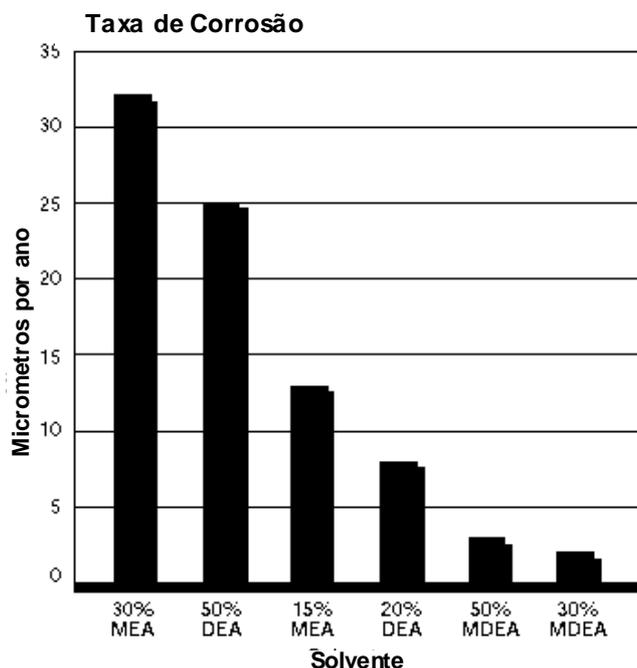
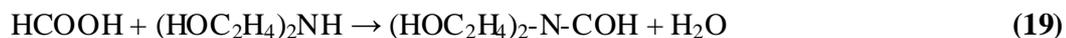


Fig. 13. Teste de corrosão em atmosfera de CO₂ e aço carbono. Sete dias a 210°F (aprox. 100°C). Fonte: [DUPART, 1993]

A degradação térmica da DEA é na verdade uma associação de reações irreversíveis iniciadas por CO₂ e elevadas temperaturas. A degradação de DEA e MDEA é mínima até 180°C [MEISEN, 1982], mas aumenta rapidamente acima de 200°C.

O mecanismo mais aceito de degradação da DEA iniciada por CO é através da formação de compostos de fórmula, por exemplo, a formildietanolamina (DEAF), que ocorre pela reação entre ácido fórmico e DEA (**equação 19**). O ácido fórmico (HCOOH) forma-se, na unidade de craqueamento catalítico, nas reações do CO com íons OH e da hidrólise de HCN, sendo que CO e HCN são substâncias presentes em gás advindo da UFCC [JAMAL, 2001].



O CS₂ reage com a DEA produzindo compostos amínicos solúveis em água e um sólido insolúvel. Os primeiros foram identificados como MEA, diaminas, amidazolidonas e, de maneira semelhante à degradação por CO₂, também hidroxi-etil-oxazolidona e N-N'-

bis(hidroxietyl)-piperadina. A análise do sólido indicou tratar-se de um composto polimérico rico em enxofre [DAWODU, 1996].

O sulfeto de carbonila (COS) que entra com a carga sofre hidrólise no processo, formando H₂S e CO₂. Para unidades que trabalham com DEA, somente 2% de COS reage com a amina [KOHL, 1997]. De fato, somente aminas primárias (MEA) reagem extensivamente com este composto.

Diaminas são resultantes da degradação de aminas primárias e secundárias em reação com CO₂, CS₂ e COS. A redução da formação de diaminas pode passar pela redução da formação de sais termicamente estáveis [CUMMINGS, 2005]. A única maneira segura de eliminar completamente a formação de diaminas é utilizar aminas terciárias (MDEA ou TEA).

Outros produtos de degradação de aminas, como aminoácidos e formamidas, também formam complexos com ferro, contribuindo para aumentar a corrosão em soluções amínicas. A bicina ou bicino (N,N-bis[2-hidroxietyl]glicina – **Figura 14**), um aminoácido, foi encontrada em uma grande quantidade de plantas de tratamento de gás ácido [CUMMINGS, 2005]. Outros aminoácidos, como o hidroxietyl sarcosina (HES) foram observados juntamente com a bicina. Autores sugerem que a bicina contribui para a corrosão em sistemas amínicos. Esta não é corrosiva por si só em soluções amínicas, mas, na presença de H₂S, impede a formação da camada protetora de FeS. O mecanismo quelante de corrosão pela bicina envolve a remoção de FeS pela dissolução do Fe⁺². Os mecanismos propostos são mostrados nos equilíbrios abaixo:

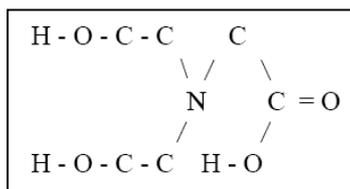
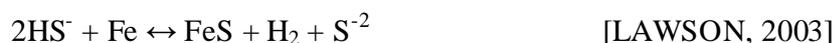
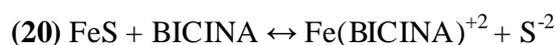


Fig. 14. Molécula de bicina.

Experiências em plantas de operação indicam contínua formação de bicina em sistemas contendo O₂ e/ou SO₂ no gás de entrada da unidade de tratamento [LAWSON, 2003]. Vários mecanismos de formação de bicina foram propostos. A via de degradação por O₂ é a mais aceita.

O teor de bicina deve ser mantido muito baixo, da ordem de poucas centenas de ppm. Um valor comumente utilizado é de 250ppm em massa (250mg/kg). Já se propôs que a complexação do ferro pela bicina seja reduzida pela adição de solução cáustica de potássio ou sódio, mas essa proposta não é corroborada por resultados práticos ou cálculos.

Para sistemas sob corrosão por CO₂, a presença de bicina aumenta a solubilidade dos íons carbonato, o que comprova o aumento da corrosividade devido à elevação da solubilidade do ferro. A adição de Na⁺ ou K⁺ também não tem efeito significativo nesses sistemas.

A presença de espécies aniônicas e/ou ácidos mais fortes que H₂S e CO₂ no gás de entrada leva à formação de sais não-recuperáveis, os sais termicamente estáveis, que intensificam a corrosão segundo mecanismos já descritos.

Dióxido de enxofre é um ácido relativamente forte e reage rapidamente com aminas formando sulfito. Contudo, o sulfito não permanece em solução como sal termicamente estável devido à sua elevada reatividade, mas forma enxofre elementar, polissulfetos ou sulfato. O último é um ânion termicamente estável. Como afirmado na seção anterior, polissulfetos podem provocar entupimentos de tubulações.

Onde a solução aquosa da amina estiver em contato com H₂S e oxigênio, será formado tiosulfato de amina. Este produto termicamente estável não é regenerado e concentrar-se-á na solução. O tiosulfato inativa parte da amina, aumenta a viscosidade e torna a solução mais corrosiva. Segundo o Manual de Monitoração da Corrosão do Refino, o teor de tiosulfato deve ser mantido abaixo de 0,05% em massa [MANUAL CORROSÃO, 2007].

A presença de oxigênio nas soluções em tratamento ou nos gases de entrada pode causar degradação oxidativa das aminas, produzindo ácidos orgânicos (principalmente ácidos acético, propiônico, fórmico e oxálico) e inorgânicos (principalmente ácido tiosulfúrico), que atacam o metal. A má retificação do catalisador nos conversores da

UFCC é responsável pelo aumento de O_2 nos produtos da UFCC e, conseqüentemente, pela oxidação degradativa das soluções de DEA. Oxigênio pode ser também proveniente de carregamento de amina sem selagem, entradas de ar nas gaxetas de bombas etc. MEA é mais vulnerável à oxidação do que aminas secundárias e terciárias.

A **Figura 15** mostra o aspecto típico de uma superfície sujeita à corrosão por produto de degradação de DEA, ocorrida neste caso nas proximidades da solda circunferencial no fundo da torre regeneradora de DEA da UFCC da RPBC, sob a bandeja nº20 (relatório 06/90). A região na figura é de aço carbono. Outras formas de degradação podem estar associadas na face mostrada na figura.



Fig. 15. Ataque por produto de degradação de DEA em solda do fundo da torre regeneradora. Fonte: Arquivos internos da IE/RPBC.

A **Figura 16** mostra a aparência da face sob corrosão severa, provavelmente também por produtos de degradação da DEA na face de vedação do flange do corpo do refeedor de fundo da torre regeneradora. Cerca de metade do perímetro dessa face de vedação apresentou ataque, com profundidade de 5mm (relatório 09/99).



Fig. 16. Peça sob ataque severo, incluindo provável corrosão por produtos de degradação da DEA, no refeedor da torre regeneradora. Fonte: Arquivos internos da IE/RPBC.

O aspecto da amina é um indicativo de seu estado [CURSO 2, 2005]:

- Clara e transparente: indica que a amina está em bom estado.
- Tonalidade azulada ou esverdeada: indica degradação leve. Uma solução verde ou azul indica a possibilidade de cobre ou níquel. A **Figura 17** o mostra aspecto da solução de DEA pobre retirada da unidade de DEA da UFCC da RPBC, onde a tonalidade verde translúcida é visível.

- Tonalidade acinzentada e transparente: indica bom estado, mas maior atenção é exigida.

- Negra translúcida, com baixa transparência: indica precipitação de sedimentos. Corrosão-erosão tenderá a ocorrer.

- Preta opaca: indica sistema com sérios problemas potenciais de degradação.

- Tons marrons: indica entrada de ar no sistema. Amina oxidada é corrosiva. Aminas estocadas sem selagem oxidam e têm cor marrom.

- Cor âmbar: pode conter óxido de ferro.

- Odor de amônia indica oxidação.



Fig. 17. Solução de DEA pobre de tonalidade esverdeada.

Com relação ao ataque pelos produtos de degradação das aminas, o projeto e a operação das unidades de DEA devem ser conduzidos de forma a evitar a criação de pontos de elevadas temperaturas. Para evitar pontos quentes, a circulação da DEA deve ser mantida elevada na torre regeneradora, e a temperatura do vapor d'água deve ser controlada, devendo-se medir as temperaturas sobre as paredes de troca térmica (skin points). As temperaturas de parede devem ser mantidas preferencialmente entre 150°C-163°C [MEISEN, 1982]. Como será explicado em **2.4.3**, um limite superior da solução de DEA na faixa de 124-128°C é mais comumente aceito.

Uma solução robusta consiste em evitar a chegada dos agentes de degradação ao sistema de tratamento, através de acompanhamento mais cuidadoso da área fria antes do tratamento: devem ser minimizados arrastes de contaminantes e água. Portanto, sistemas de lavagem das correntes de GLP e gás combustível contribuem de veras para prevenção de tais problemas.

Basicamente quatro medidas corretivas podem ser usadas ao se identificar degradação ou contaminação da solução de alcanolamina:

- purga parcial da solução e substituição por amina nova;
- substituição de toda a solução degradada ou contaminada;
- injeção de produtos cáusticos para libertar a amina presa pelos sais termicamente estáveis e produtos de degradação. Recomendações da seção **2.3.1.2** devem ser seguidas;
- aplicar processos de purificação.

Três categorias de técnicas de purificação são empregadas [ABDI, 2001]:

- adsorção (em geral em leitos de carvão ativado) e troca iônica;
- reversão das reações de degradação, em geral usando-se bases fortes;
- destilação atmosférica e a vácuo e retificação com vapor d'água ou gás inerte.

2.3.1.3.1. Formação de Espuma.

Como afirmado no início da **seção anterior**, produtos de degradação da amina e particulados gerados intensificam a formação de espuma. Outros contaminantes que podem provocar a formação de espuma podem ser citados [BALLARD, 1966] [KOHLE, 1997]:

- inibidores de corrosão e compostos para tratamento de água podem entrar como contaminantes na carga gasosa, baixando a tensão superficial da solução de amina;
- excesso de anti-espumante pode causar espumação;
- hidrocarbonetos líquidos e graxas que entram no sistema em qualquer etapa de tratamento constituem a causa mais comum para formação de espumas;
- carvão ativo que contenha fosfatos e elementos filtrantes que contenham traços de surfactantes ou hidrocarbonetos provocam espumação.

Turbulência e velocidade excessiva no contato entre líquido e vapor provocam usualmente espumação das soluções de amina. Essa condição pode ser causada por problemas mecânicos e químicos.

A formação de espuma intensifica o depósito de sólidos e corrosão por fresta [ABDI, 2001], reduz a produtividade e a eficiência da unidade, aumenta as perdas da solução de amina e impede uma adequada regeneração [BALLARD, 1966]. Valores elevados ou medidas erráticas de diferencial de pressão ao longo da absorvedora ou regeneradora, bem como soluções de amina opacas ou contaminadas com sólidos suspensos, são sintomas típicos de formação considerável de espuma.

As melhores maneiras para impedir problemas devidos à formação de espuma são prover um sistema adequado de limpeza da carga da unidade (gás), incluindo separadores e filtros; e tratar adequadamente a solução de amina, através de filtragens, limpezas e trocas periódicas da solução.

O uso de anti-espumantes é uma medida de controle temporária, até que os promotores de espumação sejam determinados e removidos.

2.3.1.4. Corrosão-Erosão.

Trata-se de um dos mecanismos mais frequentes e danosos presentes na unidade em estudo.

A erosão pode ser definida como a retirada de material do substrato através do impacto de uma partícula sólida ou líquida em meio líquido ou gasoso. Na corrosão-erosão, partículas sólidas em movimento no meio atingem o filme formado por produtos de corrosão, arrancando-o e deixando uma nova superfície pronta para a formação do filme, elevando-se assim a taxa de corrosão e intensificando-se a própria erosão. Esse processo depende basicamente da transferência de energia cinética entre a partícula e o substrato: velocidade de solução elevada, turbulência da solução e impacto de gás e amina nas superfícies metálicas. Os danos por erosão são em geral função do cubo da velocidade [JAMBO, 2008]. A tenacidade do substrato e o ângulo de impacto influenciam no processo.

A corrosão-erosão em sistemas aquosos é dominada por dois mecanismos principais: corrosão eletroquímica e erosão mecânica. A interação entre os processos eletroquímico e mecânico é dita “sinérgica”, tendo em vista que a corrosão intensifica a erosão e vice-versa [MENG, 2007]. Na **Figura 18**, o eixo Z representa a perda resultante da corrosão-erosão, o eixo X, a componente corrosiva (ou seja, contribuição apenas da dissolução anódica e formação de filme de corrosão), e o eixo Y, a componente erosiva. A componente corrosiva é quadrática, e a componente erosiva é cúbica.

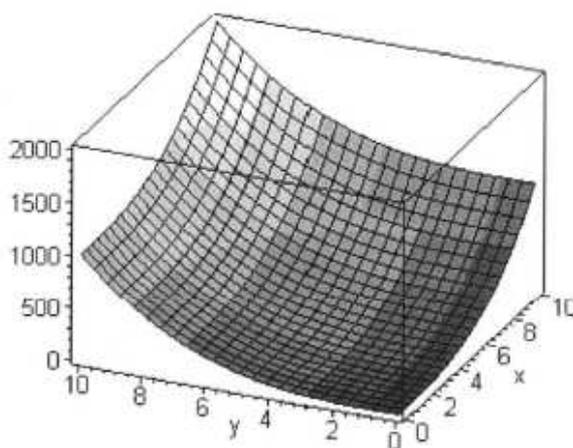


Fig. 18. Representação do fenômeno global de corrosão-erosão. [JAMBO, 2008]

Na definição do comportamento da corrosão-erosão, os regimes são definidos como: controlado pela erosão, controlado pela corrosão ou controlado pela corrosão e erosão. O tipo de regime depende das condições ambientais específicas e do tipo de material [MENG, 2007].

A **Figura 19** mostra um detalhe do casco do permutador de fundo (DEA rica/DEA pobre) da torre regeneradora (relatório 014/01, Progeral). Percebe-se a associação de erosão e corrosão por produtos de degradação da DEA. A corrosão-erosão é agravada pela presença de sólidos suspensos nas soluções de amina.



Fig. 19. Casco do permutador amina rica/amina pobre. Fonte: Arquivos internos da IE/RPBC.

A corrosão-erosão pode ser reduzida pela seleção de materiais adequados e pela concepção de um projeto que minimize o impacto e a turbulência e reduza as velocidades de fluxo de amina. A filtragem das soluções garante a remoção de sólidos e a atenuação da degradação. Segundo Kohl, o nível de sólidos em suspensão deve ser mantido abaixo de 100ppm em massa (100mg/kg) [KOHL, 1997]. A RPBC estabelece um máximo de 100ppm em massa.

A norma API 945 recomenda velocidades de amina inferiores a 1,8m/s no projeto de tubulações (incluindo para trocadores de calor). Outras recomendações incluem utilizar tubos sem costura e curvas de grande raio para reduzir a corrosão-erosão. Conexões rosqueadas devem ser evitadas.

Para refulvedores, recomenda-se utilizar múltiplas entradas e saídas para reduzir a erosão (**Figura 20** – [KOHL, 1997]). Recomendam-se também placas defletoras nas regiões próximas às entradas para reduzir danos pelo impacto. Havendo histórico de ebulição violenta, devem ser removidos tubos formando uma região vazia na formando uma região vazia na forma de um “V” ou “X” (**Figura 21** – [KOHL, 1997]). Segundo Ballard, os espaços vazios dessa configuração servem como caminhos de baixa resistência para o escape dos vapores, produzindo uma condição de ebulição amena [BALLARD, 1966]. Nos trocadores de calor de aminas rica-pobre, deve-se evitar ao máximo a entrada ou evolução de gás ácido.

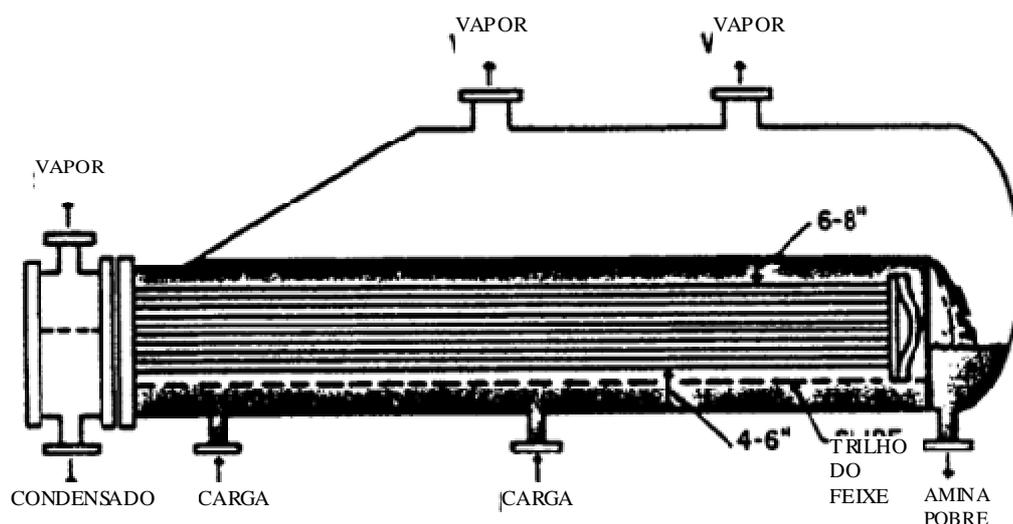


Fig. 20. Configuração recomendada para refulvedores para minimizar corrosão. Fonte:

[KOHL, 1997]

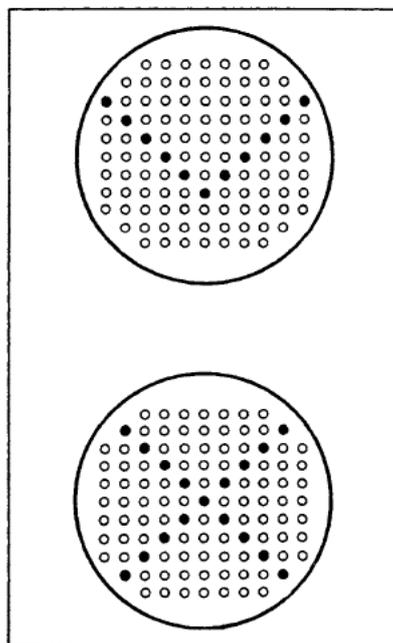


Fig. 21. Padrão de remoção dos tubos para reduzir danos em revedores com ebulição violenta. Fonte: [KOHL, 1997].

Para minimizar a turbulência e a corrosão-erosão da bomba de amina pobre, a mesma deve estar localizada após o trocador de calor de amina rica-pobre. A amina pobre quente que sai da regeneradora é sub-resfriada neste trocador e, portanto, fica menos sujeita à evolução de gás quando entra na bomba. O resfriamento da solução de amina pobre também aumenta o pH e torna a solução menos corrosiva.

Deve-se procurar manter os gases ácidos em solução, evitando-se a geração de fluxo segregado de gás. A correta localização das válvulas de controle auxilia no impedimento desse fenômeno. As válvulas de controle de nível do revedor e da regeneradora devem estar localizadas após o trocador que resfria a amina pobre. A válvula de controle de nível da absorvedora deve estar após o trocador amina pobre/rica.

Para reduzir a corrosão-erosão de válvulas após as absorvedoras, recomenda-se o uso de sedes de aço carbono e componentes internos de aço inoxidável AISI316 para quedas de pressão acima de 700kPa-1400kPa (7bar-14bar). As máximas dimensões possíveis para o corpo da válvula devem ser aplicadas, de modo a minimizar a velocidade da solução através da válvula.

2.3.2. Trincas Assistidas pelo Ambiente.

Há muito tempo reportam-se problemas de trincas em plantas de tratamento com aminas, inicialmente com MEA, posteriormente também com DEA e MDEA. Em 23 de julho de 1984, a ruptura de uma torre absorvedora de amina de GLP na refinaria da Union Oil Co. de Romeoville, EUA, provocou a morte de 17 pessoas e danos avaliados entre 191 e 275 milhões de dólares, incluindo destruição das unidades de craqueamento catalítico fluido e alquilação da refinaria. Esta tragédia deveu-se a uma trinca horizontal numa solda circunferencial da torre e levou a NACE e o API a estabelecerem comitês de estudos de problemas de trincas nestas unidades. A principal conclusão refere-se à importância de pós-tratamentos em soldas. A solda que apresentou a falha havia sido reparada, mas nenhum pós-tratamento térmico fora executado [MARS H, 2003].

Problemas com trincas assistidas pelo ambiente ocorrem em geral com aços de elevada dureza submetidos a elevadas tensões (incluindo tensões residuais). Em particular, áreas de elevada dureza adjacentes à solda têm sido problemáticas, especialmente nas regiões submetidas a reparos com alívio de tensões mal-executado.

Quatro mecanismos de trincamento assistido pelo ambiente podem ser identificados [API 945, 2008]:

- trincas por corrosão sob tensão por sulfetos (*sulfide stress-corrosion cracking - SSCC*)
- trincas induzidas por hidrogênio (TIH ou HIC) associadas a empolamento
- trincas induzidas por hidrogênio orientadas por tensão (THOT ou SOHIC)
- trincas resultantes de corrosão sob tensão em meio alcalino (*alkaline stress corrosion cracking – ASCC*)

Os três primeiros mecanismos predominam em aços carbono expostos a soluções de amina rica com H₂S, por exemplo, nas seções inferiores das torres absorvedoras. Esses mecanismos são formas de danos por hidrogênio, isto é, estão associados à entrada de hidrogênio atômico no aço.

Já ASCC é mais comum em componentes de aço carbono expostos a soluções de amina pobre. É uma forma de trincamento por corrosão anódica sob tensão.

Os quatro mecanismos serão descritos a seguir.

2.3.2.1. Corrosão sob Tensão por Sulfetos (SSCC).

A SSSC é definida como a formação de trincas em um metal sob a ação combinada de tensões de tração e corrosão na presença de água e H_2S . A SSCC é frequentemente encontrada em soldas no sistema de topo da torre regeneradora, no fundo das torres absorvedoras e no lado de amina rica do trocador amina rica/pobre. Essas regiões indicam que a SSCC é grandemente influenciada pela presença de gás ácido [KOHL, 1997].

A corrosão do aço pelo H_2S libera hidrogênio atômico na superfície. O HS^- impede a recombinação dos hidrogênios atômicos, promovendo a sua absorção pelo aço. Os átomos de hidrogênio que se difundem pela rede metálica tendem a se acumular em áreas de elevadas dureza e tensões trativas, fragilizando o aço. As trincas formadas são transgranulares em aços de menor resistência mecânica, mas se apresentam no modo misto ou intergranular em regiões de maior dureza ou em aços de maior resistência (por exemplo, martensíticos ou bainíticos).

As regiões de dureza elevada mais comuns são as zonas de metal de solda e termicamente afetada (ZTA). A dureza na solda deve ser mantida abaixo de 200HB para minimizar probabilidade de ocorrência de SSCC. As tensões elevadas de interesse em geral compreendem as tensões residuais de solda e as advindas de encaixe de junta. A NACE recomenda o uso de aços com resistência à tração inferior a 90ksi (621MPa) [KOHL, 1997]. A tensão limite para trincamento é influenciada principalmente pela concentração de hidrogênio atômico no aço, que é função da concentração de H_2S e do pH da solução. O fluxo de hidrogênio é normalmente mínimo em pH neutro e aumenta em valores de pH maiores e menores.

A SSCC pode ser minimizada limitando a dureza das soldas, aplicando pós-tratamento térmico e desidrogenação, reduzindo-se a corrosão por H_2S e a geração de hidrogênio. Na fase vapor, um limite comumente usado é uma pressão parcial de H_2S de 0,34kPa, abaixo da qual não ocorre a SSCC.

2.3.2.2. Trincas Induzidas por Hidrogênio (TIH) associadas com Empolamento.

O empolamento é definido como a formação de cavidades planares sub-superficiais, resultantes de excessiva pressão interna de hidrogênio. Essas cavidades formam-se em aço carbono quando hidrogênio atômico gerado pela corrosão superficial do aço penetra na rede e difunde-se até encontrar vazios, inclusões não-metálicas e outras descontinuidades internas, formando hidrogênio molecular. Aços com níveis elevados de impurezas, as quais se concentram paralelamente à direção de laminação, tendem a sofrer empolamento mais intenso. As TIHs raramente ocorrem em peças de formatos diferentes de placas e tubos. À medida que a pressão interna do hidrogênio molecular aumenta, elevadas tensões na circunferência dos empolamentos desenvolvem-se e podem resultar em deformações plásticas, que provocam a expansão das cavidades ou causam TIH.

O trincamento induzido por hidrogênio configura-se como trincas internas em forma de degraus que conectam os empolamentos adjacentes em diferentes planos. Nenhuma tensão externa aplicada é necessária para a formação de TIH. A força-motriz para a propagação da trinca são as tensões desenvolvidas na circunferência dos empolamentos.

Encontra-se TIH tipicamente principalmente no fundo das torres absorvedoras e no sistema de topo da regeneradora, sugerindo que a corrosão por gás ácido desempenha papel fundamental no mecanismo. A região de ocorrência depende de características específicas dos equipamentos, como por exemplo a classe de aço utilizada.

TIH e empolamento podem ser minimizados selecionando-se aços mais limpos, reduzindo-se o teor de enxofre na liga e controlando-se a morfologia das inclusões de enxofre. Tratamentos térmicos do metal de base como normalização ou têmpera e revenimento acima de 593°C do metal de base aumentam a resistência a TIH. O uso de procedimentos que reduzam a corrosão por H₂S e a geração de hidrogênio também reduzem a probabilidade de ocorrência desse mecanismo de degradação. A redução de tensões residuais pela aplicação de pós-tratamentos não tem impacto significativo na redução de empolamento e TIH.

2.3.2.3. Trincas por Hidrogênio Orientadas por Tensão (THOT ou SOHIC).

As THOTs ou SOHICs podem ser definidas como um conjunto de pequenos empolamentos unidos por trincas induzidas por hidrogênio, alinhadas na direção da espessura da peça, como resultado de elevadas tensões de tração localizadas. As THOTs são uma forma especial de TIH que ocorre no metal de base adjacente à ZTA de uma solda, onde existem elevadas tensões residuais. Pode ocorrer em outros pontos de elevadas tensões, como a ponta de trincas já existentes (como trincas de corrosão sob tensão) ou descontinuidades geométricas.

Conquanto as THOTs ocorram freqüentemente na superfície exposta ao fluido de processo ou se conecte a um defeito aberto à superfície, verificam-se trincas formadas por esse mecanismo que permanecem apenas sub-superficiais, sem conexão com a superfície. As THOTs são encontradas principalmente na seção superior da torre regeneradora e no fundo das torres absorvedoras.

Não há evidência de que o controle de dureza da solda tenha impacto na redução das THOTs. THOT foram verificadas em aços de dureza inferior a 200HB; mas o controle da dureza reduz SSCC, que pode servir como ponto de iniciação de THOT. Assim como para a TIH e o empolamento, o uso de aços mais limpos reduz a probabilidade de ocorrência de THOT. Para determinada liga, há um limite de fluxo de hidrogênio acima do qual ocorre SOHIC. A redução de tensões residuais através de procedimentos de soldagem adequados e pós-tratamentos térmicos pode reduzir, mas não eliminar, a ocorrência e severidade da THOT.

Em serviços com teores muito elevados de hidrogênio, as medidas de controle podem não ser suficientes, exigindo-se uso de clad ou *weld overlay* para permitir a operação do equipamento.

2.3.2.4. Corrosão sob Tensão em Meios Alcalinos (ASCC).

Também denominada de “trincas por aminas” quando ocorre em unidades de tratamento com alcanolaminas, a ASCC é o mecanismo de trincamento mais comum em plantas de tratamento de gás com alcanolaminas [KOHL, 1997]. Ocorre na parte superior de trocadores de calor, torres absorvedoras, tubulações e torres regeneradores, em regiões de contato com soluções de amina pobre com pH entre 9 e 11.

A ASCC é definida como trincamento de um metal devido à ação combinada de corrosão em meio alcalino contendo H_2S e CO_2 e tensões trativas (residuais ou aplicadas). As trincas são ramificadas, intergranulares e preenchidas com óxidos. Tipicamente ocorrem em aço carbono que não sofreu alívio de tensões após a soldagem; as trincas em geral se propagam paralelamente ao cordão de solda, no metal de base adjacente, mas também podem ocorrer na ZTA ou no metal de solda. ASCC ocorre em uma grande faixa de temperatura, mas a susceptibilidade cresce com a elevação da temperatura.

O modo de fratura envolve dissolução anódica local do ferro em fálhas da camada de filme protetor de produtos de corrosão. As trincas ocorrem na faixa de potencial eletroquímico de instabilidade do filme protetor. Em soluções de alcanolaminas, a instabilização do filme ocorre a baixas razões “sulfetos/carbonatos + bicarbonatos”, sendo afetada pelos contaminantes em solução [API 945, 2008]. Pequenos teores de H_2S numa atmosfera de CO_2 já são suficientes para inibir a ASCC. Kohl et al. sugerem um teor mínimo de 1% mol H_2S [KOHL, 1997].

Não há uma correlação significativa entre a susceptibilidade a ASCC e as propriedades da liga. A dureza não tem virtualmente nenhum efeito sobre a ASCC. A susceptibilidade à ASCC, contudo, aumenta com a elevação do nível de tensões trativas. Áreas deformadas a frio ou regiões de solda com elevadas tensões residuais são mais suscetíveis à ASCC. Concentradores de tensão, especialmente próximos a soldas, freqüentemente servem como pontos de nucleação de ASCC.

A ASCC pode ser controlada por tratamentos térmicos após soldagem e processos mecânicos que gerem tensões trativas. Pós-tratamento é mandatório para equipamentos que operam com aminas acima de aprox. $66^{\circ}C$ [KOHL, 1997]. O procedimento de pós-tratamento recomendado pela norma API 945 consiste em aquecimento a $593-649^{\circ}C$ e

manutenção nessa temperatura por pelo menos 1 h a cada 25mm. Pós-tratamentos abaixo de 593°C não são considerados eficazes para prevenção de trincas.

Discussão sobre risco de danos em tubulações da unidade em estudo devido a esse mecanismo de deterioração é feita na seção **4.3.2**.

2.4. Medidas de Monitoramento e Controle contra Deterioração.

Algumas recomendações para minimizar ou inibir diferentes mecanismos de corrosão foram dadas quando das descrições já feitas dos mesmos. Por exemplo:

- a corrosão é em geral mais severa em unidades que devem remover principalmente CO₂ de uma corrente gasosa, sendo menos severa em unidades que removem somente H₂S (item **2.3.1.1.2**). Portanto, o projeto e a operação mais cuidadosos devem ser executados em unidades de tratamento de correntes ricas em gás carbônico;

- a seqüência decrescente de corrosividade das alcanolaminas é: MEA – DEA – MDEA (itens **2.3.1.1** e **2.3.1.3**). Uma seleção do esquema de processo deve considerar, portanto, uma adequada escolha da alcanolamina;

- adições cáusticas podem ser usadas para minimizar a corrosão provocada por sais termicamente estáveis (item **2.3.1.2**). Entretanto, a eficácia a longo prazo é discutível;

- várias técnicas para redução da concentração de contaminantes e produtos de degradação em soluções de aminas podem ser utilizadas (item **2.3.1.3**);

- medidas de projeto e processo devem ser seguidas para reduzir a formação de espuma (item **2.3.1.3.1**);

- devem-se seguir as recomendações de projeto e processo citadas em **2.3.1.4** para minimizar a erosão; e

- recomendações (por exemplo de alívio de tensões e pós-tratamentos térmicos) para evitar ocorrência de trincas assistidas pelo ambiente, citadas em **2.3.2** a **2.3.2.4** devem ser seguidas.

Algumas recomendações gerais adicionais incluem [CURSO 2, 2005]:

- utilizar inibidores de corrosão, como aminas, formadores de filmes de elevada massa molecular e sais oxidantes;
- não operar com amina degradada;
- evitar arraste de água do FCC;
- manter o pH da solução acima de 10;
- não operar fora das condições de projeto;
- utilizar pré-lavagem dos gases a serem tratados;
- manter a saída da DEA rica do trocador de DEA rica/pobre (M2426) no máximo em 87°C-90°C;
- operar a torre regeneradora com as pressões mais baixas possíveis;
- manter a temperatura do produto de topo da regeneradora em torno de 63°C-66°C para diminuição da água de reposição [MANUAL CORROSÃO, 2007]. Isto permite que a maioria do vapor condense e retorne à solução de amina; e
- reduzir a circulação de solução na torre absorvedora em operação com cargas reduzidas.

A seguir será descrito o processo de monitoramento da taxa de corrosão e serão aprofundadas as recomendações relacionadas a projeto e operação. As informações referem-se à unidade em estudo, ou seja, à planta de DEA/UFCC da RPBC.

2.4.1. Monitoramento da Corrosão – Aspectos Gerais.

O monitoramento dos processos visando a minimização da deterioração é uma atividade sob responsabilidade da Inspeção de Equipamentos. A manutenção das medidas de controle concerne aos setores operacionais e de otimização.

A medida primordial envolve o monitoramento da taxa de corrosão na unidade. As principais motivações para o monitoramento da corrosão envolvem [DEAN, 1984]:

- a presença de agentes corrosivos no sistema e variação de suas concentrações ao longo do tempo;
- o uso de materiais passíveis de corrosão, por exemplo, aço carbono;
- a ocorrência de condições operacionais imprevisas, por exemplo, falha em válvulas, vazamentos etc.;
- a existência de fatores desconhecidos que possam provocar corrosão; e
- a necessidade de verificação de eficácia de medidas preventivas e corretivas.

Os métodos mais utilizados para monitoramento da corrosão em campo são: cupons de corrosão, sondas de resistência elétrica, sondas de resistência à polarização, sondas de permeação de hidrogênio, técnica de amperometria de resistência nula, medidas de ruído eletroquímico, técnica da impedância eletroquímica e análises físicas e químicas das correntes [DEAN, 1984].

A medição da espessura dos equipamentos e tubulações é também muito utilizada para o cálculo de taxa de corrosão. Utiliza-se comumente medição através de ultra-som. Segundo Santin, três razões podem ser citadas para o uso de ultra-som na medida de espessuras de equipamentos e tubulações [SANTIN, 2003]:

- não é necessário acesso à parede oposta para sua execução, o que permite medidas sem necessidade de interrupção do funcionamento;
- a execução da medida é simples;
- as medições são rápidas.

Diversos equipamentos podem ser utilizados para o monitoramento da corrosão-erosão. Os maiores desenvolvimentos e aplicações de equipamentos para monitoração desse processo de degradação encontram-se em dutos e tubulações *offshore*, onde partículas de areia são extremamente danosas. Podem-se citar, dentre os sistemas de monitoração disponíveis [HEDGES, 2004]:

- o detector acústico do impacto de partículas de areia nas paredes internas de tubulações;
- o detector ultra-sônico de partículas sólidas no fluido transportado;
- os medidores de espessura (ultra-sônicos) de parede;
- as sondas de resistência elétrica. Distinguem-se basicamente dois tipos de sonda:
(1) aquelas feitas com o mesmo material da tubulação, que medem o fenômeno de erosão associado à corrosão e (2) as feitas de material nobre, não sujeitas a corrosão, que medem o fenômeno de erosão apenas.

2.4.1.1. Método da Resistência à Polarização Linear (RPL).

A técnica de resistência à polarização é utilizada na unidade em estudo desde 2000 e baseia-se nas reações de um eletrodo durante pequenos intervalos de polarização. Como a densidade de corrente associada a uma pequena polarização do eletrodo (entre ± 5 e ± 20 mV) é diretamente proporcional à taxa de corrosão do mesmo, a técnica fornece uma estimativa da taxa de corrosão uniforme com base na equação de Stern-Geary.

A resistência à polarização de um material, R_p , é definida como a inclinação da curva potencial vs. densidade de corrente no ponto de potencial livre de corrosão. A equação de Stern-Geary (**Eq. 22**) relaciona a R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) com a densidade de corrente de corrosão i_{corr} :

$$R_p = \frac{B}{i_{\text{corr}}} = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (22)$$

A constante de proporcionalidade B pode ser determinada empiricamente ou calculada a partir dos coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c) (**Eq. 23**). “B” possui valores diferentes para sistemas eletroquimicamente diferentes.

$$B = \frac{b_a \cdot b_b}{2,3(b_a + b_b)} \quad (23)$$

Portanto, o princípio da técnica é que a taxa de corrosão de um corpo-de-prova inserido no ambiente corrosivo é inversamente proporcional à sua resistência à polarização. A sonda deve ser feita do mesmo material que será estudado.

O valor de R_p depende do valor da sobretensão, E_p , aplicada ao potencial de corrosão do metal. A densidade de corrente, i , é lida após esta polarização. Assim, tem-se a seguinte relação (**Eq. 24**):

$$R_p = \frac{E_p}{i} \quad (24)$$

As premissas para aplicação da técnica de RPL são as seguintes [JAMBO, 2008]:

- a corrosão é uniforme. Informações sobre corrosão localizada são obtidas;
- o processo corrosivo consiste de apenas uma reação anódica e catódica, sendo o potencial de corrosão não próximo do potencial redox das reações;
- outras reações secundárias não diretamente relacionadas ao processo corrosivo, porém com transferência de cargas envolvidas no processo, não são significativas;
- metais e ligas apresentam comportamento de Tafel para ambas as reações catódica e anódica; e
- as medições são feitas através de uma pequena polarização na qual a curva potencial vs. corrente é linear.

Essas premissas nem sempre são válidas e dependerão do meio, dos metais envolvidos e dos aparelhos utilizados. A grande restrição é que o meio corrosivo deve ser um eletrólito de baixa resistividade. A **Figura 22** mostra os limites de utilização da técnica RPL.

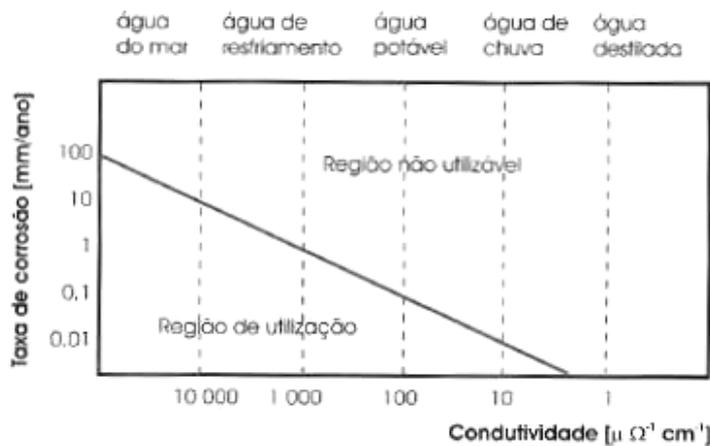


Fig. 22. Campo de aplicação da técnica RPL. [JAMBO, 2008]

As demais limitações incluem:

- em medições de plantas industriais, depósitos ou recobrimentos condutores podem diminuir o valor aparente de R_p e, dessa forma, indicar valores altos para as taxas de corrosão. Nestes casos, recomenda-se um programa de limpeza periódica;

- a taxa de corrosão ocorrida no sensor durante as primeiras horas ou dias de exposição ao meio pode não representar a verdadeira taxa de corrosão do sistema. O estabelecimento das condições de superfície típica da planta (como passivação, oxidação, depósitos etc.) pode variar de horas a semanas. Sugere-se assim o pré-condicionamento do sensor, nas condições da planta, antes do início do programa de leituras;

- a taxa de corrosão pode ser afetada pela velocidade de fluxo. Conseqüentemente, os sensores devem ser usados em locais com velocidades representativas da planta como um todo;

- as condições de variações de fluxo e formação de fases são problemáticas. Resultados espúrios podem ser obtidos nessas condições; e

- os efeitos de erosão não são adequadamente medidos, conforme explicado na **seção 4.2.2**.

Uma cuidadosa interpretação dos dados é necessária para uma correta avaliação da taxa de corrosão da unidade. A comparação com valores de massa de referência é recomendada para se estabelecer uma avaliação confiável do tempo de vida dos equipamentos. Para a comparação de testes de inibidores ou mudanças de processo, o valor absoluto da taxa de corrosão é freqüentemente menos crítico que a mudança em seus valores relativos [JAMBO, 2008].

2.4.2. Aspectos Metalúrgicos de Controle.

Procura-se utilizar o máximo de aço carbono possível nas unidades em questão, mantendo-se controles operacionais para minimizar corrosão. A substituição por aço inoxidável em áreas-chave, como tubulações de amina rica, tubos e componentes internos dos refeitores, é feita de modo a compensar os gastos de energia e produtividade exigidos pelos controles operacionais quando do uso de aço carbono. As **Tabelas 3 e 4** mostram registros de literatura para as taxas de corrosão de materiais para diversas soluções. Os valores em negrito nestas tabelas indicam taxas de corrosão demasiadamente elevadas, cujos materiais não devem ser utilizados. Dados da **Tabela 4** são relativos a medidas em campo apenas. A **Fig. 13** (apresentada no item **2.3.1.3**) também mostra resultados de corrosão de aço carbono em diversas soluções amínicas. Uma comparação desses dados pode ser feita com os resultados da sonda de polarização linear na RPBC, mostrados nas **Fig. 26a e 26b**. Cuidado deve ser tomado com os aços inoxidáveis, porque os mesmos podem apresentar tendência de severa corrosão por pites na região de regeneração da amina [LANG, 1958]. Falhas são observadas nestas ligas especialmente se houver velocidades de fluxo de produto elevadas e outras condições que provoquem erosão. Monel e outras ligas contendo cobre não devem ser utilizados devido a histórico desfavorável, especialmente com misturas de CO₂ e H₂S [DUPART, 1993] [LANG, 1958]. Deve-se evitar materiais dissimilares para minimizar a corrosão galvânica.

Tabela 3. Taxas de corrosão em unidade de tratamento com aminas.

Condições	20% MEA; 115,5°C; sem gás ácido; 21 dias	20% MEA; 115,5°C; CO ₂ saturado; 21 dias	15% DEA; 110°C; H ₂ S; 483 dias
Local	Laboratório	Laboratório	Campo (regeneradora)
Metal	Taxa de corrosão (µm/ano)		
Monel	25,4	76,2	53,34
Cu/Ni 70/30	-	-	(a)
Aço inox 304	<25,4	<25,4	<25,4 (b)
Aço inox 316	25,4	<25,4	-
Aço inox 410	-	-	<25,4(c)
Aço carbono	25,4	2616,2	(a)

- (a) Cupom de corrosão completamente destruído durante o período de teste.
(b) Corrosão por pites até uma profundidade de 0,05mm.
(c) Corrosão por pites até uma profundidade de 0,33mm.

Fonte: [DUPART, 1993]

Tabela 4. Taxas de corrosão em unidade de tratamento com aminas.

Condições	15-20% MEA com CO ₂ e H ₂ S dissolvidos, 82-93°C, 100 dias, unidade absorvedora, refinaria	15% MEA com H ₂ S e CO ₂ dissolvidos, 110°C, 270 dias, unidade absorvedora, planta de GLP	17% MEA, 2% CO ₂ , pH 10-10,5, 110-115,5°C, 293 dias, unidade regeneradora, gás combustível
Material	Taxa de corrosão (µm/ano)		
Monel	40,6	33,0	2,5
Níquel	53,3	83,8	7,6
Cu-Ni 70-30	48,3	254,0	<2,5
Aço inox 302, 304 e 316	<2,5	<2,5	-
Aço inox 410	-	-	20,3
Aço carbono	35,6	137,2	5,1
FoFo Ni Resist	94,0	5,1	-
Ferro fundido	208,3	53,3	-
Alumínio 3S	-	-	Corpo-de-prova destruído durante o teste
Inconel	-	<2,5	-

Fonte: Medidas de campo. [LANG, 1958].

2.4.3. Aspectos Operacionais de Controle – Variáveis de Controle.

A maioria dos fatores causadores de distúrbios operacionais e de agressão aos equipamentos e tubulações pode ser controlada por meio das variáveis de processo do próprio sistema de tratamento e por aplicação de medidas operacionais nos diferentes equipamentos.

Os principais parâmetros de controle da unidade de tratamento com DEA na Petrobras são elencados a seguir e foram retirados do “Curso de Tratamento de DEA – Fundamentos e Teoria” [CURSO 1, 2005].

a) Concentração da solução de amina.

Segundo a norma N-1771, três classes de soluções de dietanolamina podem ser diferenciadas:

- DEA livre: solução capaz de absorver ou extrair os gases ácidos.
- DEA fixa: DEA combinada com ácidos fortes, formando sais que não são regenerados termicamente, sendo, porém, regenerados através de um álcali forte como NaOH. Representa a solução não disponível para as reações de absorção ou extração de gases ácidos.
- DEA total: soma dos teores de DEA livre e DEA fixa.

A maioria dos sistemas de tratamento com aminas é projetada para operar na faixa de concentração de 15% a 25% em massa de DEA livre. A operação nessa faixa permite o uso de aço carbono para quase toda unidade, exceto na região mais quente do sistema de regeneração. A presença de grande quantidade de contaminantes arrastados com as correntes a serem tratadas tem exigido a substituição crescente por materiais mais nobres.

Baixas concentrações levam a menores perdas de DEA e menor taxa de corrosão nos equipamentos, porém a vazão de circulação de DEA deve ser muito elevada a fim de se remover o H₂S da corrente a ser tratada, o que poderá constituir problema caso a quantidade de H₂S na carga se torne muito elevada.

O aumento da concentração da solução permite a redução da sua circulação da solução, com redução no investimento e custos operacionais do sistema de tratamento, mas tende a elevar a taxa de corrosão. Com base nisso, foram desenvolvidos os “solventes

inibidos”, que incorporam inibidores de corrosão na sua formulação. Os inibidores mais eficientes são baseados em metais pesados como arsênio e vanádio. Tais solventes permitem a operação com teor de até 50% em massa de DEA e propiciam alcançar concentrações elevadas de gases ácidos na solução rica. Na RPBC não se utilizam tais inibidores por diversas razões: impedimentos ambientais, são eficientes apenas para corrosão generalizada e são difíceis de serem mantidos, podendo inclusive levar à corrosão mais severa se não controlados adequadamente, conforme citado em **2.3.1.3.1**.

Os esforços no sentido de reduzir a circulação de solução esbarram na limitação de que, quando se diminui a vazão da solução circulante, aumenta-se o diferencial de temperatura na torre absorvedora, já que o mesmo calor de reação será absorvido por um fluido de menor capacidade térmica. Essa maior temperatura no fundo da torre absorvedora torna desfavorável o equilíbrio nesse ponto da coluna, requerendo maiores circulações para reduzir a concentração de gases ácidos na solução rica.

Um acréscimo no teor de DEA fixa sempre tende a aumentar a corrosão no sistema, devendo essa variável ser rigorosamente restrita a um máximo.

b) Concentração de gases ácidos.

O controle do teor de H_2S é imprescindível para o controle da corrosão: o processo corrosivo é rapidamente retomado quando a variável “teor de H_2S da DEA pobre” sai da faixa de controle [CURSO 2, 2005].

Um aumento da concentração de gases ácidos na solução rica, para uma mesma quantidade de gases ácidos a ser removida, indica que houve uma redução na circulação da solução, e isso vem acompanhado de um menor consumo de energia. Do ponto de vista do custo operacional do sistema, portanto, caminhar nesse sentido é positivo. Entretanto, soluções ricas muito carregadas de gases ácidos passam a ser mais corrosivas e, assim, essa concentração precisa ser limitada.

Dentre os fatores que mais contribuem para a corrosividade numa planta de amina, os mais críticos são a concentração da amina e a relação gás ácido/amina livre (chamada de relação de “*pick-up*”). Para aminas secundárias, o valor da última relação fica tipicamente entre 0,50 e 0,80 mol/mol. Um aumento nessa relação eleva dramaticamente a corrosividade da solução. Existe um consenso de que a relação gás ácido/amina não deve exceder a 0,4-

0,5 ou ocorrerá corrosão severa. Alguns projetos vão até taxas de 0,55 na tentativa de reduzir a circulação da solução e, conseqüentemente, reduzir o consumo de vapor na regeneradora. Estes projetos críticos exigem o uso de aço inoxidável com altos teores de níquel na linha para a torre regeneradora e no topo desta torre.

A vida dos feixes do refeedor da regeneradora pode variar desde 1 a 5 anos, podendo ser mais longa. Geralmente, quando a relação de *pick-up* é mantida abaixo de $8,97\text{m}^3$ de CO_2/m^3 de MEA, a campanha do feixe é longa, ocorrendo rápido ataque para valores mais elevados.

Com temperaturas baixas no meio aquecedor (110-115°C), taxas mais elevadas de *pick-up* podem ser toleradas com pequena corrosão. Outras variáveis tais como pH da solução, produtos de degradação na solução e teor de ferro têm pequeno efeito na taxa de corrosão.

Quando a concentração de gases ácidos na solução rica cresce, o sistema se aproxima do equilíbrio no fundo da torre absorvedora, e essa concentração de equilíbrio é a máxima possível de ser alcançada. Existe uma circulação de solução mínima, que corresponde a essa concentração de equilíbrio, e não se pode operar abaixo dessa circulação. Ao operar abaixo dessa vazão de circulação, eleva-se demais a temperatura de fundo da torre absorvedora e a qualidade do produto tratado sairá de especificação. Diz-se então que o sistema está limitado pelo equilíbrio no fundo da torre absorvedora. Nos sistemas associados a unidades de FCC, coqueamento retardado e HDT, existe uma quantidade de gases ácidos suficiente para levar a concentração de equilíbrio bem acima do valor de 0,4-0,5 mol de gases ácidos/mol DEA, e tais sistemas não ficam limitados pelo equilíbrio no fundo da torre. Assim, essas unidades são projetadas para alcançar o limite definido pelo parâmetro de corrosão.

c) Carga térmica cedida ao sistema de regeneração.

É o principal parâmetro para ajuste do teor residual de gases ácidos na solução pobre. A fonte de calor é geralmente vapor de baixa pressão dessuperaquecido (134-140°C), sendo esse calor transferido através de refervedores no fundo da torre regeneradora. A qualidade do gás tratado é controlada pela vazão de vapor de retificação na regeneradora, e não pela circulação de DEA para a absorvedora. A vazão de vapor para o refervedor deve ser controlada, pois vazões baixas regeneram a solução de forma deficiente e podem comprometer a qualidade dos produtos tratados. Se concentrações elevadas de gases ácidos chegarem ao refervedor e este passar a remover componentes ácidos da solução de DEA, haverá tendência de aumento da taxa de corrosão nesse equipamento. Um excesso de vapor d'água em relação à quantidade ótima, além de aumentar o custo operacional, promove uma redução acentuada do teor de H₂S na solução pobre, e isso torna tal solução especialmente corrosiva. Esse fato pode ser explicado pela impossibilidade de formação de uma camada protetora de sulfeto de ferro, que ocorre quando os teores residuais de H₂S se apresentam dentro de faixas usuais.

A melhor forma de monitorar o sistema é através de variáveis que de alguma forma se relacionam com o grau de regeneração da solução. A temperatura de topo da torre regeneradora e a vazão de refluxo para a coluna são variáveis sensíveis a mudanças na quantidade de energia cedida ao sistema de regeneração. Como indicação prática, pode-se recomendar valores na faixa de 100kg-110kg de vapor/m³ de solução circulante para tratamento DEA associado a unidades de FCC.

d) Temperatura de fundo da torre regeneradora.

A temperatura de fundo da torre regeneradora está diretamente ligada à pressão da coluna, que depende do escoamento da corrente de gás ácido para a Unidade de Recuperação de Enxofre (URE). Quanto menor a pressão de operação na entrada da URE e a queda de pressão na linha de transferência entre o tratamento DEA e a URE, menor poderá ser a pressão de operação da torre regeneradora e menor será a temperatura de fundo dessa coluna.

Minimizar a temperatura de fundo da torre regeneradora é uma prática que deve ser sempre perseguida, uma vez que temperaturas baixas tendem a reduzir a degradação

térmica da DEA e as taxas de corrosão nessa região da torre. A pressão controlada no vaso de topo da torre regeneradora deve ser a menor possível compatível com o escoamento do gás ácido até a URE. Para isso, deve-se observar a abertura da válvula controladora de pressão do vaso de topo e mantê-la a maior possível, mas que ainda propicie o controle do sistema de regeneração. Esse procedimento é alcançado implementando-se controle de abertura da válvula. Tal prática permite operar o sistema de fundo sempre com a menor temperatura possível, com ganhos importantes para uma operação mais estável e menos custosa.

Temperaturas superiores a 124°C-128°C passam a ter um efeito bastante significativo nas taxas de corrosão e de degradação térmica da DEA. Portanto, deve-se evitar que o sistema opere por longos períodos nessa faixa de temperatura ou acima dela.

Extrema corrosão pode ocorrer se uma pequena quantidade de amina não estiver presente no condensado de topo usado para refluxo da regeneradora. Normalmente, CO₂, H₂S e água, uma mistura altamente corrosiva, estão presentes no sistema de topo. Aproximadamente 0,5% de amina no condensado é usado para prevenir a corrosão.

e) Temperatura do vapor d'água de aquecimento para o refeedor.

Deve-se evitar nível de condensado nos tubos e controlar a temperatura de entrada do vapor para não aquecer os tubos em demasia.

Quando o vapor d'água chega ao refeedor com temperatura elevada, criam-se pontos quentes na parede dos tubos do permutador, desencadeando o processo de degradação, acompanhado de uma perda de eficiência térmica do equipamento. O processo corrosivo na região de entrada do vapor d'água se intensifica, podendo comprometer o equipamento em um tempo mais curto do que a campanha programada. Segundo o Manual de Monitoração da Corrosão do Refino [MANUAL CORROSÃO, 2007], a máxima temperatura admissível para o refeedor recomendada para a regeneração da solução é de 128°C. Deve-se usar vapor saturado de baixa pressão (134-140°C).

Uma maneira de controlar a temperatura de entrada no refeedor é instalar um sistema de dessuperaquecimento do vapor d'água que vai para o refeedor, vindo do superaquecedor, baixando a sua temperatura. No dessuperaquecedor faz-se injeção direta de

água líquida ou vapor saturado para controlar a temperatura de saída do vapor superaquecido.

Como os efeitos negativos de operar o refeedor com temperaturas elevadas são muito significativos, é importante operar o sistema de dessuperaquecimento de forma continuada e sempre em controle, para manter campanhas prolongadas do permutador. A temperatura de saída do dessuperaquecedor é controlada pela vazão de água ou vapor injetado. A válvula controladora de temperatura deve estar na entrada de vapor e não na saída de condensado, de modo a evitar excesso de condensado nos tubos.

Quando condensado inunda parcialmente os tubos do refeedor, a carga térmica concentra-se na parte superior do feixe, o que pode causar falha destes tubos. O feixe deve sempre estar coberto com 150 a 200mm (6 a 8 polegadas) de líquido, para evitar superaquecimento em locais onde os tubos venham a ficar secos. Corrosão severa ocorrerá se o nível de líquido baixar e deixar expostos alguns tubos.

Para assegurar uma boa circulação da solução de amina ao redor do feixe de tubos do refeedor e para reduzir o acúmulo de depósitos, o mesmo não deve apoiar-se diretamente no fundo do casco.

f) Temperatura de solução pobre para tratamento.

A temperatura de operação da DEA pobre é controlada na UFCC/RPBC através dos resfriadores de DEA pobre. Uma diminuição na temperatura da solução pobre que vai para o sistema de tratamento favorece o equilíbrio no sentido da remoção dos gases ácidos, melhorando a qualidade do produto tratado, embora, na prática, quase não haja efeito significativo na absorção de H_2S na faixa de 32-49°C. No tratamento de correntes gasosas, entretanto, deve-se manter a temperatura da solução pobre que chega à torre sempre superior à do ponto de orvalho do gás tratado. Isso porque a condensação de componentes pesados que estão presentes no gás propicia a formação de espuma na torre, causando arrastes de solução de DEA com a corrente gasosa que deixa a coluna. Como a solução de DEA apresenta-se com sólidos em suspensão, essa formação de espuma se torna estável, e o problema de arraste se prolonga por muito tempo. Desta forma, a manutenção da

temperatura adequada da solução de DEA pobre é um fator importante para uma operação isenta de arrastes.

Para sistema de tratamento com DEA/UFCC, usa-se como regra prática controlar a temperatura da solução de DEA pobre para a torre de tratamento de 3°C a 5°C acima da temperatura de entrada do gás na coluna. Essa prática confere uma folga suficiente para evitar a formação de espuma no interior da torre.

O fluxo descendente de DEA pobre nas torres absorvedoras torna-se cada vez mais rico no seu conteúdo de H₂S, e por isso sua temperatura aumenta devido à liberação do calor de absorção (reação exotérmica). A diferença de temperatura entre a DEA pobre e a DEA rica não é muito alta: espera-se um incremento da ordem de 8°C. A diferença de temperaturas aumentará com o aumento da concentração de H₂S e variará inversamente com a taxa de circulação de DEA. A temperatura da carga de hidrocarbonetos também influencia na operação das absorvedoras.

g) Sólidos suspensos.

As principais impurezas sólidas presentes no sistema são sulfeto de ferro, óxido de ferro e silicatos. Carbonatos de cálcio e magnésio são também freqüentemente encontrados [BALLARD, 1966]. Sulfeto de ferro finamente dividido pode entrar na absorvedora com a corrente gasosa ou pode constituir produto de corrosão do sistema ou de degradação da amina. Com o passar do tempo, as partículas sólidas crescem e acabam por precipitar, formando uma massa abrasiva que causa erosão nos equipamentos e tubulações e provoca formação de espuma.

Como afirmado em seções anteriores, os sólidos suspensos têm uma influência muito grande sobre o processo corrosivo, pois com as velocidades altas existentes, principalmente nas linhas de saída dos revedores, estes aceleram a deterioração devido à associação da corrosão com a erosão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS.

Serão descritos a seguir os métodos de controle contra deterioração utilizados na unidade de tratamento com DEA da UFCC/RPBC, isto é, os controles operacionais e a utilização de materiais apropriados, bem como as técnicas de monitoramento de taxa de corrosão.

3.1. Materiais Empregados na Unidade de Tratamento – Aspectos Metalúrgicos.

Os cascos das torres absorvedoras são fabricados de aço carbono, A515 Gr. 70 e A516 Gr. 60. A torre regeneradora é, na parte superior, de aço carbono (A285 Gr. C), e na parte inferior, de aço inoxidável (A240 Gr. 304). A estratégia na torre regeneradora concorda com o exposto na **seção 2.4.2** de substituir aço carbono por aço inoxidável em regiões de elevadas temperaturas ou concentrações elevadas de ácido, onde controle operacionais são muito difíceis de serem executados para reduzir corrosão.

Os refulvedores da torre regeneradora e um permutador DEA rica/DEA pobre têm casco de aço inoxidável ASTM A240 Gr. 304L. Nos permutadores, a DEA rica flui pelo casco e a DEA pobre, pelo feixe de tubos. O outro permutador tem casco de A516 Gr. 60. Os feixes tubulares dos refulvedores são de aço inoxidável austenítico de baixo carbono SANDVIK 2RK65 (ASTM 904L, EM 1.4539). Os feixes tubulares dos permutadores são de A213 TP304. A liga SANDVIK 2RK65 é um aço inoxidável austenítico de baixo carbono. Os elevados teores de níquel da liga 2RK65 reduzem a tendência à corrosão sob tensão em soluções contendo íons cloreto acima de 60-70°C, apresentando vantagem em comparação com as ligas 304 e 316. Os elevados teores de cromo e molibdênio reduzem a corrosão por pite e por fresta.

Há tubulações de aço inoxidável e aço carbono; como será mostrado na **seção 4.3.1**. Em geral para amina rica usa-se aço inoxidável, e para tubulações de amina pobre, usa-se aço carbono. Os aços inoxidáveis utilizados são: A358 TP316 e A312 TP316. A liga de aço carbono utilizada é API 5L Gr.B.

As composições das ligas citadas estão mostradas na **Tabela 5**.

Tabela 5. Composição química das ligas utilizadas em equipamentos e tubulações da unidade.

MATERIAL/ COMPOSIÇÃO QUÍMICA	%C	%Mn	%P (Máx)	%S (Máx)	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%N	%Cu	OUTROS
A515 Gr. 70	0,31 - 0,35	máx. 0,98	0,035	0,035	0,15 - 0,45	-	-	-	-	-	-
A516 Gr. 60	0,21 - 0,27	0,85 - 1,30	0,035	0,035	0,15 - 0,45	-	-	-	-	-	-
A285 Gr. C	máx. 0,28	máx. 0,98	0,035	0,035	-	-	-	-	-	-	-
API 5L Gr. B	máx. 0,28	1,20	0,030	0,030	-	-	-	-	-	-	Ti+V+Nb ≤ 0,15%
A240 Gr. 304	máx. 0,07	2,00	0,045	0,030	0,70	17,5 - 19,5	8,0 - 10,5	-	0,10	-	-
A240 Gr. 304L	máx. 0,03	2,00	0,045	0,030	0,75	17,5 - 19,5	8,0 - 12,0	-	0,10	-	-
A213 TP304	máx. 0,08	2,00	0,045	0,030	1,00	18,0 - 20,0	8,0 - 11,0	-	-	-	-
A358 TP316 (=A240 Gr.316)	máx. 0,08	2,00	0,045	0,030	0,75	16,0 - 18,0	10,0 - 14,0	2,00 - 3,00	0,10	-	-
A312 TP316	máx. 0,08	2,00	0,045	0,030	1,00	16,0 - 18,0	11,0 - 14,0	2,00 - 3,00	-	-	-
SANDVIK 2RK65	máx. 0,020	1,8	0,020	0,015	0,45	19,5	25	4,5	-	1,5	-

3.2. Análise das Variáveis Operacionais.

Os controles operacionais relacionados às variáveis citadas em 2.4.3 e que são acompanhados minuciosamente pela Inspeção de Equipamentos são resumidos na **Tabela 6**. A maioria dos dados coletados refere-se ao período entre junho de 2008 e fevereiro de 2009. Foram analisados os valores de teor de sólidos suspensos obtidos em um período mais longo: entre junho de 2001 e fevereiro de 2009.

Tabela 6. Variáveis Operacionais de Controle da DEA/UFCC - RPBC.

Variável	Faixa de controle	Periodicidade de verificação	Local de verificação
Temperatura de fundo da N-2409	114-122°C	Diária	Painel de controle
Teor de H ₂ S na DEA pobre	800-1200ppm massa	Diária	Amostra retirada em campo e analisada em laboratório
pH da solução	9,4-10,5	Se manal	
Teor de DEA livre	17-25%	Se manal	
Teor de DEA fixa	<10%	Se manal	
Conc. de sólidos suspensos	<100ppm massa	Se manal	

Dentre as três temperaturas citadas na **seção 2.4.3**, a de fundo da torre regeneradora (i), do vapor de aquecimento para o refeedor (ii) e da amina pobre para absorção (iii), somente a primeira tem uma faixa de aceitação estabelecida e é monitorada periodicamente pela Inspeção. As outras duas não têm especificação. As temperaturas são medidas em tempo real com uso de termopares instalados nas posições relacionadas.

As demais variáveis são medidas em amostras analisadas em laboratório. As correntes são analisadas química e fisicamente pelos laboratórios da refinaria de acordo com os padrões da RPBC PE 5AB-01485E (Manual de Análises de Águas) e PE 5AB-00359H (Rotina de Análises da UFCC). Para a DEA pobre são analisados: viscosidade, pH, teores de DEA livre, fixa e total, teor de sólidos suspensos, concentração de ferro total, teor de sulfetos e densidade a 20°C. Para a DEA rica, analisa-se somente o teor de sulfetos.

A composição dos gases ácidos é averiguada através das variáveis “teor de H₂S na DEA pobre” e “pH”. A concentração da solução de amina é verificada através dos teores de DEA livre e fixa.

Na RPBC se monitoram diariamente a percentagem de H₂S na DEA pobre e semanalmente o pH da solução. O pH é medido com pHmetro seguindo-se o procedimento PE 5AB-01485E. O teor de H₂S é medido conforme a norma Petrobras N-1483 e o procedimento Petrobras PE 5AB-01485E: um volume conhecido da amostra é admitido em uma bureta de Tutwiler, deslocando uma solução de amido. O volume da solução de amido

retido na bureta é titulado com uma solução padronizada de iodo, até que a solução de amido apresente uma cor azul fraca e permanente. A passagem de incolor para azul indica o ponto final da titulação e corresponde à concentração de H_2S . O teor de H_2S é calculado através do volume e da normalidade da solução de iodo.

Na refinaria estudada, monitoram-se semanalmente a percentagem de DEA livre e de DEA fixa. O método de análise segue as normas N-1771 e PE 5AB-01485E. A solução de DEA, após a remoção dos sólidos em suspensão, deve sofrer titulação potenciométrica com ácido clorídrico e hidróxido de sódio até os valores de pH correspondentes para DEA livre e total. O teor de DEA fixa é igual ao de DEA total subtraindo-se a percentagem de DEA livre.

Medidas semanais do teor de sólidos suspensos são executadas seguindo o método de ensaio PE 5AB-01485E. Amostras conhecidas da solução são filtradas sob vácuo utilizando membrana de microfibras de vidro no esquema mostrado na **Figura 23**. O teor de sólidos totais é medido pesando-se a membrana após secagem e em estufa a $110^{\circ}C$ por 1h.



Fig. 23. Esquema de filtração por vácuo usando membrana para medição de sólidos suspensos.

3.3. Monitoramento da Corrosão.

Das técnicas de monitoramento de taxa de corrosão citadas na **seção 2.4.1**, foram utilizadas no presente trabalho:

a) medidas de espessura por ultra-som: método descrito na **seção 3.3.1** e aplicado conforme mostrado na **seção 4.3** (em tubulações).

b) sonda de resistência à polarização linear (RPL): resultados de taxa de corrosão instantânea são mostrados nas **seções 3.3.2** e **4.1**. Na RPBC, os dados medidos com sonda de RPL são utilizados somente para verificação de **tendência de corrosão**. As medidas não são utilizadas quantitativamente, por exemplo, para cálculos de vida residual.

Há histórico de uso de sondas de resistência elétrica (**seção 4.1**), mas atualmente não está instalado na unidade em estudo nenhum cupom de corrosão.

Os principais pontos possíveis de monitoração de corrosão e parâmetros operacionais da unidade de DEA são: fundo da torre absorvedora, fundo da torre regeneradora, entrada de vapor para o refulvedor, saída de DEA do refulvedor, entrada do trocador DEA rica/pobre do lado da DEA pobre e da DEA rica e saída do resfriador de topo da regeneradora.

3.3.1. Medidas de Espessura por Ultra-som

O equipamento de ultra-som utilizado para as medidas de espessura é o do fabricante Krautkramer Branson, modelo DME-DL. Utilizou-se um cabeçote duplo-cristal da GE DA401 de 5MHz e incidência normal. A **Figura 24** mostra aspecto do equipamento. O equipamento possui a correção do “caminho em V”, que elimina erros de medição devidos a não-linearidade de medição ao se medir espessuras muito diferentes da espessura do bloco de calibração.

O procedimento de medida segue a norma Petrobras N-1594. As superfícies medidas devem estar limpas e livres de tintas, carepas, óxidos e quaisquer outras impurezas que possam interferir no acoplamento do cabeçote e na precisão das medidas. A preparação da superfície é realizada por escovamento, lixamento ou esmerilhamento, dependendo das impurezas a serem removidas. Como acoplante, utiliza-se graxa resistente à temperatura de medição.



Fig. 24. Modelo DME-DL da Krautkramer Branson.

3.3.2. Aplicação da Técnica de Resistência à Polarização Linear.

Devido às variações operacionais características da unidade de DEA da UFCC da RPBC, a técnica de RPL é especialmente adequada à monitoração da corrosão, em virtude de sua elevada sensibilidade e grande velocidade de resposta diante de alterações nas condições do meio. Na RPBC, a sonda corrosimétrica de resistência à polarização linear, retrátil e com dois eletrodos, da Rohrback Cosasco Systems, modelo 8012, foi instalada em uma região de condições críticas, o fundo da torre regeneradora (alto teor de H_2S , $135^{\circ}C$, $3,16kgf/cm^2$) em 2000. O local específico está identificado nas **Figuras 25a e 25b** a seguir. Como a região inferior dessa torre é de aço inoxidável A240 Gr. 304, o material da ponteira da sonda é a mesma liga. Uma fonte de potência eletrônica polariza o corpo-de-prova em 10mV acima e abaixo do potencial de corrosão e a corrente resultante é identificada como uma medida da taxa de corrosão instantânea.

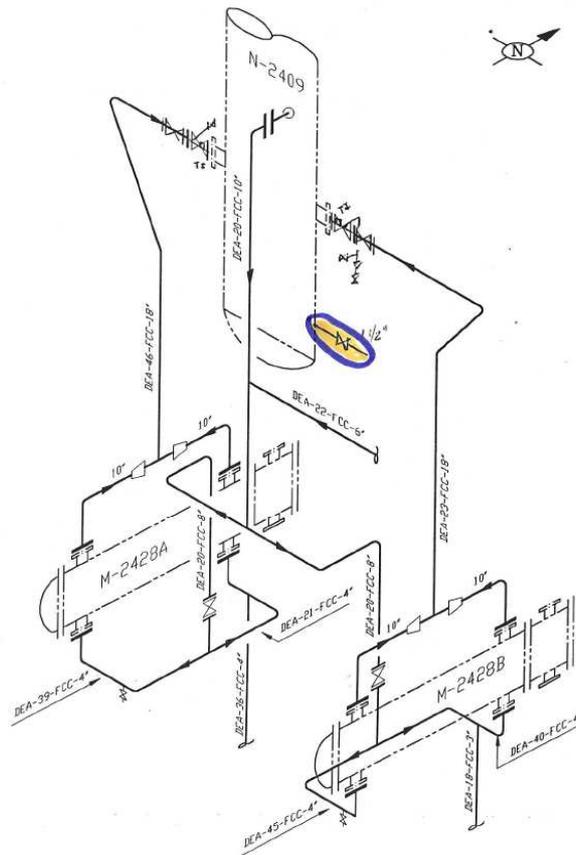
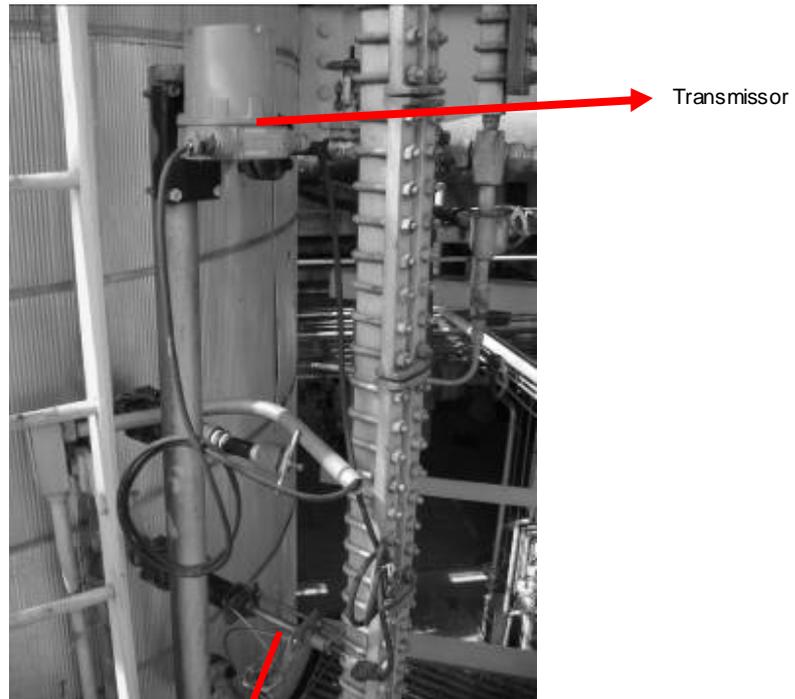


Fig. 25a. Região de instalação da sonda corrosimétrica.



Fonte: < <http://www.cosasco.com/8012/8022-corrater-retractable-electrode-probe-p-52-l-en.html> >

Fig. 25b. Sonda mod. Cosasco 8012 instalada no fundo da torre regeneradora.

3.4. Análise da Deterioração de Tubulações da Unidade.

Através do histórico de medidas de espessura e manutenções foram identificadas as tubulações do sistema de DEA da UFCC/RPBC mais gravemente afetadas pelos diferentes mecanismos de corrosão, ou que apresentaram maior tendência de sê-lo. Essa análise foi efetuada em **quatro** etapas.

(A) Análise dos desenhos da unidade e listagem das tubulações mais importantes para o trabalho, ou seja, que transportam predominantemente DEA e operam com grande frequência. Utilizou-se uma classificação em três categorias, de acordo com os mecanismos de corrosão elencados na seção **2.3.1**.

I) Corrosão por gás ácido: sistema de fundo das torres absorvedoras.

a) Torres absorvedoras de gás combustível:

- linha de saída de DEA rica

- linhas de entrada de DEA pobre

- linha de saída de óleo tratado

b) Torre absorvedora de GLP:

- linhas de saída de DEA rica

II) Corrosão por DEA degradada: sistema de fundo da regeneradora.

a) Torre regeneradora:

- linhas de saída de DEA pobre

b) Refervedores

- linhas quentes de injeção na torre

- linhas frias de retirada da torre

c) Permutadores DEA rica/pobre:

- linhas quentes de DEA pobre

- linhas frias de DEA rica

III) Corrosão por gases ácidos com HSS, amônia e contaminantes e Ataque por Hidrogênio: topo da regeneradora, condensador e acumulador.

a) Torre regeneradora: linhas de saída e de entrada de DEA rica

b) Condensador de topo: linha após condensador, antes do vaso de refluxo

c) Vaso de refluxo: linha de saída de DEA rica

(B) Restrição à análise inicial dos dados das tubulações da região II, ou seja, fundo da regeneradora. Esta região, segundo histórico de inspeção, apresenta as condições mais críticas, tendo sofrido manutenções mais frequentes. Além disso, tem muitos dados de corrosão atuais devidos à sonda corrossimétrica instalada no fundo da torre regeneradora em 2000.

(C) Para coleta dos dados necessários, foi feita consulta a ACET (*Asset Condition Evaluation Tool* – sistema gerenciador de inspeção – programação, cadastro e relatórios), relatórios de inspeção baseada em risco (RBI - *Risk Based Inspection*) de 2004 da unidade, isométricos e registros de medidas de espessura realizadas diretamente em diferentes pontos das tubulações.

Os isométricos são desenhos das tubulações feitos em perspectiva isométrica, ou seja, com os sistemas de tubulação representados em três eixos coordenados que fazem 120° entre si. Faz-se geralmente um desenho para cada tubulação individual ou para duas ou três tubulações próximas que sejam interligadas. No caso de uma tubulação muito longa, pode ser necessário subdividir a tubulação por vários isométricos sucessivos [TELLES, 2008]. Nos desenhos isométricos, os trechos verticais de tubulação são representados por traços verticais, e os trechos horizontais, nas direções ortogonais de projeto, são representados por traços inclinados com ângulo de 30° sobre a horizontal, para a direita ou para a esquerda. Todas as tubulações, qualquer que seja o diâmetro, são representadas por um traço único na posição da sua linha de centro. Para todas deve ser sempre indicada a sua identificação completa. No detalhamento dos isométricos não é usual que existam trechos de tubo reto com comprimento inferior a 150mm ou inferior ao próprio diâmetro do tubo.

Nos desenhos isométricos figuram todas as peças componentes das tubulações, isto é, todos os trechos de tubos e todas as válvulas e acessórios de tubulação (flanges, tês, joelhos, reduções, colares, luvas, uniões etc.), bem como filtros, purgadores e outros equipamentos que fazem parte da tubulação. É mostrada também a localização de todas as emendas (soldadas, rosqueadas etc.) dos tubos e dos acessórios de tubulação.

(D) Identificação dos pontos críticos e pontos de medidas recomendadas, conforme descrito na **seção 4.3.1** (Identificação das Tubulações Críticas).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Serão apresentados os dados coletados de taxa de corrosão e degradação das regiões analisadas da unidade, de acordo com os métodos e procedimentos descritos na **seção 3**.

4.1. Monitoramento da Corrosão.

As **Figuras 26a e b** mostram taxas de corrosão instantâneas obtidas com a sonda de polarização linear instalada no fundo da torre regeneradora em 2000. O sinal é enviado por transmissão on-line a cada 30 minutos. O valor máximo de controle é 0,25mm/ano. Segundo a norma Petrobras N-2364, taxas acima 0,125mm/ano correspondem a corrosão média severa. Segundo a recomendação NACE RP0775-2005, uma taxa de corrosão média acima de 0,25mm/ano corresponde a corrosão severa.

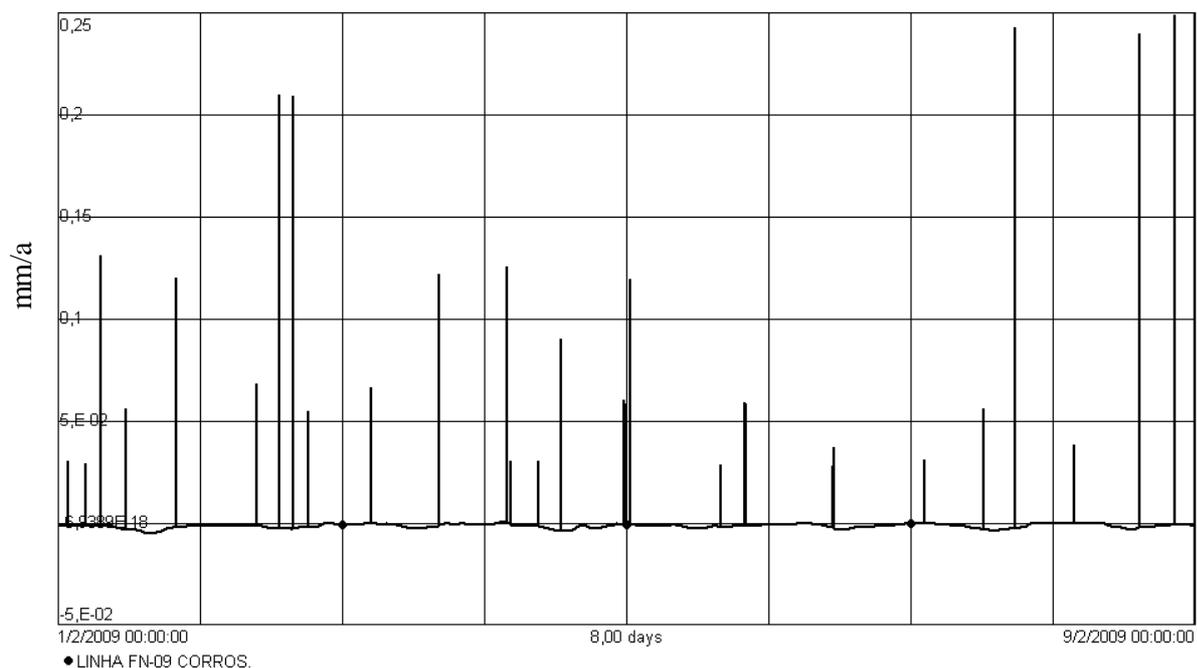


Fig. 26a. Indicação da sonda de fundo da torre regeneradora, entre 01 e 09 de fevereiro de 2009.

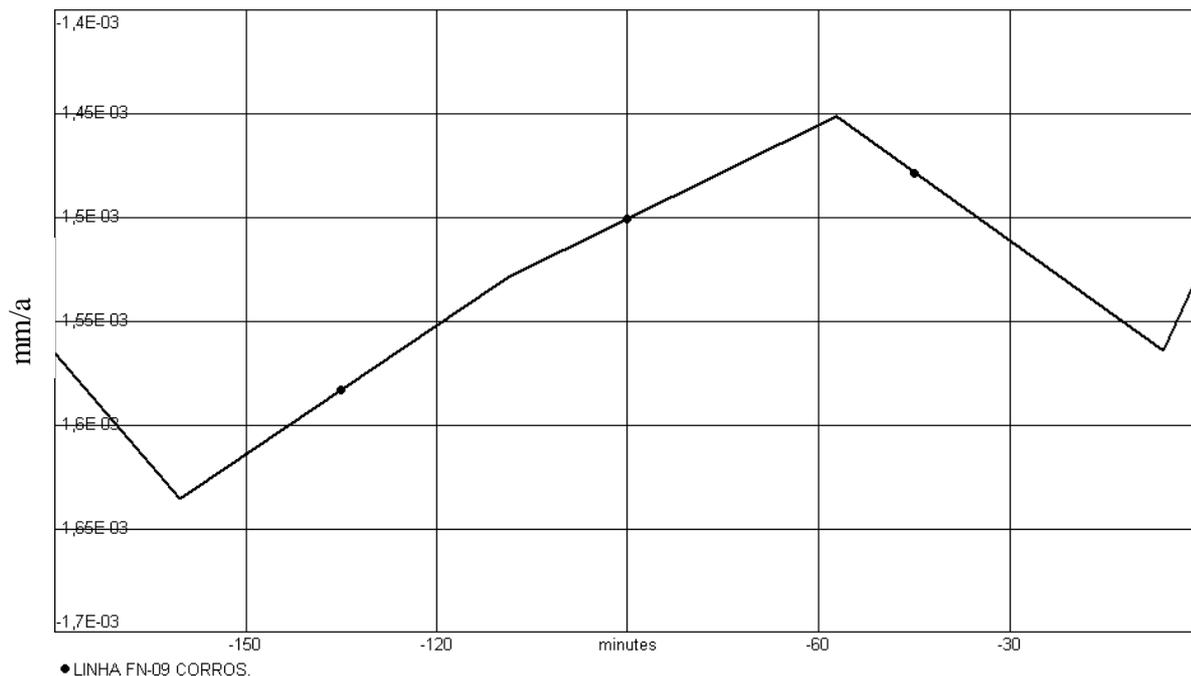


Fig. 26b. Indicação da sonda de fundo da torre regeneradora para 10 de fevereiro de 2009 entre 20h e 23h.

Segundo verificado nas figuras anteriores, a taxa de corrosão mantém-se em média muito próxima de zero. Registram-se periodicamente na **Fig. 26a** picos espúrios de valores acima de 0,2mm/a, bem como, na **Fig. 26b**, valores muito pequenos e negativos, relacionados a interferências eletrônicas. Nas **Tabelas 3 e 4** (seção 2.4.2) estão indicadas taxas de corrosão de aço inoxidável em DEA inferiores a 0,025mm/a (corrosão baixa segundo N2364). Portanto, os resultados medidos com a sonda em questão são coerentes com os valores de literatura.

Algumas taxas médias verificadas em períodos progressos com cupons de corrosão e sonda de aço carbono são citadas abaixo. As ações corretivas executadas estão juntamente descritas. Mais detalhes destas ações são dados na **seção 2.4.3**.

- Agosto a Novembro de 1996: 1,00-1,21 mm/a – sem registro de ações.
- Dezembro de 1999: 1,8mm/a – limpeza semanal dos filtros para remoção de sólidos em suspensão, diálise a cada 6h para redução do teor de DEA fixa e eliminação de hidrocarbonetos arrastados, ajuste dos teores de DEA livre e DEA fixa através da renovação gradual do inventário.

- Março de 2000 a Abril de 2001: 0,84mm/a – limpeza periódica do vaso de filtros, substituição do inventário de DEA e execução de diálises periódicas.

Comparando-se com os valores atuais com a sonda de aço inoxidável, verifica-se uma redução considerável da taxa de corrosão.

Conforme explicado na **seção 3.1**, a região mais crítica da unidade, a região de fundo da torre regeneradora, é feita de ligas de aço inoxidável, exceto o casco de um trocador DEA rica/DEA pobre, que é de aço carbono. Pode-se inferir que as taxas de corrosão nas regiões de aço inoxidável são muito baixas, e que eventualmente a corrosão no casco deste trocador é mais acelerada.

4.1.1. Efeitos da Erosão.

Segundo Jambo e Fófano, a técnica RPL somente determina a perda de massa oriunda de processo corrosivo e não de processo mecânico. No caso de corrosão-erosão, somente a componente “corrosão” é medida, embora, nesses casos, o uso da técnica RPL isoladamente tenda a subestimar o processo corrosivo [JAMBO, 2008].

O efeito da erosão sobre a corrosão pode ser claramente verificado nos resultados de taxas de corrosão correspondentes aos períodos 24/09/2000 a 24/10/2000 e 25/10/2000 a 25/11/2000, disponíveis nos arquivos da Inspeção de Equipamentos da RPBC. Nestes períodos, estiveram instaladas sondas de resistência à polarização linear no fundo da torre regeneradora e de resistência elétrica na linha de retorno de um refeedor.

As taxas no fundo da torre regeneradora permaneceram baixas (0,05-0,06mm/a), apesar dos valores de sólidos em suspensão no sistema ficarem com valor médio de 251,3ppm em massa, acima do recomendado (100ppm). Já a sonda instalada na linha de retorno do refeedor indicou taxas de corrosão elevadas, que chegaram a 1,25mm/a, com média de 0,91mm/a nos meses referenciados. Esta sonda teve o seu ciclo de vida fechado em 22/11/2000.

Os tubos do refeedor têm uma velocidade de fluxo de fluido considerável em alguns pontos. Considerando uma vazão de 1500m³/d de DEA, velocidades máximas de fluxo da ordem de 4,4m/s são estimadas nos tubos de menor diâmetro. Conforme citado na

seção 2.3.1.4, recomendam-se velocidades máximas de 1,8m/s [API 945, 2008]. A erosão resultante poderia estar atuando na remoção do filme protetor de sulfeto de ferro.

Este caso exemplifica a importância da erosão na intensificação da degradação. Posicionando-se as sondas de monitoramento da corrosão em locais em que o mecanismo de corrosão-erosão é minimizado, podem-se gerar valores de taxa de degradação inferiores aos que o equipamento está sendo realmente submetido.

Como informado na **seção 3.3.2**, atualmente a sonda de resistência à polarização linear está localizada no fundo da torre regeneradora, ou seja, pode estar sendo desconsiderado o efeito da corrosão-erosão, especialmente se atentarmos para o descontrole do teor de sólidos suspensos a partir de 2006 (ver **seção 2.4.3g**).

Seria recomendável desenvolver procedimento ou serem adquiridos equipamentos apropriados para medida da taxa de corrosão com a consideração da erosão, preferencialmente em frequências mais próximas do tempo real. Por exemplo, medidas de corrosão em sondas próximas de curvas e mudanças de diâmetro de seção têm maior contribuição da erosão.

4.2. Análise das Variáveis Operacionais.

Os resultados dos controles operacionais descritos na seção 2.4.3 são mostrados e discutidos a seguir.

4.2.1. Resultados das Análises.

a) Temperatura de fundo da torre regeneradora.

A faixa de especificação estabelecida internamente é de 114-122°C. O perfil de temperaturas do fundo da torre regeneradora da DEA/UFCC é mostrado nas Figuras 27a (01/06/2008 a 30/01/2009) e 27b (em 30/01/2009). Percebe-se que as temperaturas situam-se em geral acima de 118°C, em torno de 120°C -123°C, ou seja, próximo do teto ou levemente acima da faixa de especificação.

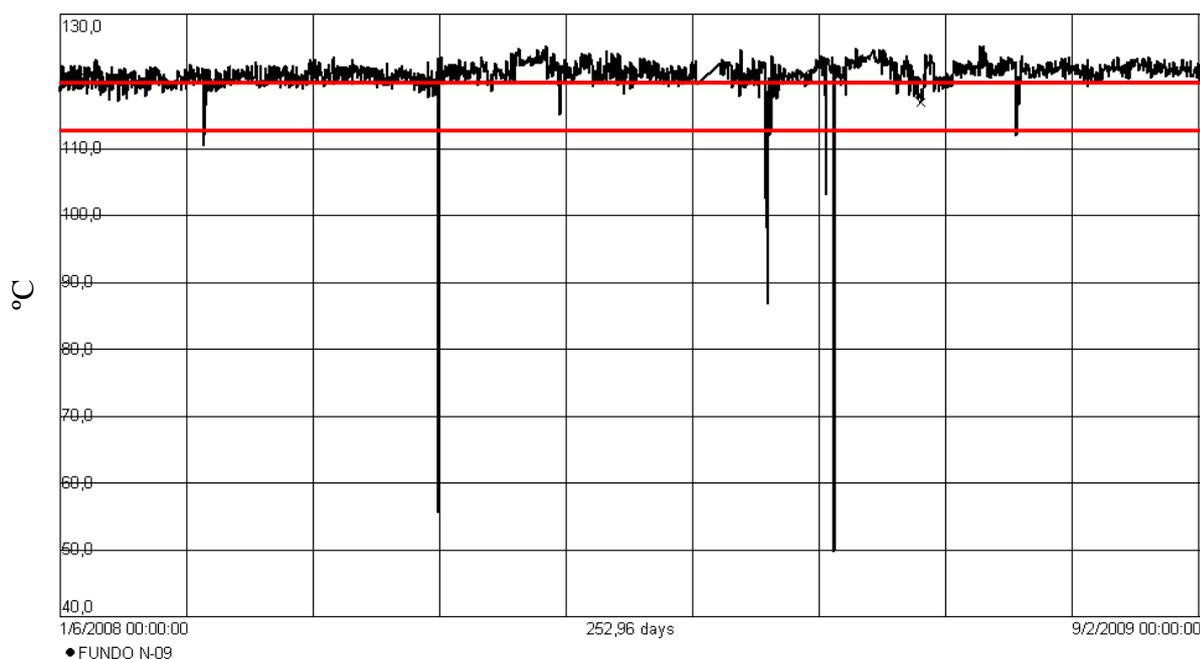


Fig. 27a. Histórico de cerca de 8 meses de temperatura de fundo da regeneradora.

Ideal: 114-122°C.

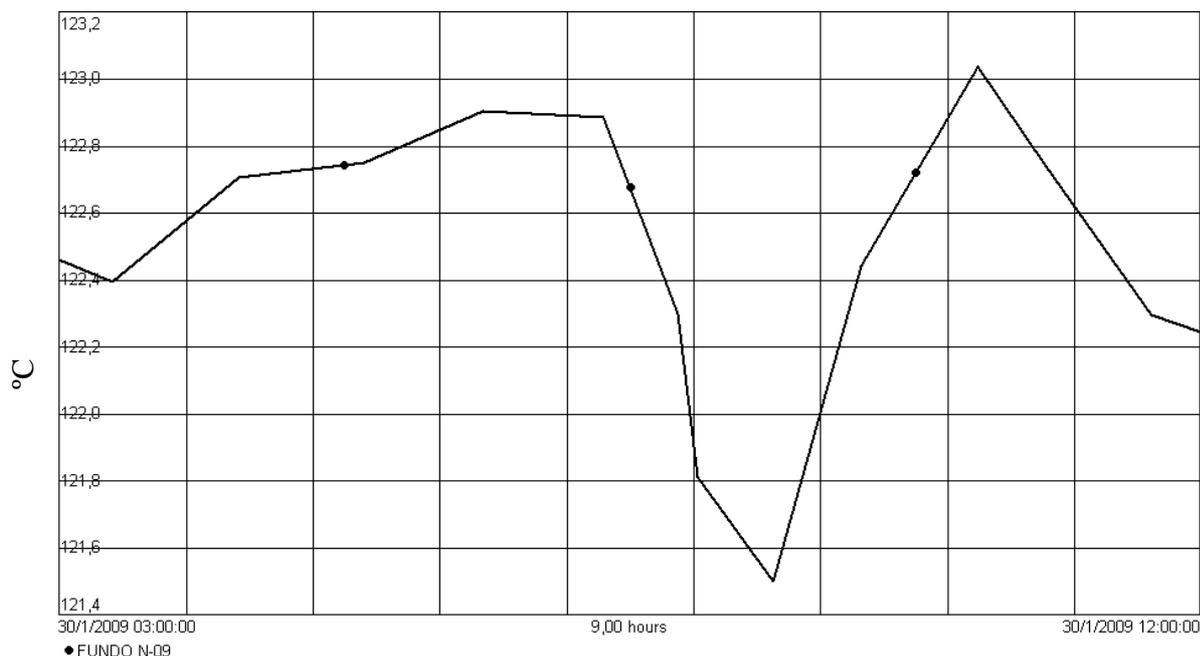


Fig. 27b. Histórico de 8h de temperatura de fundo da regeneradora. Ideal: 114°C-122°C.

b) Concentração de gases ácidos.

A percentagem de H₂S na DEA pobre deve estar entre 800 e 1200mg/kg para a formação e estabilização do filme de sulfetos metálicos e o pH da solução deve estar entre 9,4 e 10,5 para redução da corrosividade.

A **Figura 28** mostra o teor H₂S na DEA pobre entre 01/12/2008 e 09/02/2009. Muitos valores estão abaixo de 800mg/kg, mas as medidas estão oscilando em torno dos limites estabelecidos. A **Figura 29** mostra o pH da solução entre 01/06/2008 e 09/02/2009. Quase todas as medidas estão dentro da faixa de especificação. Um pH baixo pode ser relacionado, por exemplo, à DEA degradada.

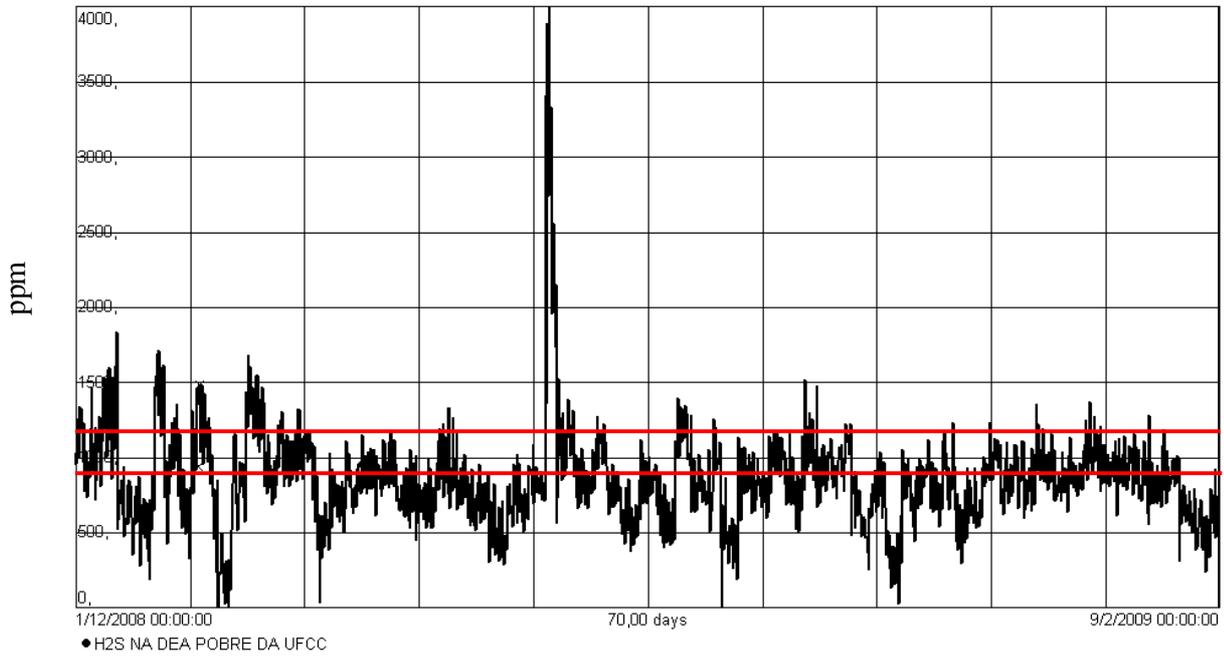


Fig. 28. Teor de H₂S na DEA pobre entre 12/2008 e 02/2009. Ideal: 800-1200mg/kg.

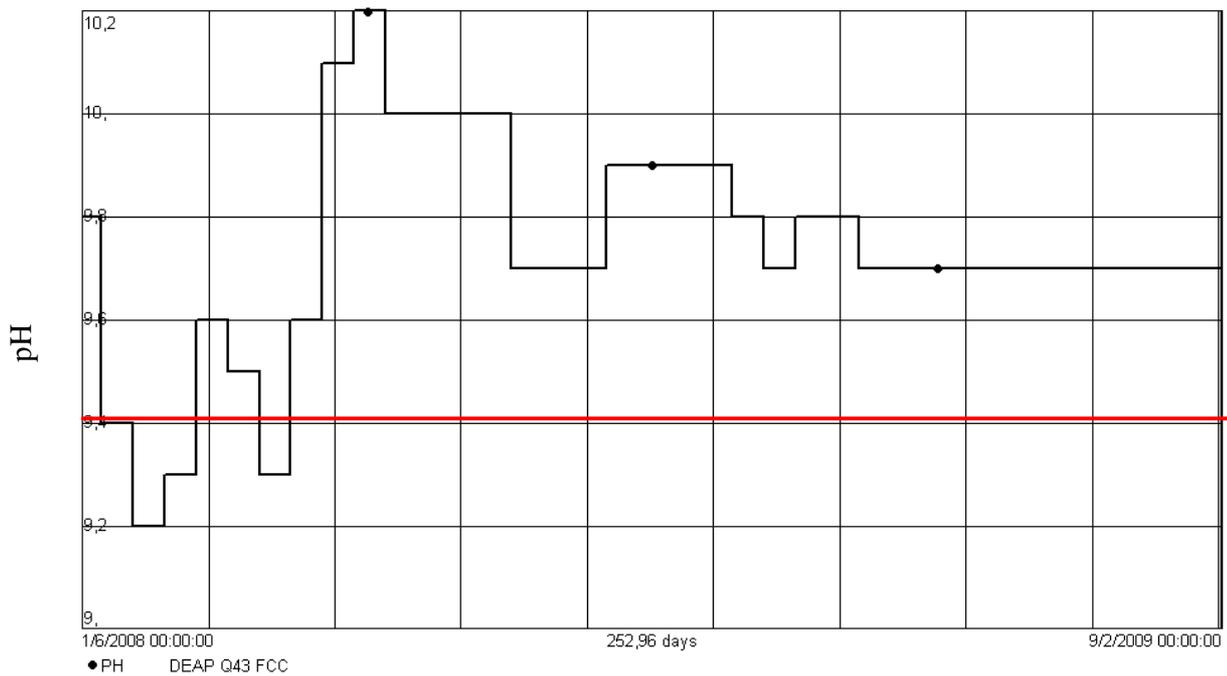


Fig. 29. pH da solução pobre entre 06/2008 e 02/2009. Ideal: 9,4-10,5.

c) Concentração da solução de amina.

A percentagem de DEA livre deve ser entre 17% v e 25% v e de DEA fixa deve ser inferior a 10% v.

A **Figura 30** mostra o teor de DEA livre entre 01/08/2008 e 09/02/2009. Indica que a maioria dos valores está dentro dos limites. A **Figura 31** mostra o teor de DEA fixa no mesmo período. A maioria dos valores medidos são inferiores a 10%, embora a média esteja muito próximo do teto.



Fig. 30. %DEA livre entre 08/2008 e 02/2009. Ideal: 17-25%v.

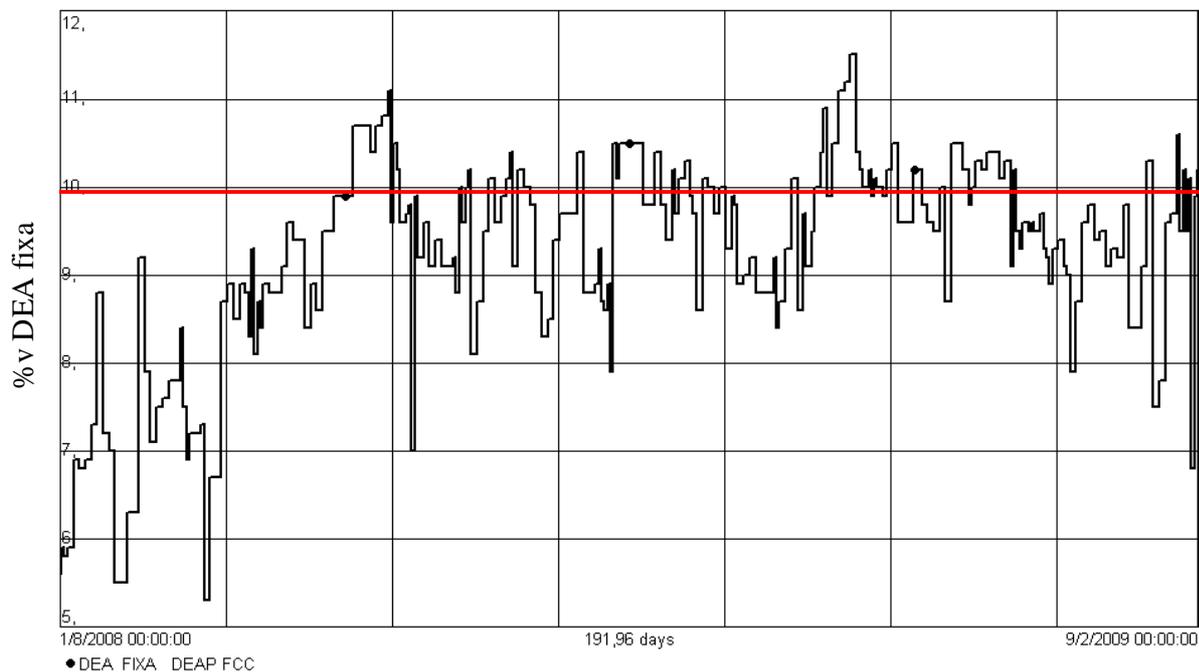


Fig. 31. Teor de DEA fixa entre 08/2008 e 02/2009. Ideal: <10%.

d) Temperatura do vapor d'água de aquecimento para o refeedor.

O sistema de dessuperaquecimento utilizado é a injeção de vapor. As **Figuras 32a** (01/06/2008 a 30/01/2009) e **32b** (em 30/01/2009) mostram histórico de temperaturas de entrada de vapor d'água no sistema dos refeedores. Essa variável não é monitorada pela Inspeção. Conforme já afirmado na **seção 2.4.3**, a máxima temperatura admissível para o refeedor recomendada para a regeneração da solução é de 128°C, o que torna a unidade insegura quanto a esse parâmetro, visto que a maioria dos valores está acima de 128°C.

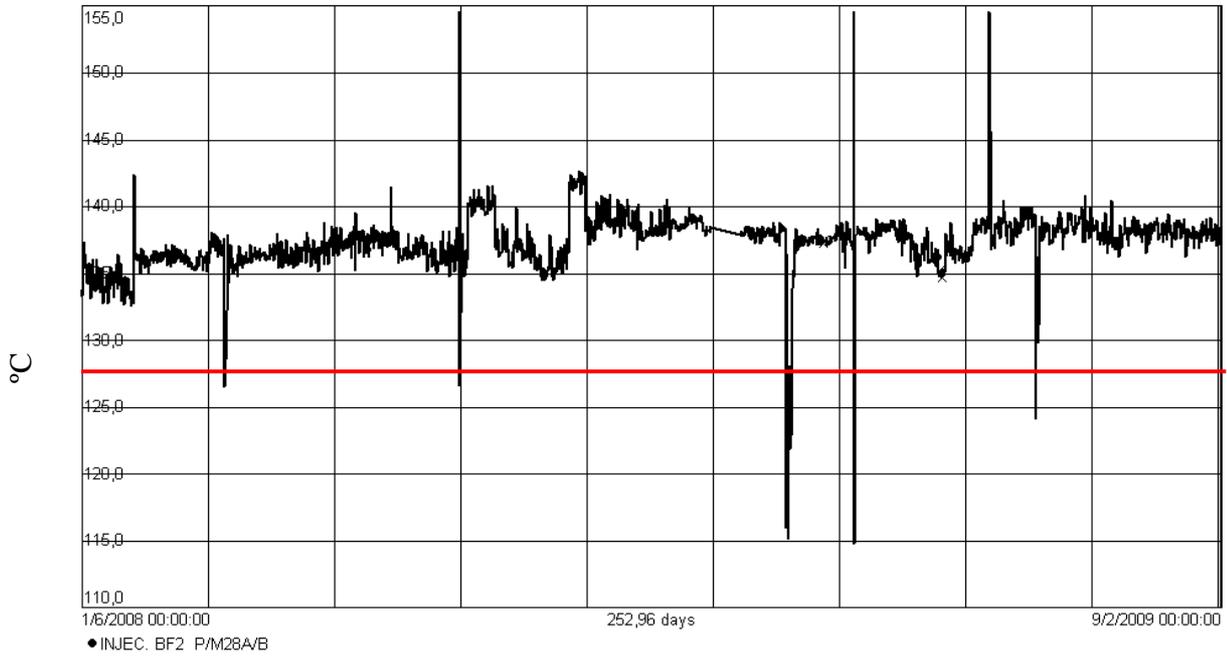


Fig. 32a. Histórico de cerca de 8 meses da temperatura de entrada nos refeedores.

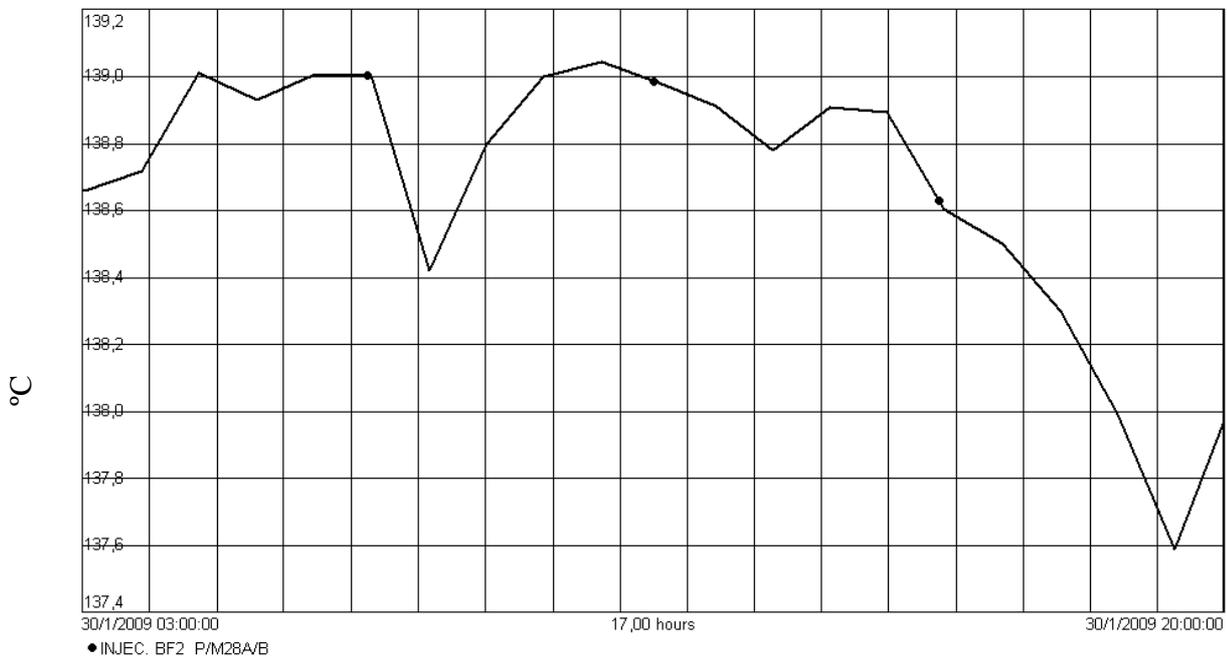


Fig. 32b. Histórico de 8h da temperatura de entrada nos refeedores em 30/01/2009 entre 3h e 20h.

e) Temperatura de solução pobre para tratamento.

Este sistema foi projetado para uma temperatura da ordem de 42°C na saída dos resfriadores, e ela deve ser mantida próximo desse valor. A **Figura 33** mostra que essa temperatura é mantida praticamente constante nesse valor. Não há controle periódico dessa variável pela IE.

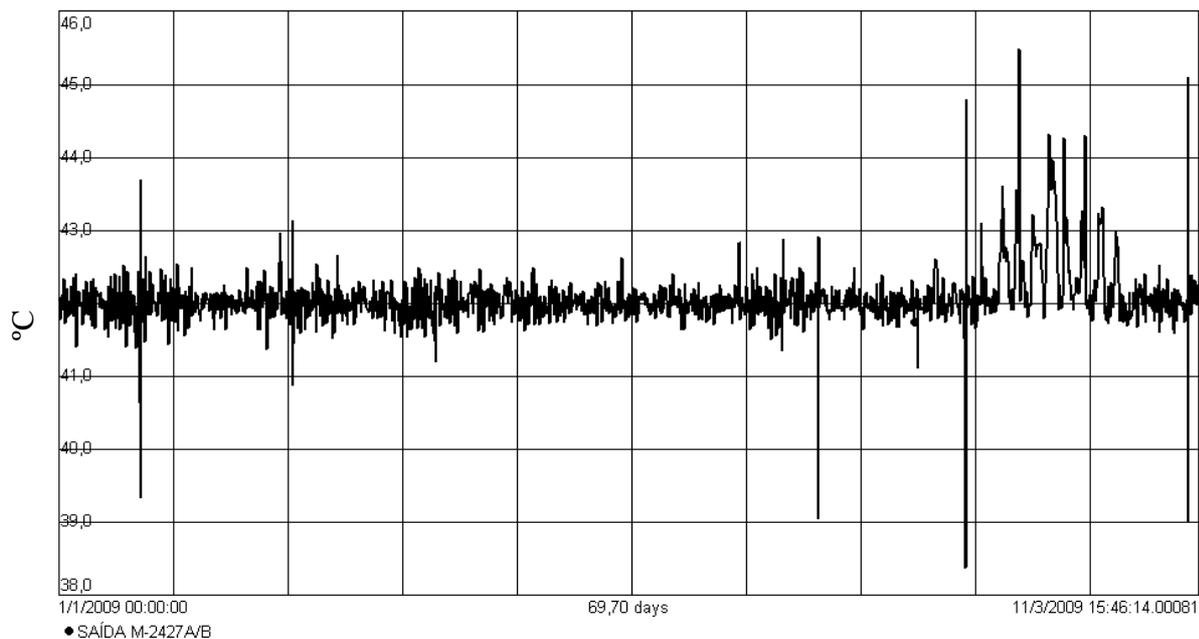


Fig. 33. Temperatura de saída dos resfriadores entre janeiro e março de 2009.

f) Sólidos suspensos.

Estabelece-se um teor máximo aceitável de 100ppm em massa (100mg/kg) de sólidos suspensos.

A **Figura 34** mostra os valores medidos entre 01/06/2001 e 09/02/2009. Desde maio de 2006, valores acima de 400ppm em massa são verificados. Uma redução do teor de sólidos em suspensão pode ser feita, por exemplo, através da limpeza dos filtros.

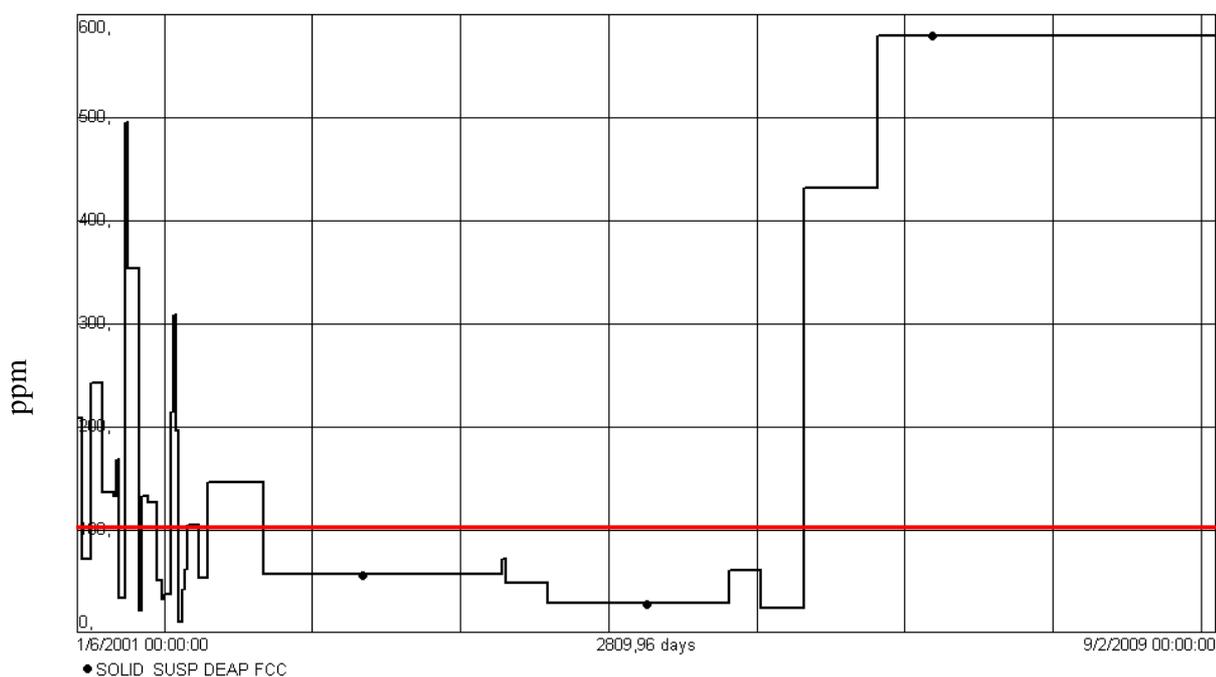


Fig. 34. Teores de sólidos em suspensão entre 01/06/2001 e 09/02/2009. Ideal: <100mg/kg

4.2.2. Discussão e Recomendações.

Os dados coletados na seção 4.2.1. indicam que:

a) a variável “concentração de sólidos suspensos” está continuamente muito acima da recomendação, que é de 100mg/kg. Medidas devem ser tomadas para reduzir esses valores;

b) a variável “teor de H₂S na DEA pobre” está oscilando muito, apresentando frequentemente valores fora da faixa especificada, preponderantemente abaixo do limite

mínimo. Medidas para centralização desta variável dentro da faixa de especificação podem ser tomadas;

c) os valores da variável “temperatura de fundo da torre regeneradora” situam-se próximos do topo da faixa de especificação ou levemente acima. É recomendável estabelecer ações para direcionar esses valores para mais próximos do centro da faixa de especificação;

d) as variáveis “teor de DEA fixa”, “teor de DEA livre” e “pH” estão fornecendo valores dentro da especificação; e

e) a temperatura do vapor de aquecimento para o refeedor encontra-se acima de 128°C, que é o valor encontrado na literatura como limite máximo para o refeedor. É possível que esse comportamento esteja reduzindo a vida operacional dos refeedores.

Das seis variáveis mais acompanhadas pela Inspeção, aquela que deve ser observada mais atentamente é a concentração de sólidos suspensos. Uma medida para redução do nível de sólidos suspensos é a troca periódica dos filtros dos vasos utilizados para filtração das correntes de DEA rica das torres absorvedoras. Um aspecto do interior de um desses vasos é mostrado na **Figura 35**. Filtros do tipo “*bag*” (**Figura 36**) são utilizados em todos os vasos.

Atualmente os filtros são trocados aproximadamente a cada duas semanas nos dois vasos. A necessidade de troca é verificada pela elevação abrupta do diferencial de pressão nos vasos. Dois picos de diferencial de pressão foram verificados em fevereiro de 2009 no vaso de filtração (**Figura 37**), correspondendo às duas trocas dos filtros no mês.

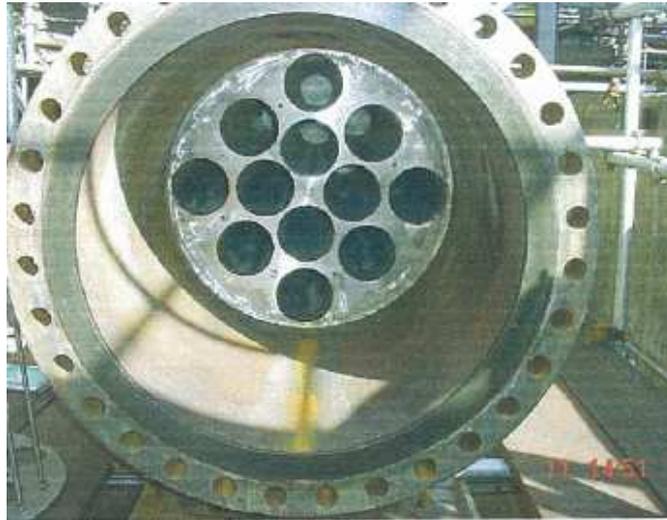


Fig. 35. Vista geral interna do vaso de filtros.



Fig. 36. Aspecto de filtro utilizado para DEA rica.

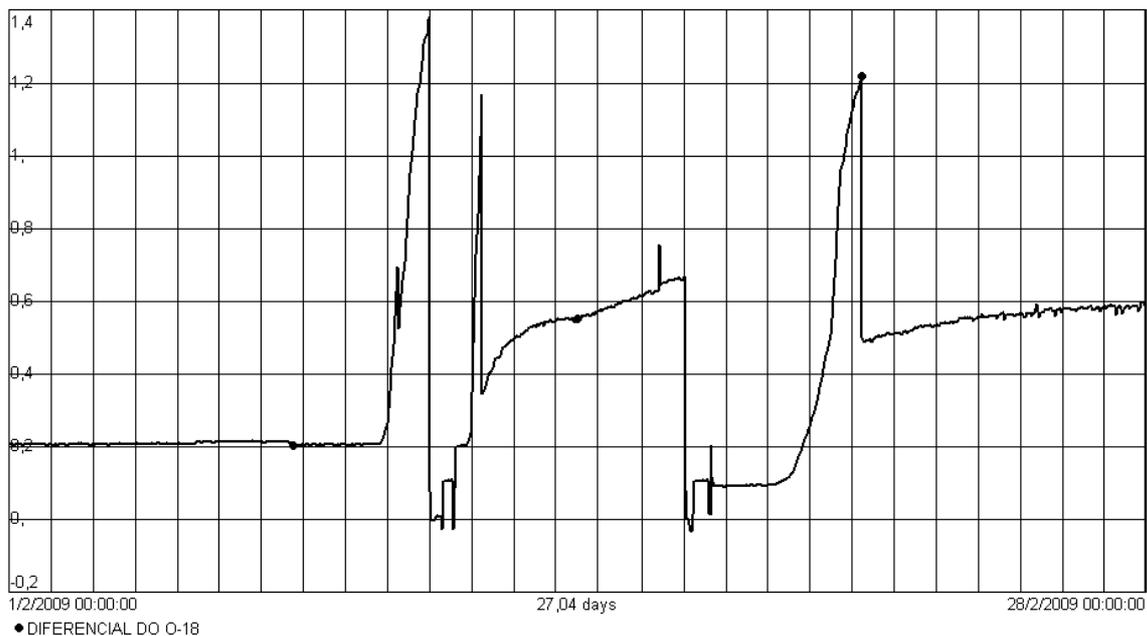


Fig. 37. Histórico de diferencial de pressão no vaso de filtragem de DEA em fev. 2009.

Outras medidas que podem ser tomadas para minimizar os teores de sólidos suspensos podem ser citadas:

- filtrar as soluções tanto de amina rica que entra na seção de regeneração quanto de amina pobre que volta à seção de absorção;
- utilizar filtros mais eficientes, que operem a diferenciais de pressão maiores sem bloqueio, ou seja, que tenham vida de operação maior;
- eliminar a formação de espuma, conforme explicado na **seção 2.3.1.3.1**.

Os teores elevados de sólidos suspensos identificados nos últimos anos seriam indicativos de uma maior tendência à corrosão. Outras informações que apontam nesse sentido incluem a elevada oscilação dos valores de teor de H_2S e as temperaturas elevadas no fundo da torre regeneradora e do vapor d'água para os refeedores. Para avaliação da corrosão, três aspectos podem ser ainda considerados:

- taxa de corrosão medida com sonda de resistência à polarização linear (**seção 4.1**): baixos valores têm sido medidos;

- aspecto da solução de DEA (esverdeada translúcida - **Fig. 17**): não indica corrosividade elevada; e

- variável “teor de ferro em solução de DEA”. Essa variável é medida segundo N-2334 e é indicativa de corrosão do aço, ou seja, quanto maiores os valores, mais oxidado foi o aço.

Para medição do teor de ferro solúvel, segundo a norma citada, a matéria orgânica presente numa amostra extraída da corrente, após evaporação, é destruída por oxidação úmida com uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico. O ferro no resíduo é, então, determinado por colorimetria pelo método da ortofenantrolina ou por espectrofotometria de absorção atômica. Valores são medidos semanalmente, e a **Figura 38** mostra o histórico entre junho de 2001 e fevereiro de 2009.

Como se percebe, os valores de ferro em solução estão abaixo de 40mg/kg desde 2006. Enquanto nesse período os teores de sólido em suspensão permaneceram elevados, acima de 500mg/kg, os valores de ferro em solução caíram e permaneceram baixos.

Em virtude da análise dos três aspectos anteriores, não ficou comprovado que os valores elevados de sólidos em suspensão tenham intensificado a corrosão. Não foi identificada causa evidente para essa disparidade. Pode-se eventualmente analisar a eficácia do método de medida.

Recomenda-se adicionalmente a inclusão, nas rotinas de controle, da variável temperatura da entrada no dessuperaquecedor, em virtude dos aspectos descritos no **item e** da **seção 2.4.3**.

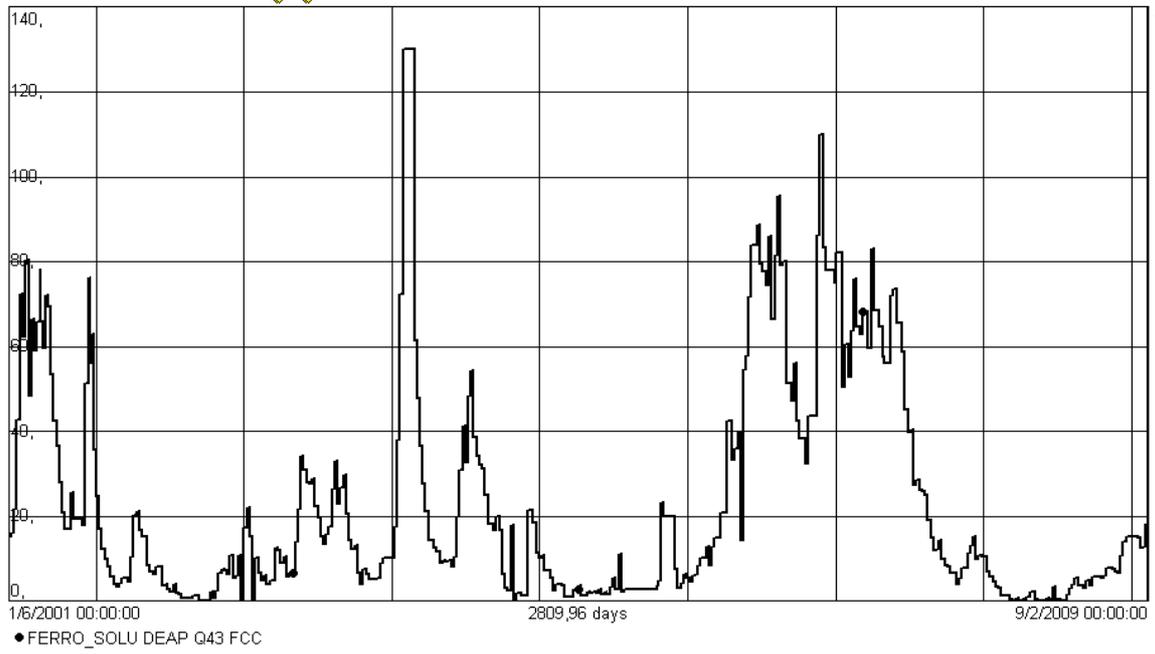


Fig. 38. Teor de ferro em solução de DEA entre 06/2001 e 02/2009.

4.3. Análise da Deterioração de Tubulações da Unidade.

A seguir mostram-se os resultados advindos do procedimento indicado na **seção 3.4**, com discussão dos mesmos.

4.3.1. Identificação das Tubulações Críticas.

Das linhas selecionadas no **item (B)** da **seção 3.4**, algumas não apresentam quaisquer pontos de medição instalados.

Dados operacionais, materiais atuais e as identificações utilizadas no trabalho das tubulações restantes são listados na **Tabela 7**.

Tabela 7. Dados operacionais e identificação adotada das tubulações analisadas da unidade.

Nº	DESCRIÇÃO DA TUBULAÇÃO	SPEC (material)	CLASSE DE MATERIAL	TEMP. OPER. (°C)	PRESSÃO OPER. MAN. (kgf/cm ²)
1	Linha de corrente de DEA rica (fria)	API 5L Gr. B	Aço carbono	73,0	3,75
2	Linha vinda do refeedor de injeção na torre regeneradora	A312 TP316	Aço inox	113,0	0,47
3	Linha vinda do refeedor de injeção na torre regeneradora	A358 TP316	Aço inox	113,0	0,47
4	Linha vinda do refeedor de injeção na torre regeneradora	A358 TP316	Aço inox	113,0	0,47
5	Linha de saída de DEA pobre da torre regeneradora	A358 TP316	Aço inox	108,0	0,27
6	Linha vinda do refeedor de retirada da torre regeneradora	A312 TP316	Aço inox	113,0	0,47
7	Linha vinda do refeedor de retirada na torre regeneradora	A358 TP316	Aço inox	113,0	0,47
8	Linha vinda do refeedor de retirada na torre regeneradora	A358 TP316	Aço inox	113,0	0,47
9	Linha vinda do refeedor de retirada na torre regeneradora	A312 TP316	Aço inox	108,0	0,27
10	Linha vinda do refeedor de retirada na torre regeneradora	A312 TP316	Aço inox	113,0	0,47
11	Linha vinda do refeedor de retirada na torre regeneradora	A358 TP316	Aço inox	114,0	0,27
12	Linha vinda do refeedor de retirada na torre regeneradora	A358 TP316	Aço inox	114,0	0,27
13	Linha vinda do refeedor de retirada na torre regeneradora	A312 TP316	Aço inox	108,0	0,27
14	Linha de corrente de DEA pobre (quente)	A358 TP316	Aço inox	74,0	0,71
15	Linha de corrente de DEA rica (fria)	API 5L Gr. B	Aço carbono	41,0	0,16

O histórico de medidas de taxa de corrosão das tubulações da **Tabela 7** está retratado nas **Tabelas 8 a 22**.

Para um melhor entendimento das tabelas a seguir alguns esclarecimentos devem ser feitos:

- os diferentes pontos de medição em cada tubulação estão denominados como letras minúsculas;
- estão indicadas as taxas de corrosão do último período em mm/ano, com a data de medição indicada;
- as taxas de corrosão históricas correspondem aos materiais e às condições a que o tubo estava submetido na época;
- “V.T.” significa que houve considerável aumento de espessura, devendo-se “verificar trocas”, ou seja, provavelmente houve troca, embora não se tenha rastreado registro da mesma. Em alguns casos houve trocas sem medida intermediária de espessura; troca da tubulação nesse caso ocorreu por associação à perda de espessura em tubulação em condições semelhantes; e
- o símbolo “*” indica que não houve medida na data em questão.

Consideraram-se críticos os pontos que apresentaram alguma taxa de corrosão histórica acima de 1,0mm/a ou nenhum valor de taxa de corrosão desde sua instalação. Corrosão acima de 0,25mm/a é definida como severa pela NACE RP0775-2005. Os pontos críticos são aqueles em que teoricamente encontram-se as condições mais agressivas, sendo, portanto, os ideais para estudos de degradação e proposição de soluções.

Além dos pontos críticos, definiram-se os pontos de medidas recomendadas, que são aqueles com poucas medições ou medidas de taxa de corrosão acima da média no histórico de inspeções.

(1) Linha de corrente de DEA rica (fria) relacionada aos permutadores de fundo. Espessura nominal: 6,35 mm. Espessura mínima de trabalho: 4,70 mm. Na **Figura 39** estão localizados esquematicamente os pontos de medição de espessura dessa tubulação. Houve provável troca nas regiões dos pontos (d), (e) e (f) entre 1994 e 1996. Em 2005, houve substituição da tubulação sem troca de material (aço carbono). Medição é recomendada no ponto (e). São pontos críticos: (d) e (f).

Tabela 8. Histórico de taxa de corrosão da tubulação (1).

DATAS	a	b	c	d	e	f
01/1996	0,5	0,6	*	~0,0	0,2	~0,0
07/1999	~0,0	~0,0	*	3,1	0,7	2,6
		Troca em 1999		Troca em 1999		
10/2005	0,14	*	0,18	*	*	*
	Troca em 2005		Troca em 2005			

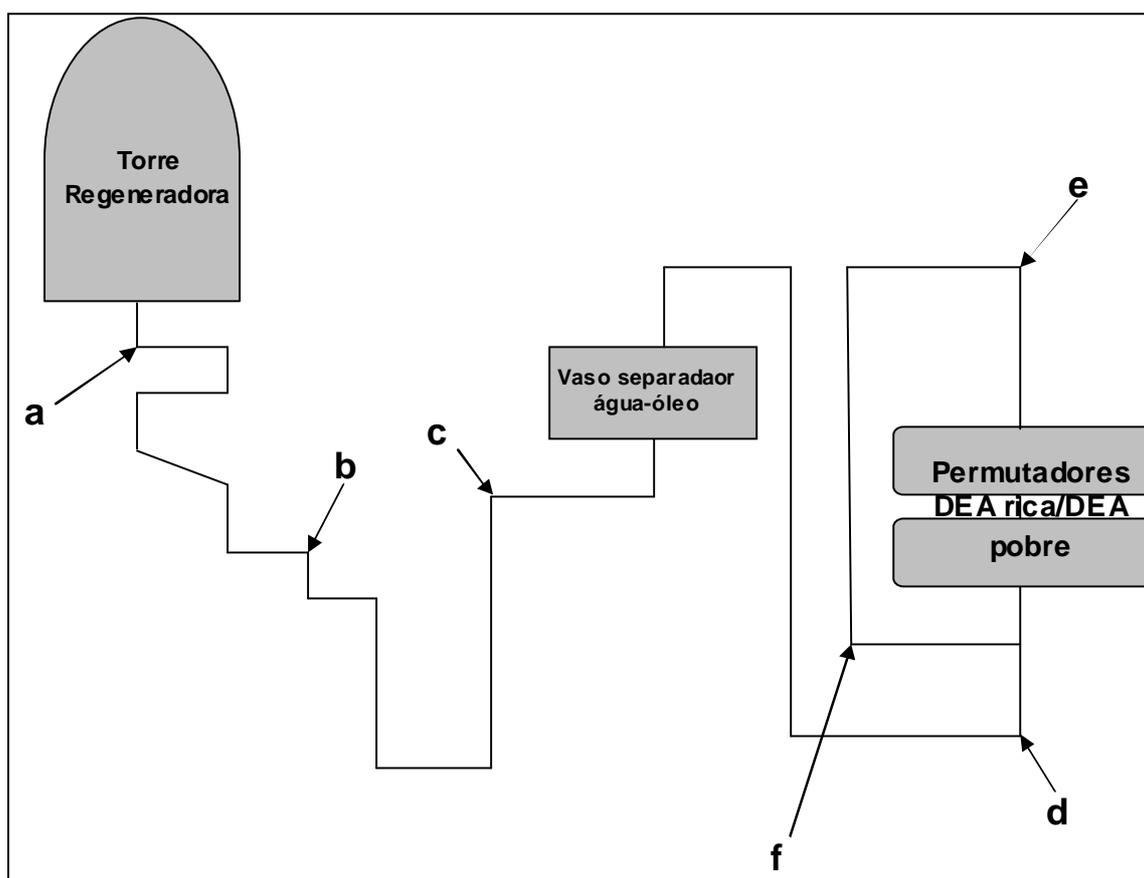


Fig. 39. Localização esquemática dos pontos de medição na tubulação 1.

(2) Linha de injeção na torre regeneradora relacionada a um refeedor. Espessura nominal: 5,49mm. Espessura mínima de operação: 2,70mm. Em 2005, material da tubulação foi modificado de aço carbono para aço inoxidável até a válvula. O histórico de taxa de corrosão elevada indica necessária medição de corrosão no ponto (a), logo, o mesmo é ponto crítico.

Tabela 9. Histórico de taxa de corrosão da tubulação (2).

DATAS	a
01/1996	0,6
07/1999	~0,0
02/2004	1,6
	Troca em 2005

(3) Linha de injeção na torre regeneradora relacionada a um refeedor. Espessura nominal: 9,53mm. Houve provável troca entre 1994 e 1996. Em 2005 foi substituído o aço carbono por aço inoxidável. Medida de espessura no ponto (a) deve ser executada. O ponto (a) é, portanto, crítico.

Tabela 10. Histórico de taxas de corrosão da tubulação (3).

DATAS	a
12/1994	V.T.
01/1996	3,2
	Troca em 1999
	Troca em 2005

(4) Linha de injeção na torre regeneradora relacionada a um refeedor. Espessura nominal: 6,35mm. Houve provável troca entre 1994 e 1996. Em 2005 também foi substituído o aço carbono por aço inoxidável. Medida de espessura nos pontos (a) e (b) deve ser executada. Foram considerados críticos os pontos (a) e (b).

Tabela 11. Histórico de taxas de corrosão da tubulação (4).

DATAS	a	b
12/1994	V.T.	V.T.
01/1996	3,4	3,4
	Troca em 1999	Troca em 1999
	Troca em 2005	Troca em 2005

(5) Linha de saída de DEA pobre da torre regeneradora. Espessura nominal de 6,35mm. Espessura mínima de operação de 4,70mm. Taxas de corrosão verificadas antes das trocas eram razoáveis. Em 2005 se substituiu aço carbono por aço inoxidável. Na **Figura 40** estão localizados esquematicamente os pontos de medição de espessura dessa tubulação. Deve-se medir espessura especialmente nos pontos (a) e (b).

Tabela 12. Histórico de taxas de corrosão da tubulação (5).

DATAS	a	b	c	d	e	f	g
12/1994	0,1	0,1	0,04	~0,0	0,2	0,3	0,0
01/1996	0,3	0,5	0,0	0,2	0,7	0,5	0,5
	Troca em 1999	Troca em 1999	Troca em 1999				
02/2004	*	*	~0	~0	0,3	*	~0
	Troca em 2005	Troca em 2005	Troca em 2005				

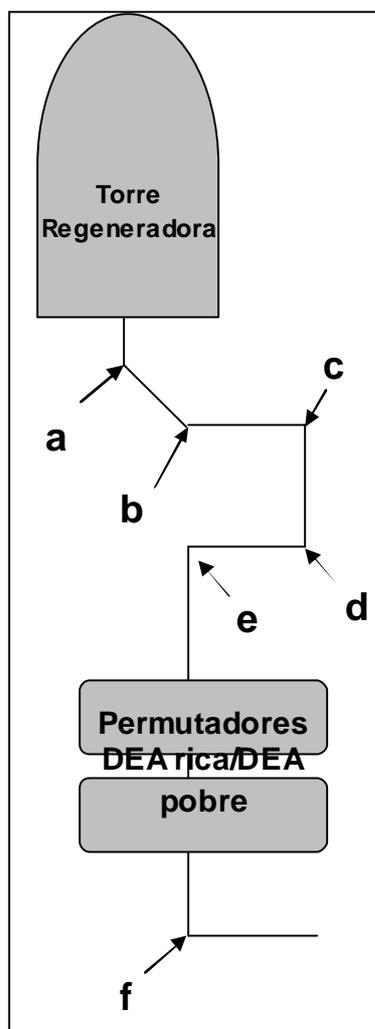


Fig. 40. Localização esquemática dos pontos de medição na tubulação 5.

(6) Linha de retirada da torre regeneradora relacionada a um refeedor. Espessura nominal: 6,02mm. Provável troca entre 1992 e 1994. Na substituição de 2005, trocou-se aço carbono por aço inoxidável. Medida de espessura no ponto (a) é recomendada.

Tabela 13. Histórico de taxas de corrosão da tubulação (6).

DATAS	a
12/1994	V.T.
01/1996	1,0
07/1999	0,3
	Troca em 1999
	Troca em 2005

(7) Linha de retirada da torre regeneradora relacionada a um refeedor. Espessura nominal: 8,18mm. Em 2005 se trocou aço carbono por aço inoxidável. Medida de espessura no ponto (b) é recomendada. O ponto (b) é crítico devido a histórico de elevada taxa de corrosão.

Tabela 14. Histórico de taxas de corrosão da tubulação (7).

DATAS	a	b
12/1994	*	0,1
01/1996	0,4	1,2
07/1999	0,0	*
	Troca em 1999	Troca em 1999
	Troca em 2005	Troca em 2005

(8) Linha de retirada da torre regeneradora relacionada a um refeedor. Espessura nominal: 6,35mm. Na substituição de 2005 trocou-se aço carbono por aço inoxidável.

Tabela 15. Histórico de taxas de corrosão da tubulação (8).

DATAS	a
01/1996	0,3
07/1999	~0,0
	Troca em 1999
	Troca em 2005

(9) Linha de retirada da torre regeneradora relacionada a um refeedor. Espessura nominal: 6,02mm. Em 2005 se trocou aço carbono por aço inoxidável. Houve provável troca entre 1992 e 1994. Recomendadas medições de espessura nos pontos (a) e (b). Ponto crítico indicado é (a).

Tabela 16. Histórico de taxas de corrosão da tubulação (9).

DATAS	a	b
12/1994	V.T.	~0,0
01/1996	3,1	0,8
	Troca em 1996	Troca em 1996
	Troca em 1999	Troca em 1999
02/2004	*	0,2
	Troca em 2005	Troca em 2005

(10) Linha de retirada da torre regeneradora relacionada a um refeedor. Espessura nominal: 6,02mm. Houve provável troca entre 1992 e 1994. Em 2005 se trocou aço carbono por aço inoxidável. Recomendada medição de espessura no ponto (a).

Tabela 17. Histórico de taxas de corrosão da tubulação (10).

DATAS	a
12/1994	V.T.
01/1996	0,9
07/1999	0,3
	Troca em 1999
	Troca em 2005

(11) Linha de retirada da torre regeneradora relacionada a um refeedor. Espessura nominal: 9,53mm. Na substituição de 2005, trocou-se aço carbono por aço inoxidável. Houve provável troca entre 1992 e 1996. Recomendada a medição de espessura no ponto (a). Ponto crítico é (a), tendo em vista a ausência de qualquer histórico de taxa de corrosão.

Tabela 18. Histórico de taxas de corrosão da tubulação (11).

DATAS	a
	Troca em 1996
	Troca em 1999
	Troca em 2005

(12) Linha de retirada da torre regeneradora relacionada a um refeedor. Espessura nominal: 6,35mm. Em 2005 se trocou aço carbono por aço inoxidável. Houve provável troca entre 1992 e 1994. Recomendada a medição de espessura nos pontos (a) e (b). Há histórico de elevadas taxas de corrosão. Os pontos selecionados, (a) e (b), são críticos.

Tabela 19. Histórico de taxas de corrosão da tubulação (12).

DATAS	a	b
12/1994	V.T.	V.T.
01/1996	3,6	3,3
	Troca em 1996	*
	Troca em 1999	Troca em 1999
	Troca em 2005	Troca em 2005

(13) Linha de retirada da torre regeneradora relacionada a um refeedor. Espessura nominal: 6,02mm. Em 2005 se trocou aço carbono por aço inoxidável. Houve provável troca entre 1992 e 1994. Recomendada medição de espessura em (a), que é ponto crítico.

Tabela 20. Histórico de taxas de corrosão da tubulação (13).

DATAS	a
12/1994	V.T.
01/1996	1,2
	Troca em 1996
	Troca em 1999
	Troca em 2005

(14) Linha de DEA pobre (quente) relacionada aos resfriadores de amina. Espessura nominal: 6,35mm. Em 2005 se trocou aço carbono por aço inoxidável. Na **Figura 41** estão localizados esquematicamente os pontos de medição de espessura dessa tubulação. Recomendada a medição de espessura no ponto (d), em virtude da ausência de histórico de dados.

Tabela 21. Histórico de taxas de corrosão da tubulação (14).

DATAS	a	b	c	d
12/1994	0,1	~0,0	*	*
01/1996	~0,0	0,1	1,0	*
	Troca em 1999	Troca em 1999	Troca em 1999	
	Troca em 2005	Troca em 2005	Troca em 2005	

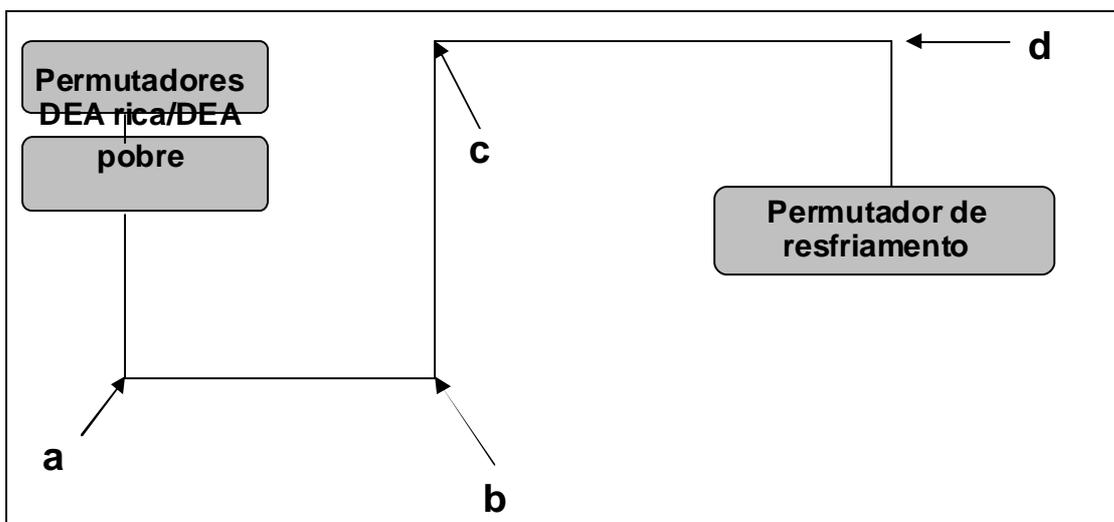


Fig. 41. Localização esquemática dos pontos de medição na tubulação 14.

(15) Linha de DEA rica que conecta um permutador DEA rica/DEA pobre ao vaso de filtros. Espessura nominal de 7,11mm. Espessura mínima de trabalho de 3,90mm. Sofreu corrosão desprezível. Não sofreu substituição em 2005.

Tabela 22. Histórico de taxa de corrosão da tubulação (15).

DATAS	a
10/2005	~0,0

Abaixo (**Tabela 23**) estão listados os 12 pontos críticos selecionados, com a máxima taxa de corrosão identificada na análise anterior.

Tabela 23. Pontos Críticos Selecionados das Tubulações Analisadas.

Tubulação	Ponto	Material atual	Máxima TC (mm/a)
1	d	Aço carbono	3,1 (1999)
1	f	Aço carbono	2,6 (1999)
2	a	Aço inox	1,6 (2004)
3	a	Aço inox	3,2 (1996)
3	a	Aço inox	3,4 (1996)
3	b	Aço inox	3,4 (1996)
7	b	Aço inox	1,2 (1996)
9	a	Aço inox	3,1 (1996)
11	a	Aço inox	-
12	a	Aço inox	3,6 (1996)
12	b	Aço inox	3,3 (1996)
13	a	Aço inox	1,2 (1996)

A maioria das tubulações localiza-se nos sistemas de refervedores de fundo da torre regeneradora: 2, 3, 4, 7, 9, 11, 12 e 13. Uma tubulação relaciona-se aos permutadores de fundo (tubulação 1).

Os pontos em que a medição de espessura é recomendada para identificação de degradação são elencados na **Tabela 24**.

Tabela 24. Pontos de inspeção Recomendada das Tubulações Analisadas.

Tubulação	Ponto
1	e
5	a
5	b
6	a
10	a
14	d

Identificam-se também duas tubulações que não tinham quaisquer pontos de medição, mas que têm potencial de apresentarem degradação considerável.

(16): é equivalente à tubulação 2 do outro refervedor da torre regeneradora. Essa última é uma tubulação crítica. Foi implantada em 2005.

(17): é parte do sistema frio dos trocadores DEA rica/pobre, de maneira equivalente à tubulação 1, que é uma tubulação crítica. Foi implantada em 2005.

As características operacionais destas duas tubulações são mostradas na **Tabela 25**.

Tabela 25. Dados Operacionais de Tubulações para Recomendação de Inspeção Futura.

Nº	SPEC	TEMP.OPER. MAN. (°C)	PRESSÃO OPER. (kgf/cm ²)	MATERIAL
16	A358 TP316	113,0	0,47	Aço inox
17	API 5L Gr.B	73,0	3,75	Aço carbono

Estas duas tubulações devem ter verificadas suas condições.

4.3.2. Discussão e Recomendações.

As tubulações de amina pobre das torres absorvedoras da RPBC possuem especificações de material (SPECs) de aço carbono (API 5L Gr. B), que não possuem exigência de pós-tratamento à soldagem. Portanto, como explicado na **seção 2.3.2.4**, as mesmas podem estar sujeitas a ASCC. As soldas em todas as torres absorvedoras devem sofrer pós-tratamentos.

Identificaram-se 12 pontos críticos e 6 pontos de medidas recomendadas. Foram recomendadas ainda medidas em duas tubulações adicionais, sendo um ponto na tubulação **16** e um ponto na tubulação **17**. Dos pontos listados nas **Tabelas 23 e 24**, aqueles existentes na tubulação **1** não existem mais: tubulação foi removida. A lista dos 17 pontos de medição restantes, relacionados às tubulações e isométricos, é mostrada na **Tabela 26**. A localização dos pontos de medição é dada nas **Fig. 42** (isométrico 7), **Fig. 43** (isométrico 21), **Fig. 44** (isométrico 22) e **Fig. 45** (isométrico 32).

Recomenda-se que os pontos listados na **Tabela 26** sejam avaliados prioritariamente quanto à perda de espessura e deterioração em geral. A escolha dos pontos críticos foi baseada, na maioria das tubulações, em medidas executadas quando o material era aço carbono. Após as modificações de 2005, quando aço inoxidável foi utilizado em substituição ao aço carbono, não há medidas de espessura. Contudo, os pontos de medição recomendados na **Tabela 26** são indicações de que estas regiões sofrem tendência de ataques mais agressivos, ou seja, estão potencialmente sujeitos a condições mais agressivas.

A resistência à corrosão-erosão de ligas de aço inoxidável relaciona-se aos fatores citados na **seção 2.3.1.4**. Dentre estes fatores, evidenciam-se em especial a presença, propriedades mecânicas e estabilidade química da película passiva da liga. Tendo em vista o histórico de elevado teor de sólidos suspensos verificado na unidade em estudo (**seção 4.2.1**), essa camada superficial protetora pode estar sujeita a danos por erosão. Não havendo recuperação dessa camada, o material pode sofrer processos de corrosão localizada, como por pites. A recuperação da camada relaciona-se fortemente às condições ambientais do meio. Verifica-se, portanto, que o monitoramento e controle da corrosão nos pontos indicados das tubulações de aço inoxidável são ainda importantes.

Tabela 26. Pontos de Medição Recomendada ou de Elevada Criticidade.

Tubulação	Ponto	Isométrico	Última medida de Espessura
2	3	22	4,6mm (02/2004)
4	10	7	4,4mm (02/2004)
4	11	7	4,5mm (02/2004)
5	15	21	11,6mm (07/1999)
5	16	21	11,9mm (07/1999)
6	3	7	6,7mm (02/2004)
7	2	7	6,5mm (01/1996)
9	6	7	6,4mm (02/2004)
10	4	7	6,5mm (02/2004)
11	12	7	20,4mm (01/1996)
11	13	7	20,5mm (02/2004)
12	8	7	5,7mm (02/2004)
12	9	7	5,8mm (02/2004)
13	7	7	6,8mm (02/2004)
14	25	21	9,6mm (07/1999)
16	14	7	-
17	6	32	-

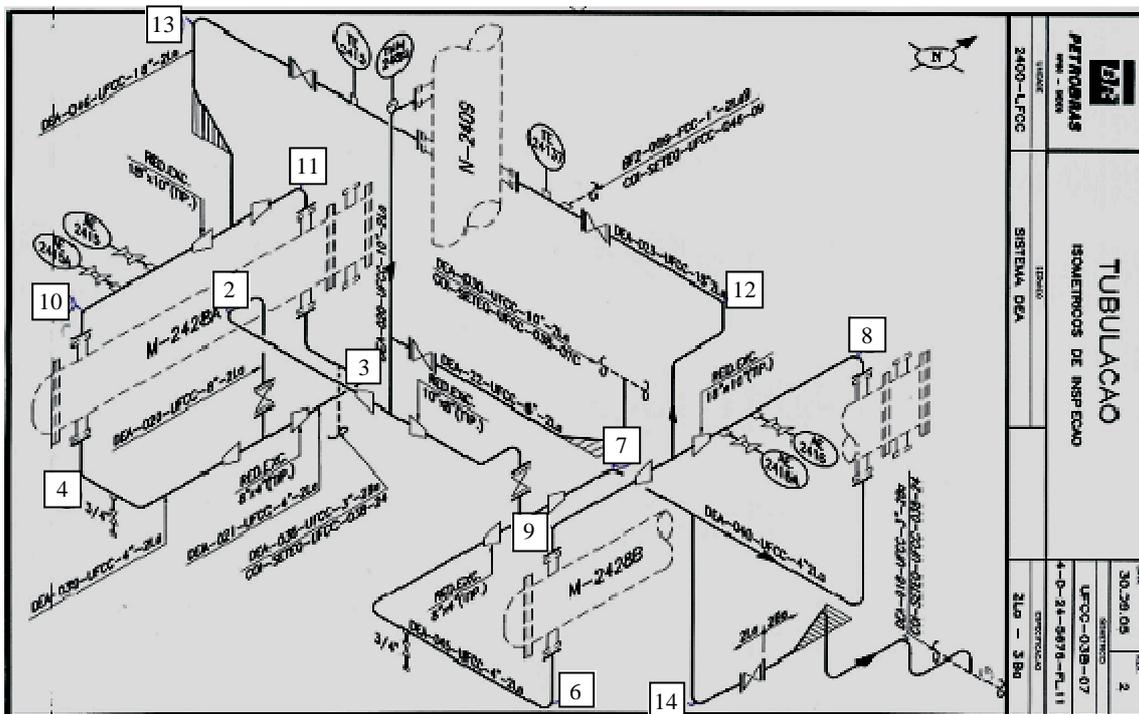


Fig. 42. Isométrico 7. Pontos 2 a 4, 6 a 14.

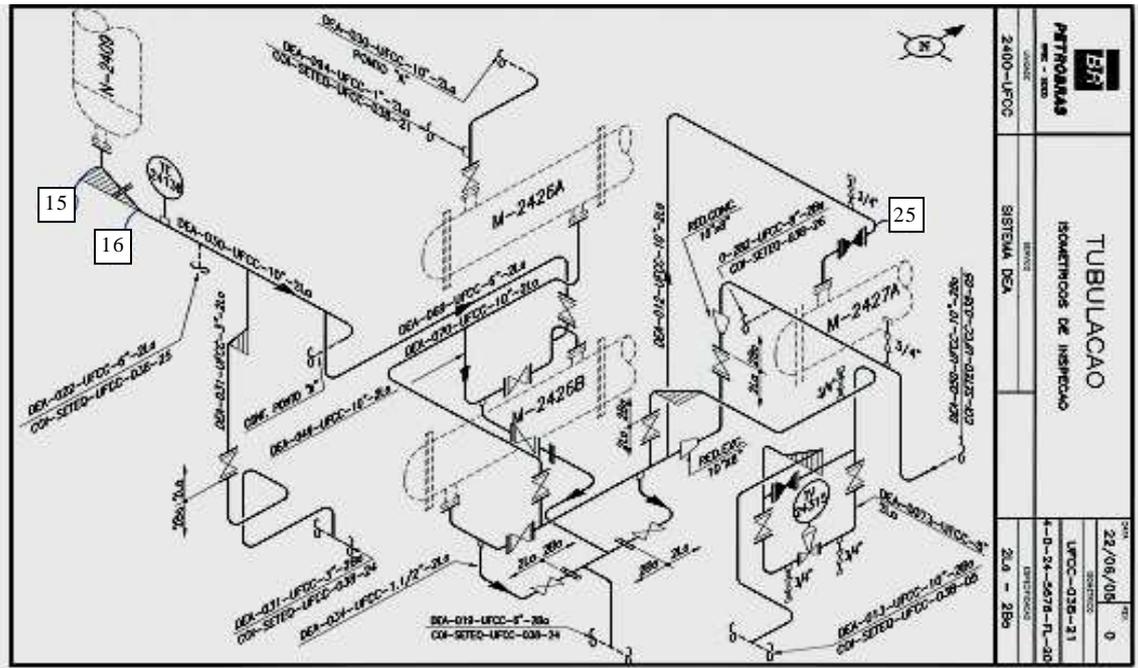


Fig. 43. Isométrico 21. Pontos 15, 16 e 25.

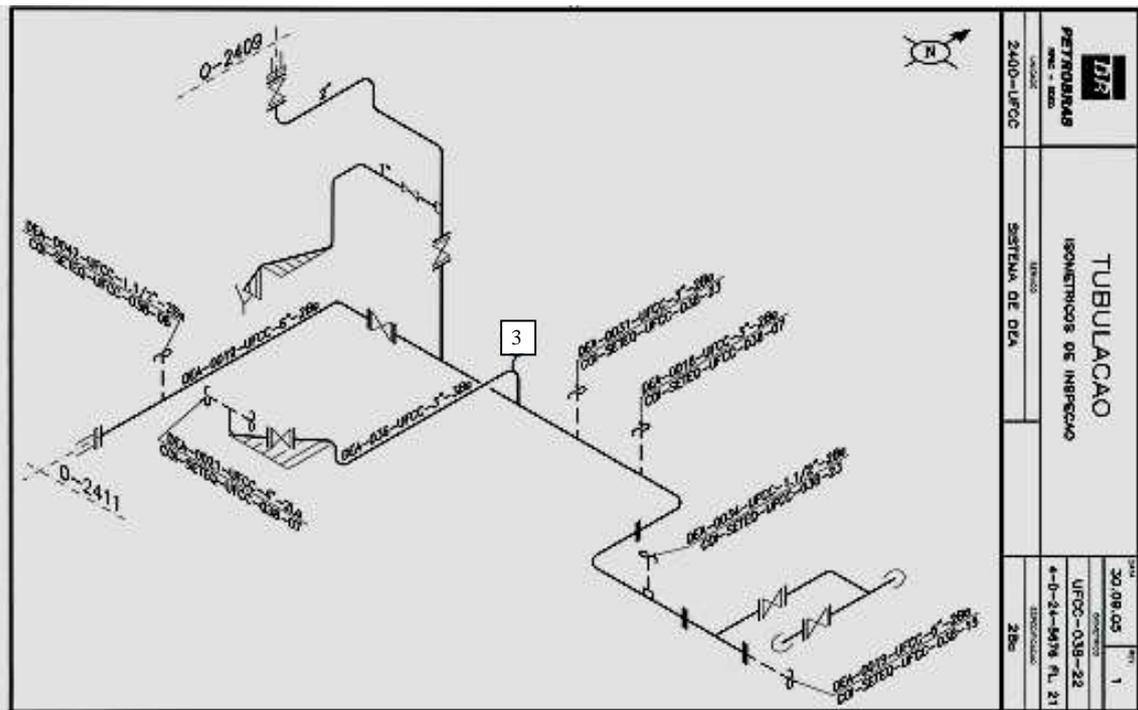


Fig. 44. Isométrico 22. Ponto 3.

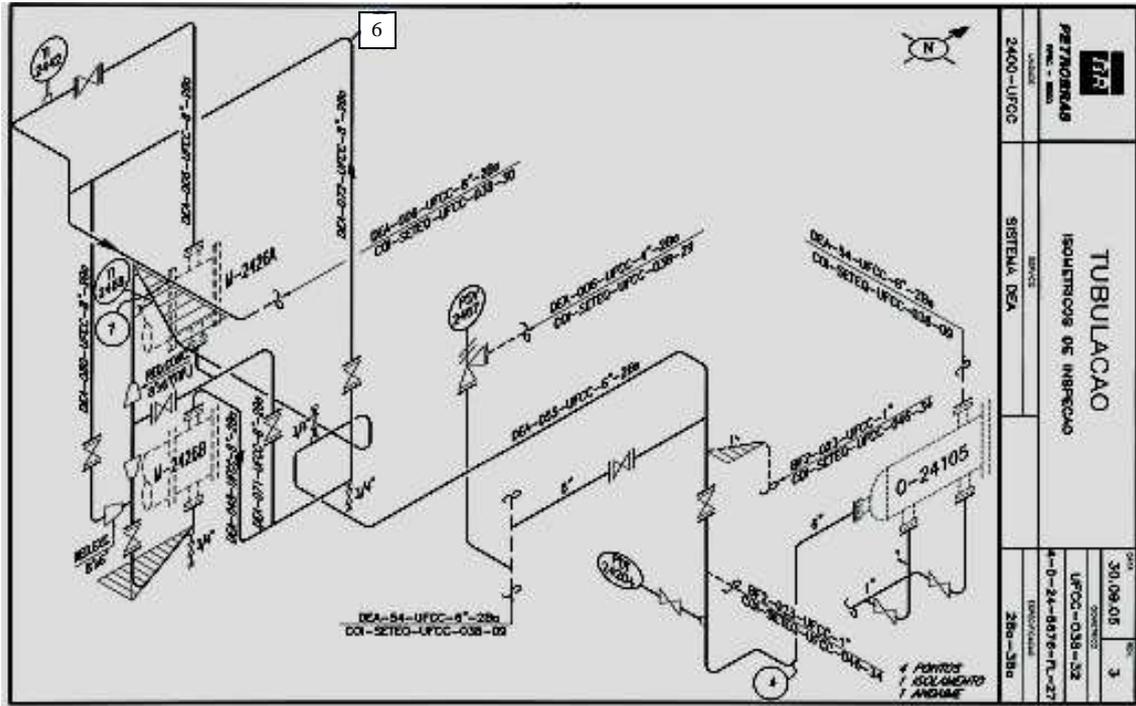


Fig. 45. Isométrico 32. Ponto 6. .

5. CONCLUSÕES.

As seguintes observações advieram das análises feitas no trabalho.

Concernente aos mecanismos de corrosão de ocorrência na unidade descrita:

- tendo em vista a importância da erosão para a deterioração dos equipamentos, recomenda-se estabelecer um procedimento ou instalar dispositivos de medição da erosão em pontos críticos da unidade (**seções 2.4.1.2 e 4.1**); e

- vasos e tubulações sujeitos a correntes de amina pobre com $\text{pH} > 9$ e que não sofram pós-tratamento após soldagem estão perigosamente sujeitos a ASCC (corrosão sob tensão em meio alcalino). Devem ser revisados os procedimentos de soldagem destes equipamentos, em especial as tubulações de aço carbono, para inclusão de pós-tratamento térmico (**seção 4.3.2**).

Com relação à revisão do histórico de inspeções e variáveis monitoradas, as informações mais importantes constatadas foram:

- os valores de taxa de corrosão, medidos com sonda de resistência à polarização linear, são muito baixos na região de fundo da torre regeneradora e concordam com as medidas da literatura consultada (**seção 4.1**).

- controle urgente da concentração de sólidos suspensos é necessário no sistema estudado, de modo a evitar e/ou reduzir a corrosão-erosão e outros mecanismos de corrosão (**seção 4.2.2**).

Com referência às medidas efetuadas, foi feita uma listagem dos pontos mais críticos para inspeção nas tubulações relacionadas à seção de fundo da torre regeneradora de DEA (**seção 4.2**). Tais pontos sofrem potencialmente um ataque degradativo mais intenso, com base no histórico de medidas de espessura. Maior atenção a esses pontos deve ser despendida quando de inspeção preventiva.

6. SUGESTÕES DE FUTURAS ATIVIDADES.

- a) Averiguar taxas de corrosão em torres, vasos e permutadores, em procedimento semelhante ao executado para as tubulações neste trabalho.

- b) Verificar aspectos de corrosão galvânica em equipamentos com dois materiais, por exemplo, torre regeneradora com fundo de aço inoxidável e topo de aço carbono.

- c) Analisar composição de soluções das correntes do sistema, DEA pobre e rica, cargas etc., incluindo teores de contaminantes (por exemplo cianetos, amônia, cloretos).

- d) Efetuar ensaios acelerados de corrosão, por exemplo, através de métodos eletroquímicos.

FONTES BIBLIOGRÁFICAS

[ABDI, 2001] ABDI, M.A., MEISEN, A. **Amine Degradation: Problems, Review of Research Achievements, Recovery Techniques.** 10th Int. Oil and Petrochem. Congress - Tehran, p. 1-14. 2001.

[API 571, 2003] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 571: Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipments in the Refining Industry.** Washington D.C., 2003.

[API 945, 2008] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 945: Avoiding Environmental Cracking in Amine Units.** Washington D.C., 2008.

[ARNOLD, 1999] ARNOLD, K., STEWART, M. **Acid Gas Treating** (Cap. 7). Surface Production Operations, Vol. 2: Design of Gas-Handling Systems and Facilities. Elsevier, p. 151-194, 1999.

Arquivos do setor de IE/RPBC. Pastas: UFCC – Controle de Deterioração, UFCC – Sistema 038 DEA, UFCC – N2409 Relatórios, UFCC – M2428A, UFCC – M2428B, UFCC – M2426A e UFCC – M2426B.

[BALLARD, 1966] BALLARD, D. **How to Operate an Amine Plant.** Hydrocarbon Processing 45.4, p. 137-144, 1966.

[COELHO, 2007] COELHO, A.M., MORAES, E.B., MACIEL, M.W. **Modelagem e Simulação dos Processos de Adoçamento e Desidratação de Gás Natural**. 4º PDPETRO - Campinas, 2007. 16 Mar. 2009

<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_5_1_0338-1.pdf>.

[CUMMINGS, 1998] CUMMINGS, A.L., MECUM, S. **Remove Heat Stable Salts for Better Amine Plant Performance**. 16 Fev. 2009

<http://www.mprservices.com/index_files/publications.htm>.

[CUMMINGS, 2005] CUMMINGS, A.L., WAITE, S.W., NELSEN, D.K. **Corrosion and Corrosion Enhancers in Amine Systems**. 10 Fev. 2009

<http://www.mprservices.com/index_files/publications.htm>.

[CURSO 1, 2005] Curso de Tratamento de DEA – Fundamentos e Teoria. RPBC. 2005. Arquivo Operacional da UFCC/RPBC.

[CURSO 2, 2005] Curso de Corrosão em Unidades de Tratamento DEA. RPBC. 2005. Arquivo Operacional da UFCC/RPBC.

[DAWODU, 1996] DAWODU, O.F., MEISEN, A. **Degradation of aqueous diethanolamine solution by carbon disulfide**. Gas Separation & Purification 10.1, p. 1-11, 1996.

[DEAN, 1984] DEAN, S.W. **Overview of Corrosion Monitoring in Modern Industrial Plants**. Corrosion Monitoring in Industrial Plants Using Nondestructive Testing and Electrochemical Methods. ASTM, p.197-220, 1984.

[DUPART, 1993] DUPART, T.R., BACON, T.R., EDWARDS, D.J. **Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants – Parts 1 & 2.** Hydrocarbon Processing, p.75-80, 89-94, 1993.

[HEDGES, 2004] HEDGES, B., BODINGTON, A. **A Comparison of Monitoring Techniques for Improved Erosion Control: A Field Study.** Corrosion 2004 – New Orleans. NACE, 2004.

[JAMAL, 2001] JAMAL, A., MEISEN, A. **Kinetics of CO induced degradation of aqueous diethanolamine.** Chemical Engineering Science 56.1, p.6743-6760, 2001.

[JAMBO, 2008] JAMBO, H.C.M., FÓFANO, S. **Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle.** Ed. Ciência Moderna, Rio de Janeiro, 2008.

[KOHL, 1997] KOHL A.K., NIELSEN, R. **Gas Purification.** 5ª Ed, p. 187-277. Elsevier, 1997.

[LAGE, 2008] LAGE, D.F.S., PAIVA, F.J.M., PASSOS, C.N., ARAUJO, M.A.S., BRASIL, N.I., CAMARGO, P.R.C. **Processos de Refino – Apostila do Curso de Formação de Engenheiros de Equipamentos Jr.** RH/UP/ECTAB, PETROBRAS. Rio de Janeiro, 2008.

[LANG, 1958] LANG, F.S., MASON, J.F. **Corrosion in Amine Gas Treating Solutions.** Corrosion, p. 65-68, 1958.

[LAWSON, 2003] LAWSON, G.L., CUMMINGS, A.L., MECUM, S. **Amine plant corrosion reduced by removal of bicine.** 11 Fev. 2009
<http://www.mprservices.com/index_files/publications.htm>.

[LUNSFORD, 1996] LUNSFORD, K.M., BULLIN, J.A. **Optimization of Amine Sweetening Units**. Proceedings of the 1996 AIChE Spring National Meeting – New York. 1996.

[MACNAB, 1971] MACNAB A.J., TRESEDER, R.S. **Materials Requirements for gas treating process**. Materials Performance, p. 21-26, 1971.

[MANUAL CORROSÃO, 2007] Manual de Monitoração da Corrosão do Refino – Volume II, Cap. II (Unidades de Tratamento com Aminas – DEA). Petrobras. Rev. 0. 2007.

[MANUAL UFCC] Manual da Unidade da Craqueamento Catalítico Fluido – Cap. VII. Arquivo Operacional da UFCC/RPBC.

[MARSH, 2003] COCO, J. ed. **The 100 Largest Losses 1972-2001 – Large Property Damage Losses in the Hydrocarbon-Chemical Industries**. 20ª ed. Marsh's Risk Consulting 2003.

[MEISEN, 1982] MEISEN, A., KENNARD, M.L. **DEA Degradation Mechanism**. Hydrocarbon Processing 61.10, p. 105-108, 1987.

[MENG, 2007] MENG, H., HU, X., NEVILLE, A. **A systematic erosion-corrosion study of two stainless steels in marine conditions via experimental design**. Wear 263, p. 355-362, 2007.

Normas e Padrões Petrobras e RPBC:

- N-076 – Materiais de Tubulação para Instalações de Refino e Transporte (rev. F, Nov. 2007)
- N-1483 – Gases – Determinação de H₂S (Método de “Tutwiler”) (rev. C, Abr. 2006)
- N-1594 – Ensaio Não-destrutivo – Ultra-som (rev. F, Mai. 2008)
- N-1771 – Determinação de Dietanolamina Livre, Total e Fixa (rev. C, Jun. 2006)
- N-2334 – Determinação de Ferro em Solução de Etanolamina (rev. A, Jan. 2007)
- N-21364 – Avaliação de Corrosão Interna através de Cupom de Perda de Massa (rev. A, Ago 2003)
- PE-5AB-01485E – Manual de Análises de Águas
- PE-5AB-00359H – Rotina de Análises da UFCC
- PE-4B-00293 – Padronização de Material para Tubulação

[SANTIN, 2003] SANTIN, J.L. **Ultra-Som – Técnica e Aplicação**. 2^a ed. Unificado Artes Gráficas e Editora, Curitiba, 2003.

[TEIXEIRA, 2006] TEIXEIRA, W.D., SANTANA, M.A., LIMA, Y.A. **Avaliação do Processo de Degradação da MEA no Sistema de Absorção de CO₂ em Gás de Queima**. Seminário Estudantil de Produção Acadêmica 10.1, 2006.

[TELLES, 2008] TELLES, P.C.S. **Tubulações Industriais – Materiais, Projeto, Montagem**. 10^a Ed, LTC, Rio de Janeiro, 2008.