

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
(PPGE3M).

ANÁLISE DE CORROSIVIDADE DE MISTURA NAFTA E CONDENSADO DE VAPOR
DE DILUIÇÃO, UM ESTUDO DE CASO DE CORROSÃO EM CORRENTE DE
PROCESSO DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Rodrigo Moraes Kunrath

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre, 2018.

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela Banca Examinadora.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Jane Zoppas Ferreira

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Ester Rieder – ULBRA

Prof. Dr. Tiago Facalde – IQ – PPGE3M – UFRGS

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi – PPGE3M – UFRGS

Prof^ª. Dr^ª. Jane Zoppas Ferreira – UFRGS

Coordenador do PPGE3M

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

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
(PPGE3M).

ANÁLISE DE CORROSIVIDADE DE MISTURA NAFTA E CONDENSADO DE VAPOR
DE DILUIÇÃO, UM ESTUDO DE CASO DE CORROSÃO EM CORRENTE DE
PROCESSO DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Rodrigo Moraes Kunrath
Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado junto ao Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, através do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientação: Professora Doutora Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, 2018.

AGRADECIMENTOS

As conquistas, por menores que sejam, não são feitas de forma solitária. Apoiados em trabalhos anteriores podemos evoluir na busca da verdade. Com o apoio de colegas, temos a ajuda para irmos adiante, suplementando nossos pontos fracos. Auxiliados e instruídos, temos um norte para seguir.

Agradeço aos colegas da Braskem, destacando-se o Grupo de Fornos e Técnicos de Operação de Olefinas 1. Sem eles, esse trabalho não teria ido adiante. Sem eles, a solução final não seria implementada.

Agradeço à equipe do LACOR, profissionais que acolheram o trabalho de uma forma bastante natural, humana e solidária. Deixo um agradecimento especial ao Felipe Samuel Goettems, envolvido em todas as etapas do trabalho.

Agradeço aos mestres e orientadores deste trabalho, Jane Zoppas Ferreira e Álvaro Meneguzzi. Sua orientação e segurança deram ao trabalho o que ele precisava para prosseguir.

A todos aqui citados, incluindo ainda muitos outros, muito obrigado. Vocês fizeram parte na solução do maior problema de integridade mecânica da unidade de Químicos Básicos do Rio Grande do Sul.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE SIMBOLOS.....	IX
RESUMO.....	X
ABSTRACT.....	XI
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 Sobre fornos de pirólise e sistema estudado	4
3.2 Histórico do problema	7
3.3 Tipos de corrosão esperados em sistemas de pré-pirólise	11
3.3.1 Corrosão aquosa.....	12
3.3.2 Corrosão associada à ação mecânica.....	14
3.3.3 Sulfetação em alta temperatura	15
3.3.4 Corrosão naftênica	17
3.4 Presença de fase aquosa em misturas a altas temperaturas.....	18
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
4.1 Avaliação visual da corrosão	22
4.2 Análise dos parâmetros de processo	22
4.3 Coleta de soluções	23
4.4 Determinação de pH e determinação de condutividade.....	25
4.5 Ensaio eletroquímico e testes de laboratório	26
4.6 Microscopias.....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Análise da morfologia da corrosão e depósitos	30

5.2	Análise das variáveis de processo e medições de espessura.....	34
5.3	Soluções e suas características.....	42
5.4	Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica.....	44
5.5	Microscopia após ensaio de polarização.....	48
6	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	58
6.1	Otimização energética com formação de fase aquosa inesperada e corrosiva.....	58
6.2	Recomendações de elevação de temperatura de processo e determinação de temperatura mínima.....	59
6.3	Acompanhamento com medições de espessura.....	59
7	CONCLUSÕES.....	60
7.1	Conclusão geral.....	60
7.2	Conclusões específicas.....	60
8	SOLUÇÕES ALTERNATIVAS E TRABALHOS FUTUROS.....	61
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado do papel do vapor de diluição no processo petroquímico.....	5
Figura 2 - Tela de sistema digital de controle distribuído (SDCD), destacando a pré-pirólise.....	6
Figura 3 - Esquema de isométrico do processo.....	8
Figura 4 - Saída do coletor de 16", em P6, para forno; com pontos de medição de espessura.....	8
Figura 5 - Trecho de P&ID com um dos ramos problemáticos destacados	9
Figura 6 - Linha do tempo, de 1982 a 2011	10
Figura 7 - Linha do tempo, de 2012 a 2016	11
Figura 8 - Limites termodinâmicos dos tipos de corrosão observados no ferro.....	13
Figura 9 - Tubulação sujeito a corrosão associada à ação mecânica.....	15
Figura 10 - Curvas de McConomy modificadas	16
Figura 11 - Perda de espessura generalizada e típica da sulfetação em alta temperatura.....	17
Figura 12 - Diagrama de fases água e n-pentano	19
Figura 13 - Diagrama de fases água e n-hexano	20
Figura 14 - Diagrama de fases água e n-nonano	20
Figura 15 - Sistema de condensação e coleta, onde gelo é responsável pela refrigeração	23
Figura 16 - Indicador de pressão do sistema das HV's, ponto de coleta da mistura VD e HC....	24
Figura 17 - Indicador de pressão de tubulação anterior ao DSH, ponto de coleta do VD.....	24
Figura 18 - Amostras das correntes de processo	25
Figura 19 - Célula de ensaio com tampa e em ensaio	27
Figura 20 - A esquerda, tampa. A direita, célula com fluido analisado em P11	28
Figura 21 - Microscópios portáteis de 400x e 200x de aumento.....	29
Figura 22 - Microscópio eletrônico de varredura utilizado	29
Figura 23 - Detalhe de corrosão em trecho de 16"	30
Figura 24 - Trecho de tubulação de 16" que furou em operação.....	31
Figura 25 - Trecho de tubulação de 6", curva após válvula de controle.....	32
Figura 26 - Flange imediatamente a jusante de válvula de controle	33
Figura 27 - Linha de 6" a montante do HTC	33
Figura 28 - Curva após válvula de controle sem depósito e com erosão	34
Figura 29 - Temperatura de operação F01 em 20 anos	36
Figura 30 - Temperatura de operação F02 em 20 anos	37
Figura 31 - Temperatura de operação F03 em 20 anos	37
Figura 32 - Temperatura de operação F04 em 20 anos	37
Figura 33 - Temperatura de operação F05 em 20 anos	38
Figura 34 - Temperatura de operação F06 em 20 anos	38
Figura 35 - Temperatura de operação F07 em 20 anos	38

Figura 36 - Temperatura de operação F08 em 20 anos	39
Figura 37 - Temperatura de operação F09 em 20 anos	39
Figura 38 - Temperaturas da mistura VD e HC do 11F02	41
Figura 39 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a fase aquosa em aço SA-335 P11. 45	
Figura 40 - Curva de polarização potenciodinâmica para a fase aquosa em aço SA-213 T91... 46	
Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o VD puro em aço SA-335 P11..... 46	
Figura 42 - Curva de polarização potenciodinâmica para o VD puro em aço SA-213 T91..... 47	
Figura 43 - Sobreposição das curvas de condensado de VD e fase aquosa em aço SA-335 P1148	
Figura 44 - Superfícies após ensaio de polarização - P11, à esquerda, e T91, à direita. 49	
Figura 45 - Microscopia, 200x - P11, à esquerda e ao centro, e T91, à direita. 49	
Figura 46 - Microscopia 400x - P11, à esquerda e ao centro, e T91, à direita. 50	
Figura 47 - MEV 500x - P11..... 51	
Figura 48 - MEV 3500x - P11..... 52	
Figura 49 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 1, ponto 1 - P11..... 53	
Figura 50 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 1, ponto 2 - P11..... 53	
Figura 51 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 1, ponto 3 - P11..... 53	
Figura 52 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 2, ponto 1 - P11..... 54	
Figura 53 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 2, ponto 2 - P11..... 54	
Figura 54 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 2, ponto 3 - P11..... 54	
Figura 55 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 3, ponto 1 - P11..... 55	
Figura 56 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 3, ponto 2 - P11..... 55	
Figura 57 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 3, ponto 3; Região - P11 55	
Figura 58 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 3, ponto 4 - P11..... 56	
Figura 59 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 4, ponto 1 - P11..... 56	
Figura 60 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 4, ponto 2 - P11..... 56	
Figura 61 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 4, ponto 3; Região - P11 57	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição nominal do SA-335 Gr. P11	22
Tabela 2 - Comparação das composições nominais do SA-335 Gr. P11 e SA-213 Gr. T91	26
Tabela 3 - Composição química dos aços baixa liga, P11 e P22	34
Tabela 4 - Composição química do aço carbono AS-516 Gr. 60.....	35
Tabela 5 - Composição química do aço carbono AS-106 Gr. B	35
Tabela 6 - Diferenças de projeto entre fornos 01 a 09 e 14 e 15.....	40
Tabela 7 - Média de medições de espessura das linhas próximas às válvulas de controle (HV) no 11F02.....	41
Tabela 8 - Taxas de corrosão do cupom de corrosão instalado no 11F02.....	42
Tabela 9 - pH e condutividade dos fluidos analisados	43
Tabela 10 - Medidas obtidas após polarização potenciodinâmica, para diversos fluidos analisados.	45

LISTA DE SÍMBOLOS

AD – Água Desmineralizada. Água utilizada para produção de vapor.

API – *American Petroleum Institute*, Instituto de Petróleo Americano. Associação comercial da indústria de petróleo e gás natural.

ASME – *American Society of Mechanical Engineers*, Sociedade Americana de Engenheiros Mecânicos.

CNTP – Condições normais de temperatura e pressão.

Diagrama E-pH – Diagrama que sumariza o comportamento termodinâmico de um metal e subespécies, tendo o potencial (E) nas ordenadas e pH nas abscissas.

DSH – *Dilution Steam Heater*, Aquecedor de Vapor de Diluição. Bancada de aquecimento do VD.

ECO – *Economizer*, Pré-aquecedor de água desmineralizada.

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia.

F01 à F09 – Nomes dados aos fornos estudados.

HPSS – *High Pressure Steam Superheater*, Superaquecedor de vapor de alta pressão.

HTC – *High Temperature Coil*, Serpentina de Alta Temperatura. Na bancada de convecção, último estágio de pré-aquecimento da mistura entre VD e nafta antes do processo de pirólise.

MEV – Microscópio eletrônico de varredura.

NPH – *Naphtha Preheater*, Pré-aquecedor de Nafta. Parte da zona de convecção responsável pelo aquecimento e evaporação parcial da nafta.

P&ID – *Piping and Instrumentation Diagram*, Diagrama de tubulação e instrumentação. Diagrama detalhado do processo de produção, mostrando tubulações, vasos, fluxo de processo, instrumentação e sistema de controle.

pH – Potencial de hidrogênio.

SDCD – Sistema Digital de Controle Distribuído. Sistema de controle computadorizado para processos de produção.

TAN – *Total Acid Number*, Número Ácido Total. Método de medição de acidez.

TBPS – *Di-tert-Butyl Polysulfide*, Polissulfeto Di-tert-butil. Agente sulfetante.

VD – Vapor de Diluição. Vapor de água utilizado em circuito semi-fechado no processo de pirólise.

RESUMO

A corrosão aquosa pode estar presente até mesmo em condições de pressão e temperatura onde a água pura não formaria eletrólito. A presença dessa corrosão pode ser explicada pelo equilíbrio termodinâmico de fases, em que água no estado líquido pode estar dissolvida em compostos com ponto de ebulição maior. Por não ser esperado, esse tipo de corrosão aquosa é de difícil detecção e tem diagnóstico ainda mais complicado. Este trabalho foi desenvolvido como um estudo de caso de corrosão ocorrida em um processo petroquímico, imediatamente após a mistura entre vapor de diluição, gerado a partir de água de processo, e nafta. Após uma revisão dos possíveis mecanismos ativos no sistema estudado, e cruzamento de dados de histórico de inspeção, taxas de corrosão e temperaturas de processo, foram feitos testes laboratoriais para verificação da hipótese levantada.

Utilizando a mesma metalurgia empregada nos equipamentos danificados, SA-335 Gr. P11, ensaios eletroquímicos com os fluidos de processo indicaram elevada taxa de corrosão no condensado de vapor de diluição e taxas ainda maiores na fase aquosa após a mistura de vapor de diluição e nafta. De forma comparativa, foram feitos ensaios com aço SA-213 Gr. T91, estes apresentaram baixa taxa de corrosão.

Análises de EDS, juntamente com microscopias ópticas e eletrônicas de varredura realizadas imediatamente após os ensaios de polarização ajudaram a definir a morfologia da corrosão e as características do depósito formado durante os testes. Os depósitos se concentraram ao redor dos alvéolos e apresentaram o carbono como o principal elemento constituinte.

Após os ensaios, foi recomendada a elevação da temperatura de processo acima do ponto de condensação. Pode-se afirmar que, onde houve controle da temperatura de mistura, as novas taxas de corrosão tenderam a zero.

ABSTRACT

Aqueous corrosion may be present even when pressure and temperature conditions are not sufficient for pure water to become an electrolyte. The presence of this kind of corrosion may be explained by the thermodynamic phase equilibrium, where liquid water is dissolved in higher ebullition point substances. For not being expected, this kind of corrosion is hard to identify, having its diagnose still a more complex feature. This work is presented as a case study of a corrosion found within a petrochemical process, right after the mixture between dilution steam, generated from process water, and naphtha. After a review of the possible active damage mechanisms for the studied system, together with the crossing of data from inspection history, corrosion rates and process temperatures, laboratorial tests were performed to verify the proposed hypothesis.

Using the same metallurgy employed in the damaged equipment, SA-335 Gr. P11, the electrochemical tests with the process fluids indicated a high corrosion rate for the dilution steam condensate and even higher rates for the aqueous phase after the mixture of dilution steam and naphtha. In a comparative way, tests with SA-213 Gr. T91 steel were carried out and presented low corrosion rate.

EDS analysis, optic and scanning electron microscopies were performed right after the polarization tests and helped defining the corrosion morphology and characteristics of the fouling generated during the tests. The fouling is concentrated around the pits and have carbon as its main constituent.

After the tests, this study recommended increasing the process temperature to a higher value than the condensation point. It can be affirmed that, where there was proper control of the process mixture temperature, the new corrosion rates tended to zero.

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem por objetivo descrever um estudo de caso de corrosão real, ocorrido na indústria petroquímica brasileira. A corrente de processo nominal envolvida é uma mistura de vapor de nafta com vapor de água, anterior ao processo petroquímico de pirólise. Tanto por não ser esperado, como por não haver histórico de corrosão nessa corrente de processo desde a partida da planta em questão, de 1984 até cerca de 2008, a empresa envolveu diversos grupos de estudo na tentativa de descoberta da causa raiz do problema. Em meados 2016, a equipe que desenvolveu este trabalho, em uma parceria entre universidade e empresa, toma conhecimento do problema e o começa a estudar. As análises de processo realizadas, o procedimento experimental adotado, as discussões sobre os resultados e as conclusões são abordadas de forma coordenada.

Para produção de polímeros a partir de nafta, a indústria petroquímica se utiliza de uma operação unitária realizada em fornos de pirólise. Para que tal operação seja viável, é necessária a adição de vapor de água à carga de nafta. Antes de iniciar seu craqueamento, porém, a corrente que contém a mistura de hidrocarbonetos e vapor de água pode passar por outras etapas de processo, como pré-aquecimentos e controle de vazão. O estado físico e as propriedades dos fluidos nessas etapas podem as vezes ser uma incógnita, tornando difícil a previsão dos mecanismos de dano associados à corrente de processo.

Esse trabalho é apresentado como um estudo de caso e determinação de causa básica de um problema, onde a corrente de processo estudada, uma mistura de nafta com vapor de água, após mais de 20 anos de operação sem problemas de integridade, começa a ter perda de espessura de forma inexplicável. Uma abordagem acadêmica e metodológica é tomada para se resolver esse problema industrial. Os dados de inspeção são confrontados com os parâmetros de processo, sendo as análises posteriores uma consolidação da linha de pensamento levantada. Esperar o inesperado, o que não está no projeto, torna-se crucial para a determinação da causa básica em uma análise de falhas.

O uso de amostras dos fluidos de processo, seguidas por ensaios de polarização potenciodinâmica se mostrou como uma válida e poderosa ferramenta para análise do problema.

O procedimento experimental e as discussões sobre os resultados são apresentados no desenvolver do estudo. Antes, porém, é feita uma revisão de literatura, verificando-se as potenciais causas do problema e embasando as futuras conclusões.

Fica evidente o papel da engenharia de corrosão em plantas de processo, podendo dar um olhar mais focado na mecânica dos mecanismos de deterioração. Tal olhar permite uma visão mais criteriosa das variáveis do processo relacionadas com os fenômenos corrosivos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo determinar as causas básicas da corrosão/erosão observada em fornos de pirólise específicos de uma planta petroquímica brasileira. O sistema abrange o início do ponto de mistura entre vapor de diluição e nafta, até a serpentina de alta temperatura. Nove equipamentos apresentam o problema, sendo que os mesmos nove apresentam configuração similar construtiva, de temperatura e de pressão.

2.2 Objetivos específicos

1. Avaliar o efeito da temperatura de processo na taxa de corrosão.
2. Avaliar se o tipo de configuração da planta possui relação com a taxa de corrosão.
3. Comprovar que o material de processo segue o projeto.
4. Identificar o mecanismo de corrosão no sistema.
5. Verificar a resistência da liga SA-213 Gr. T91 ao meio corrosivo.

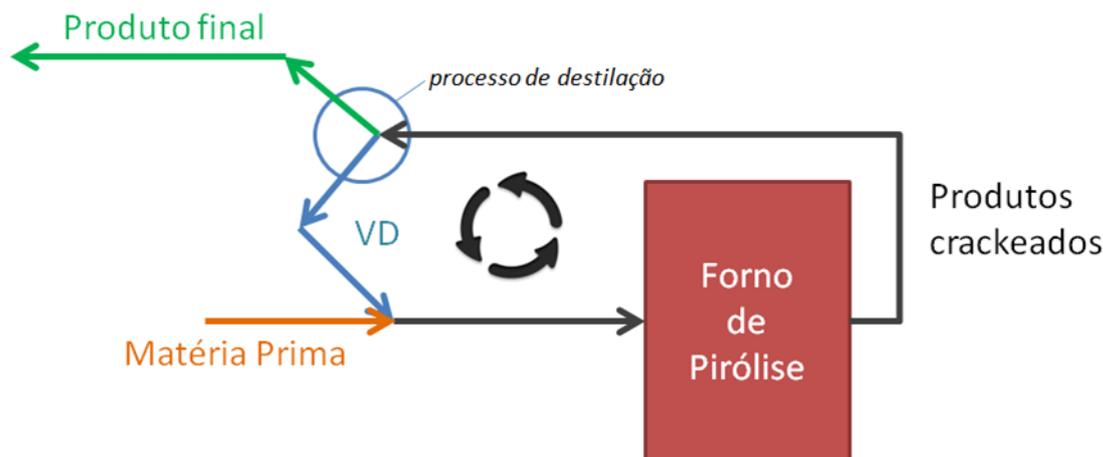
3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Sobre fornos de pirólise e sistema estudado

O processo petroquímico de pirólise consiste na quebra de moléculas maiores, como as moléculas de nafta, em moléculas menores, e com maior valor de mercado, através de reações altamente endotérmicas. A palavra pirólise é conjunta dos derivados gregos piro “fogo” e lise “separação”. Assim, através de fornos onde a temperatura externa, ou temperatura de pele, dos tubos beira 1100°C é possível a reação de quebra de moléculas como n-pentanos em eteno e propeno. Essa operação é muitas vezes mencionada como craqueamento térmico, ou simplesmente craqueamento. (Jukić, 2013) (Mall, 2011) (Tham, 2014) (Chauvel & Lefebvre, 1985)

Como forma de facilitar a reação, como também torná-la viável economicamente, é adicionado vapor de água na corrente de carga líquida. O objetivo desta adição é reduzir a pressão parcial da nafta e permitir o seu craqueamento. O vapor de água adicionado na nafta é industrialmente denominado vapor de diluição (VD). É possível manipular a quantidade desse vapor de diluição para melhorar a seletividade de certos produtos mais atrativos economicamente. Como os principais produtos petroquímicos consistem em eteno e propeno, a quantidade de vapor de diluição gira entre 50 e 70% da quantidade de nafta. (Matar & Hatch, 1994) (Chauvel & Lefebvre, 1985)

De forma geral, a indústria petroquímica base nafta trabalha com uma proporção de vapor de diluição para nafta de 1:2. Isto é, a cada parte de VD, duas partes de nafta são adicionadas no processo de pirólise. Teórica e simplificadamente, o VD opera em um circuito fechado, sendo que as perdas que ocorrem no sistema são repostas com vapor de origem externa. Pelo alto custo, incluindo o ambiental, que incorreria em uma suposta injeção de vapor externo para o processo de pirólise, a criação de uma unidade destinada especialmente para a separação do VD da fração de hidrocarbonetos é fundamental para a continuidade operacional de uma unidade de olefinas. A figura 1 mostra uma simplificação do ciclo teórico do vapor de diluição no processo de pirólise. (Chauvel & Lefebvre, 1985) (Braskem, 2015) (Matar & Hatch, 1994) (Jukić, 2013)

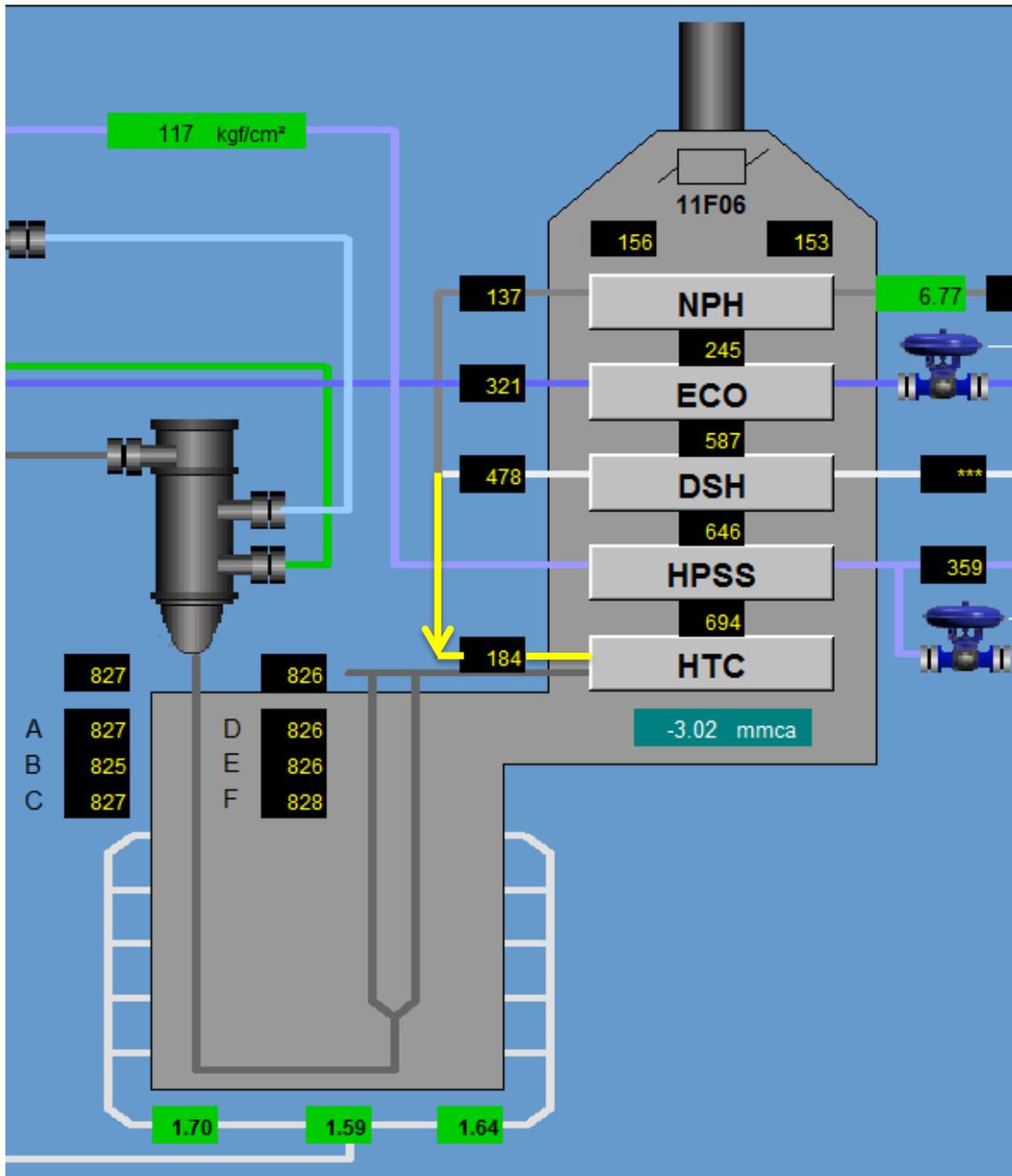


VD: Vapor de diluição
 Fonte: Autor

Figura 1 - Esquema simplificado do papel do vapor de diluição no processo petroquímico.

Os fornos de pirólise são equipamentos que são projetados na vanguarda da tecnologia, assim é comum variações nos seus projetos construtivos. Entretanto, eles podem ser divididos em três partes: radiação, geração de vapor de água e convecção. A zona de radiação é a zona onde os tubos estão expostos a luz da chama dos queimadores, sendo a transferência de calor dominada pelo fenômeno que lhe nomeia. A zona de geração de vapor de água é responsável por interromper o processo de pirólise, resfriando bruscamente as reações com variação de temperatura de 811°C para 354°C em alguns milissegundos. Para se atingir tal façanha, se utiliza água trocando calor latente a 341°C; que por sua vez se transforma em vapor. Por último, a zona de convecção, na qual o problema deste estudo está localizado, é uma zona responsável pelo aproveitamento energético do calor dos gases de combustão da radiação. Ainda no forno e anterior ao processo de pirólise, as correntes de processo nafta, vapor de diluição e mistura nafta-vapor de diluição serão pré-aquecidas com os gases quentes da radiação. (Kolmetz, 2002) (Tham, 2014) (Braskem, 2016)

Na figura 2, é possível visualizar o esquema similar ao do forno envolvido nesse estudo. A corrente de processo estudada compreende, como já mencionado, a zona de convecção, e mais precisamente, a parte da mistura entre vapor de diluição e nafta anterior ao seu aquecimento na bancada de alta temperatura (*High temperature coil*, HTC). Essa corrente está destacada em amarelo na figura, podendo ser nomeada como mistura pré-pirólise. As bancadas da convecção são, em ordem de proximidade com a chaminé, pré-aquecimento de nafta (*Naphtha preheater*, NPH), economizador (*Economizer*, ECO), aquecedor de vapor de diluição (*Dilution steam heater*, DSH), superaquecedor de vapor de alta pressão (*High pressure steam superheater*, HPSS) e serpentina de alta temperatura (*High temperature coil*, HTC). (Braskem, 2016) (Braskem, 2012)



Bancadas da convecção: Naphtha Preheater (NPH), Economizer (ECO), Dilution Steam Heater (DSH), High Pressure Steam Superheater (HPSS) e High Temperature Coil (HTC)
Destacado em amarelo: Zona de pré-pirólise e objeto do estudo.
Em quadros negros com grafia em amarelo: Temperaturas de processo em graus Celsius, desde as bancadas da convecção, chaminé ou passes de A à F das zona de radiação.
Fonte: Braskem, adaptado pelo autor.

Figura 2 - Tela de sistema digital de controle distribuído (SDCD), destacando a pré-pirólise

O tipo de convecção usado no projeto do forno é deslocado em relação à linha de centro da radiação. Essa configuração oferece duas principais vantagens. A primeira é o fato da bancada mais inferior, HTC, não enxergar a chama dos queimadores, reduzindo assim a variação de temperatura na saída da bancada. A segunda vantagem é uma sustentação mais fácil e de melhor controle dos tubos da radiação, feita do lado externo da fornalha. (Braskem, 2016)

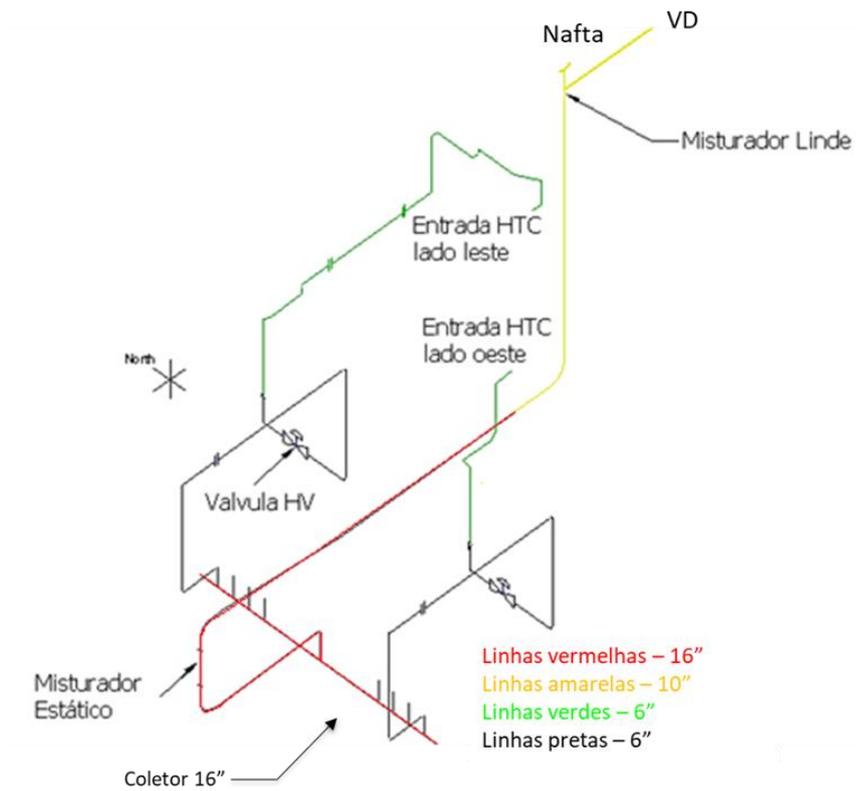
Após um pré-aquecimento em 80°C, a nafta entra na bancada NPH, atingindo aproximadamente 160°C e 4,4kgf/cm²m ficando parcialmente evaporada. Por sua vez, o vapor de diluição sai da bancada DSH em torno de 450°C e superaquecido. Os dois fluidos, nafta e vapor de diluição, após saída do NPH e DSH, são então misturados em um equipamento denominado misturador Linde. A súbita redução de pressão parcial do hidrocarboneto e o súbito aumento de temperatura na nafta visa resultar em uma vaporização do restante da nafta líquida. O fluxo altamente turbulento assegura uma mistura homogênea. (Braskem, 2016) (Braskem, 2012)

Pela temperatura que opera, é considerado que a zona de convecção seja isenta de mecanismos de corrosão. A temperatura é normalmente alta o suficiente para não existir eletrólito, e normalmente não tão alta a ponto de sulfidação a alta temperatura ser um problema. Quaisquer distúrbios de processo, porém, podem ocasionar deterioração de um sistema perigoso, que trabalha com gases tóxicos e inflamáveis. Como agravante, as técnicas de inspeção convencionais são questionáveis e de difícil implantação, seja por limitação das próprias técnicas na temperatura que o sistema opera ou pelos riscos ocupacionais que são oriundos de sua aplicação. (Braskem, 2018) (API RP 571, 2011) (NACE, 2002)

3.2 Histórico do problema

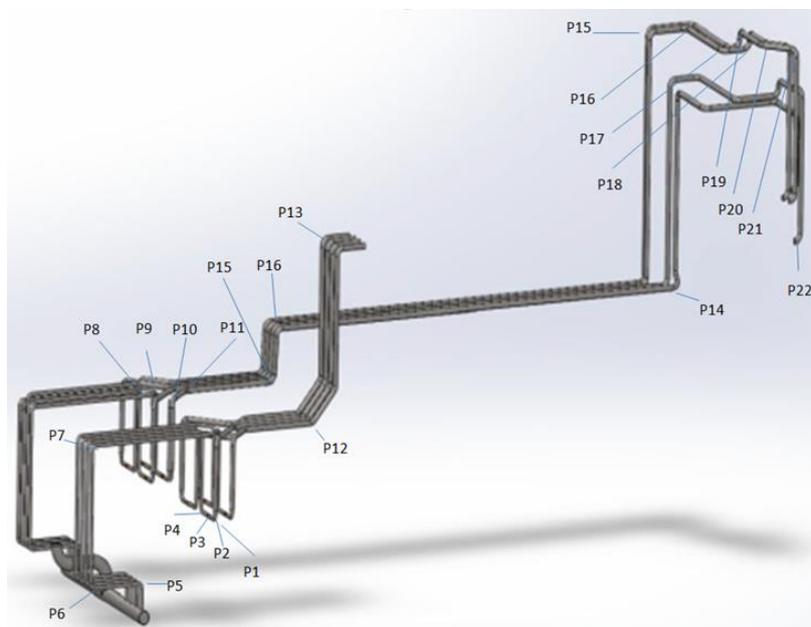
O sistema abrangido no estudo compreende nove fornos, denominados de F01 a F09. Mais especificamente, as linhas onde a deterioração acontece são as destacadas em amarelo na tela do SDCD (figura 2) e trecho de P&ID (figura 5). Fisicamente, do ponto onde acontece a mistura entre nafta e vapor de diluição até a entrada do HTC, o sistema compreende um caminho de fluido de mais de 20 metros de tubulação. (Braskem, 2015) (Braskem, 2012)

Após mistura da nafta com o vapor de diluição no Misturador Linde, o sistema de tubulações deriva, através de um coletor, para oito tubulações com válvulas de controle. Antes de entrar na bancada HTC, as oito tubulações sofrem mais uma derivação simples. Um esquema de isométrico é apresentado na figura 3, com um desenho de dimensões proporcionais a partir do coletor de 16'' sendo apresentado na figura 4. (Braskem, 2015) (Braskem, 2012)



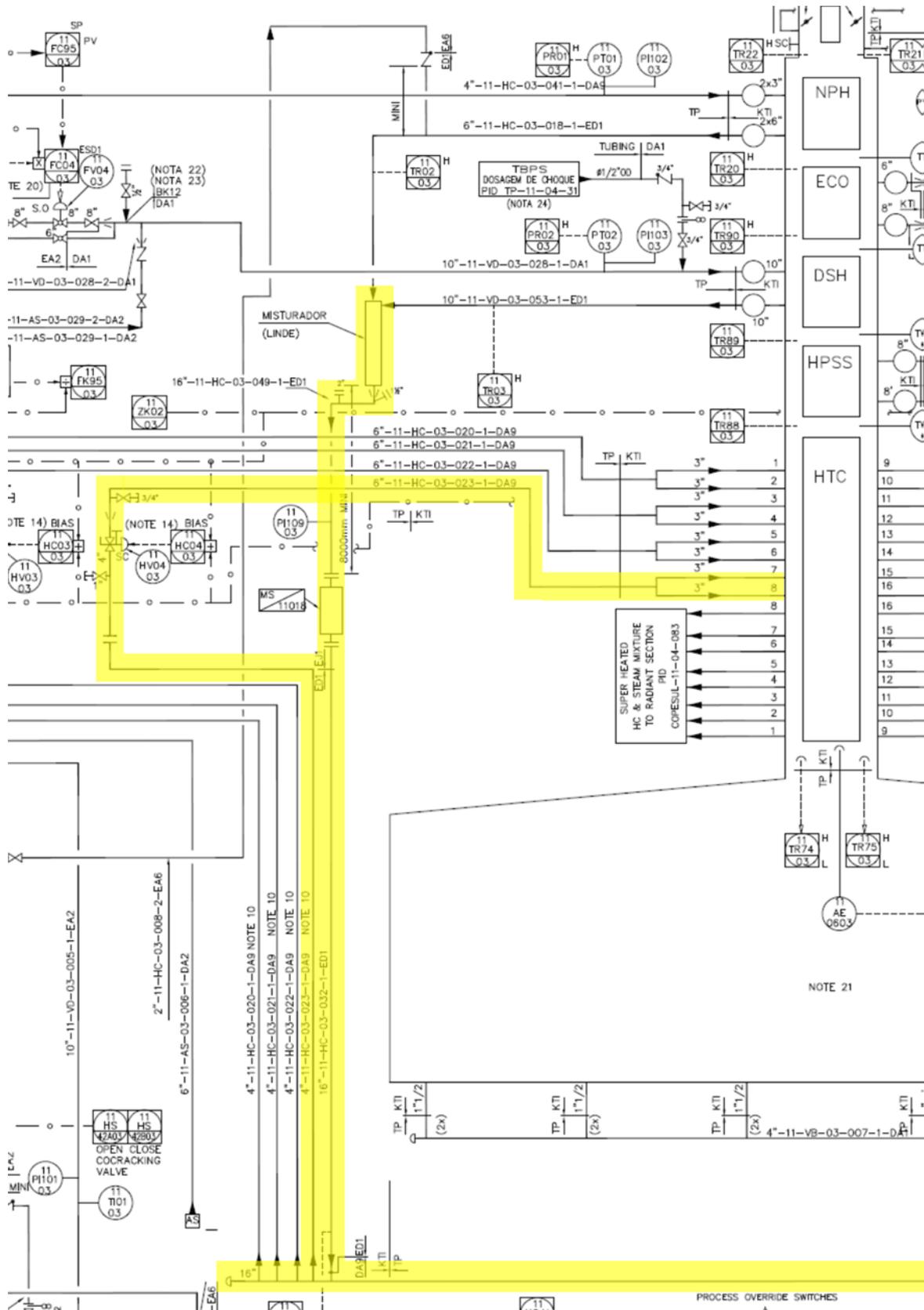
Fonte: Braskem

Figura 3 - Esquema de isométrico do processo



Fonte: Braskem

Figura 4 - Saída do coletor de 16', em P6, para forno; com pontos de medição de espessura.

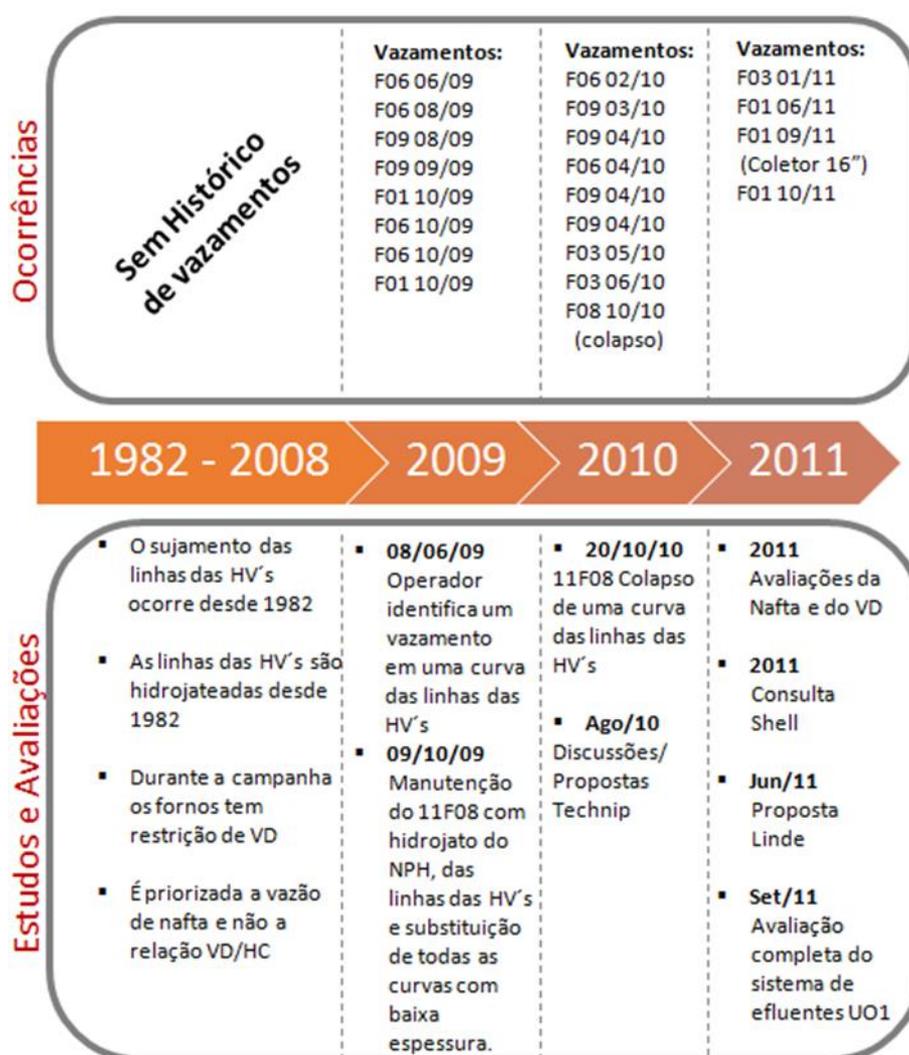


Fonte: Braskem, adaptado pelo autor.

Figura 5 - Trecho de P&ID com um dos ramos problemáticos destacados

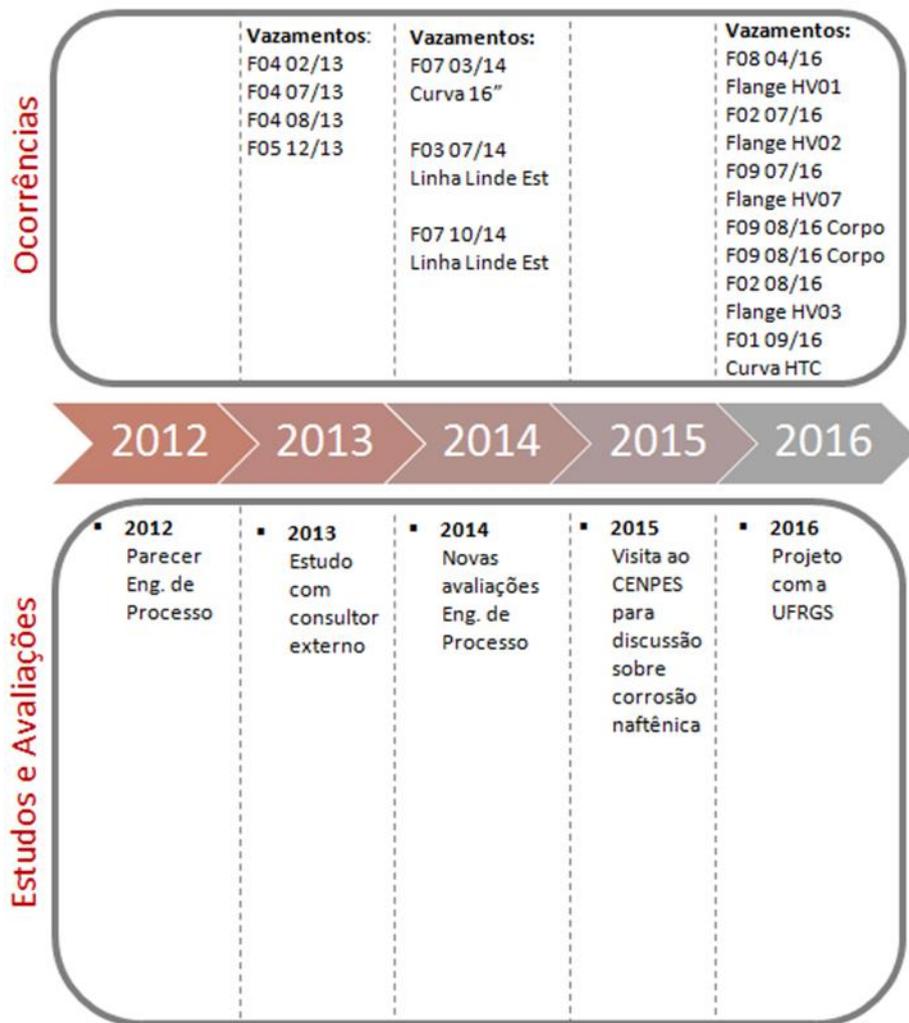
Nas figuras 6 e 7 está esquematizada a linha do tempo do sistema com problemas até o início do estudo. Desde a partida dos fornos em 1982 até 2009, não houveram relatos de vazamentos no sistema. O que sempre foi observado, porém, foi o sujamento das linhas. (Braskem, 2015)

A partir de 2009, algumas tubulações do sistema começaram a apresentar vazamentos. Desde então, a causa raiz do problema não foi entendida, sendo que soluções paliativas foram adotadas no âmbito de frequência de inspeção, redução de velocidade de escoamento com tubulações de diâmetro maior, e revestimento resistente à corrosão nos trechos mais críticos. O revestimento mais utilizado e com maior sucesso foi obtido através de metalização com liga a base de carbeto de cromo. (Braskem, 2015)



Fonte: Braskem

Figura 6 - Linha do tempo, de 1982 a 2011



Fonte: Braskem

Figura 7 - Linha do tempo, de 2012 a 2016

3.3 Tipos de corrosão esperados em sistemas de pré-pirólise

Existem diversas formas de corrosão que podem acontecer em materiais metálicos. Nesse item serão apresentados alguns dos tipos de corrosão que são usualmente encontradas em sistemas petroquímicos, em especial sistemas de pré-pirólise. (API RP 571, 2011) (Bradford, 2001) (Groysman, 2017)

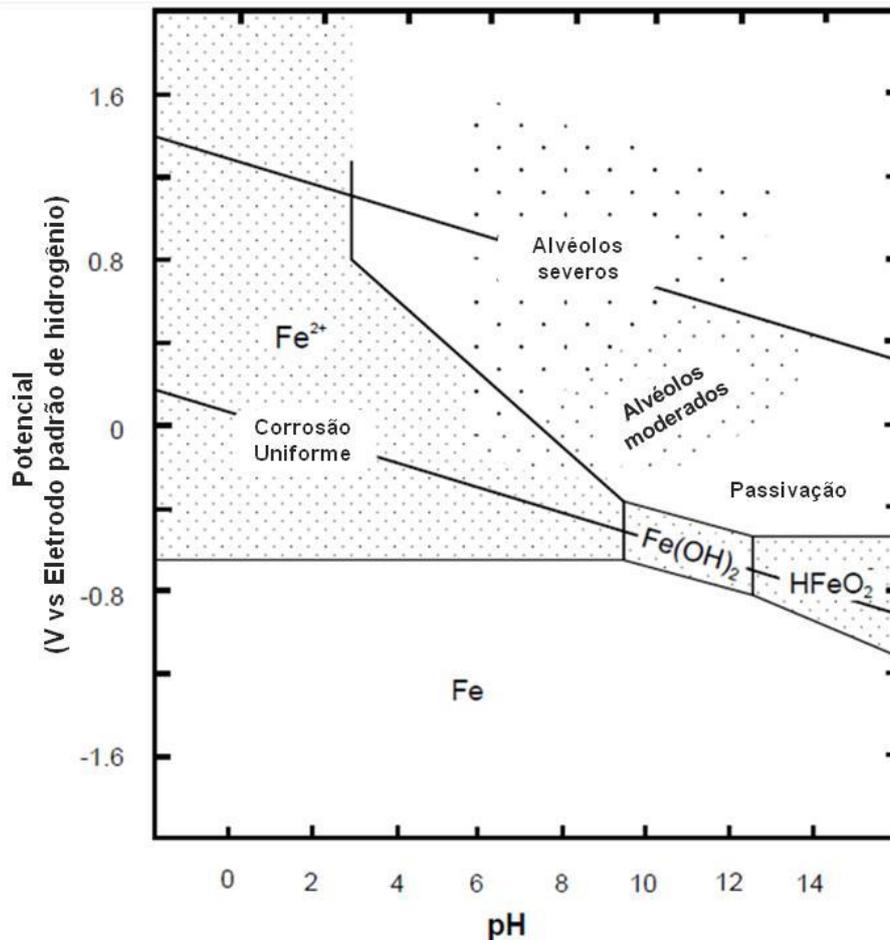
3.3.1 Corrosão aquosa

Sendo um dos mecanismos de corrosão mais comuns, a corrosão eletroquímica está presente no nosso dia a dia. Graças às reações eletroquímicas podemos ter reações de oxirredução em temperaturas muito inferiores às normalmente necessárias à da oxidação direta. O potencial eletrostático altera os níveis de Fermi dos elétrons no metal, facilitando o transporte dos elétrons nas reações de oxirredução. (Roberge R. Pierre, 2000) (Callister, 2007)

A eletroquímica permite a vida na forma que a conhecemos, mas também traz consigo alguns ônus. A corrosão eletroquímica é um deles.

A corrosão eletroquímica ocorre quando existe transferência eletrônica entre três precursores: cátodo, ânodo e eletrólito. No fenômeno mais comum de corrosão do aço carbono, o material age tanto como cátodo e ânodo, sendo a água o eletrólito. Meios onde o eletrólito principal é a água são muitas vezes denominados de meios aquosos, sendo a corrosão que neles acontece chamada de corrosão aquosa. (von Baeckmann, Schwenk, & Prinz, 1997) (Roberge R. Pierre, 2000) (McCafferty, 2015) (Burstein, Shreir, & Jarman, 1994)

Modelos termodinâmicos procuram explicar a atividade teórica de metais em meios pré-determinados. Como melhor exemplo entre eles estão os diagramas E-pH ou diagramas de Pourbaix. Esses diagramas imprimem em seus eixos o potencial eletroquímico e pH, representando o estado termodinâmico de um metal no seu conteúdo. No caso do ferro, elemento representativo de uma liga de aço, observa-se maior tendência termodinâmica para corrosão em meios ácidos. Na figura 8 é mostrado o diagrama E-pH do ferro. (NACE, 2002) (Pourbaix & Staehle, 1973) (NACE, 2010) (Burstein, Shreir, & Jarman, 1994)



Fonte: (Roberge R. Pierre, 2000), adaptado pelo autor

Figura 8 - Limites termodinâmicos dos tipos de corrosão observados no ferro

Na prática, se torna evidente a relevância do meio para os fenômenos de corrosão eletroquímica. Assim, é comum na indústria a tentativa de manipulação desta variável para combater esse tipo de corrosão. Pintura inibe as interações eletrólito metal, processos visam reduzir a condutividade do meio, mudanças de pH movem as reações para estados termodinâmicos desejados. Inúmeras são as possibilidades. (ASTM G170-01a, 2004) (Liu, Dean & Bosen, 1995) (NACE, 2004) (AkzoNobel, 2011) (NACE, 2013)

Destaca-se a condutividade elétrica do meio, sendo este parâmetro um dos mais importantes no controle da corrosão eletroquímica. Em meios não condutores não há corrosão. Mesmo em meios de caráter predominantemente ácido, como no caso da nafta pura, podemos não observar corrosão por baixa condutividade elétrica. Nesse quesito, o estado físico do meio tem um papel importante, os estados sólido e gasoso da água não conduzem eletricidade com baixas diferenças de potencial, não sendo corrosivos. (Groysman, 2010) (Groysman, 2017) (McCafferty, 2015)

No setor de Óleo e Gás e petroquímico, a corrosão aquosa pode ser ainda mais severa. Para esse ramo, são as reduções de pH em fases aquosas após o contato com produtos de petróleo o maior ponto de atenção. Na prática recomendada 571 do API esse mecanismo de deterioração é nominado como Corrosão Ácida Orgânica Aquosa. Compostos orgânicos presentes no petróleo cru se decompõem em fornos para formar ácidos orgânicos de baixo peso molecular, incluindo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico. (API RP 571, 2011) (Frankel, 2003) (Shell, 2011)

Ácidos de menor peso molecular, como o fórmico e acético são os mais corrosivos, eles são solúveis em nafta e são extraídos nas fases aquosas, uma vez que a água condensa, contribuindo para a redução de pH. Conforme a prática recomendada, esse tipo de corrosão tende a ocorrer onde a água acumula ou onde o fluxo de hidrocarbonetos direciona gotículas de água contra a superfície de metais. O mecanismo é sensível à taxa de fluxo e tende a ser mais severo em áreas turbulentas. (API RP 571, 2011) (Frankel, 2003) (Groysman, 2016)

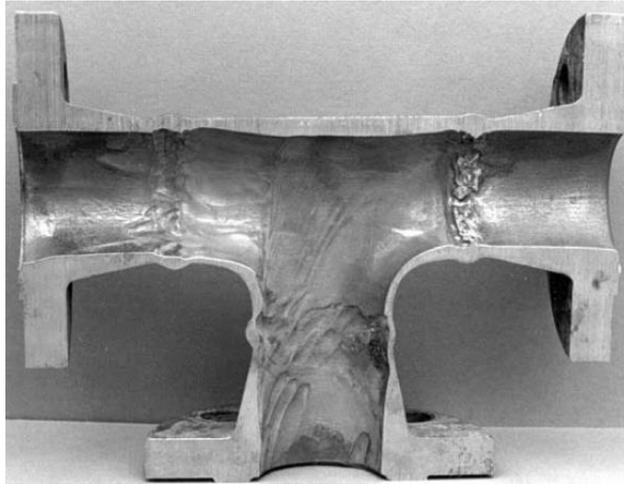
3.3.2 Corrosão associada à ação mecânica

Quando uma ação sinérgica existe entre corrosão e tensão, o material metálico pode estar sujeito à chamada corrosão associada à ação mecânica. Essa ação pode ser aplicada diretamente no material através de esforços de tração, compressão e torção, como também pode ser aplicada à superfície do material através do meio, como por fluidos escoando em alta velocidade. (Groysman, 2010) (Groysman, 2017) (Miksic, Furman, & Kharshan, 2009)

A corrosão-erosão é a ação conjunta envolvendo os dois fenômenos, corrosão e erosão, na presença de fluido corrosivo, levando a perda acelerada de material. (Bradford, 2001) (Frankel, 2003)

É muito difícil estimar a vida residual de um equipamento sujeito a corrosão-erosão. Pequenas alterações no regime de escoamento, inesperada entrada de ar na água circulante, adição de novos obstáculos que mudem a velocidade, presença de gases agressivos (H_2S , HCl e CO_2), queda da temperatura abaixo do ponto de orvalho podem resultar em repentino desenvolvimento de corrosão-erosão. Assim, o surgimento das falhas pode ocorrer em um período curto, mesmo em um sistema que venha operando bem por longa data. (API RP 571, 2011) (Groysman, 2017) (Shell, 2011) (NACE, 2008)

Na figura 9 pode ser visualizada a importância da turbulência para a corrosão associada a ação mecânica. É nos reforços de solda que as zonas turbulentas incrementam os fenômenos de turbulência, e conseqüentemente de corrosão-erosão. (Bradford, 2001)



Fonte: (Bradford, 2001)

Figura 9 - Tubulação sujeito a corrosão associada à ação mecânica

3.3.3 Sulfetação em alta temperatura

Sulfetação em alta temperatura, também conhecido como corrosão sulfídica, é a corrosão do aço carbono e outras ligas a partir de suas reações com compostos de enxofre em ambientes de alta temperatura. Esse mecanismo de dano afeta todos os materiais a base de ferro e níquel, incluindo aços inoxidáveis. Por ser movida por oxidações diretas e não meios eletroquímicos, a sulfetação em alta temperatura pode ocorrer em ambientes não condutores de eletricidade. (API RP 571, 2011) (Frankel, 2003) (API RP 939-C, 2011)

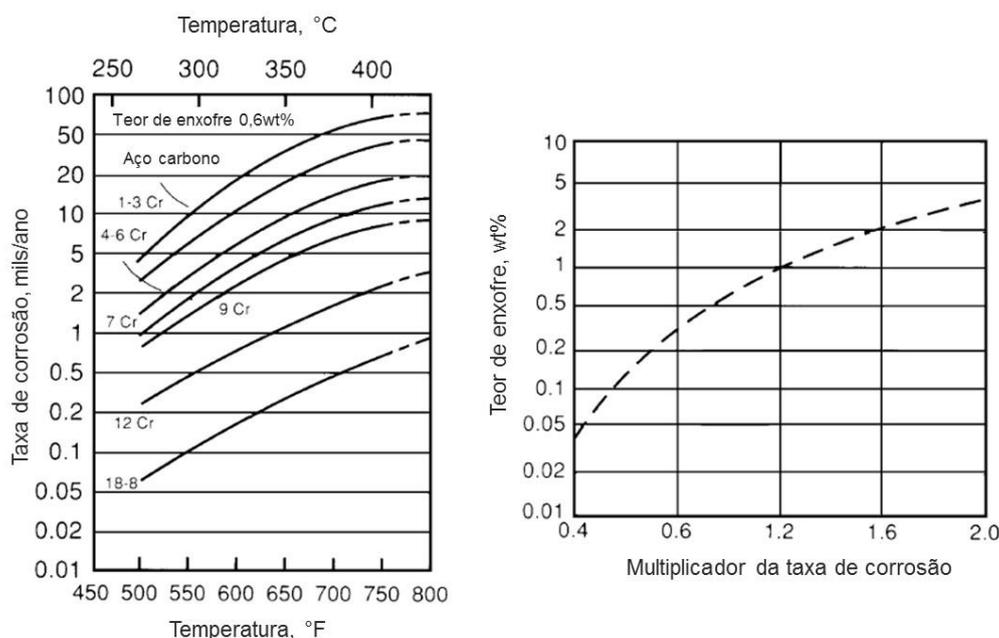
Fatores principais que afetam a sulfetação são a temperatura, composição do material e concentração dos compostos corrosivos de enxofre. Teores maiores de cromo em solução sólida na liga metálica é um dos principais parâmetros de controle do mecanismo, pois esse elemento auxilia na formação de uma camada protetiva e estável de sulfetos. (Frankel, 2003)

Os compostos de enxofre originados a partir do petróleo incluem polissulfetos, sulfeto de hidrogênio, mercaptanas, sulfetos alifáticos, dissulfetos e tiofenos. Com exceção dos tiofenos, todos esses compostos são reativos no metal. Dependendo das particularidades do processo, a corrosão pode ocorrer na forma de perda de espessura uniforme, ataque localizado ou corrosão-erosão. (Frankel, 2003) (Bradford, 2001) (API RP 939-C, 2011)

Como forma de prever a taxa de corrosão envolvendo sistemas operando com compostos de enxofre, McConomy criou curvas relacionando taxa de corrosão, temperatura, metalurgia e concentração de compostos de enxofre. Com o passar dos anos, a indústria observou que as curvas originais de McConomy eram demasiadamente conservadoras, sendo assim propostas as curvas

de McConomy modificadas, que podem ser vistas na figura 10. (API RP 571, 2011) (NACE, 2002) (Frankel, 2003)

Observa-se que, quanto maior o teor de cromo no aço, menor é a taxa de corrosão. Para todos, o aumento da temperatura aumenta a taxa de corrosão, quando na presença de H₂S. Também, através do multiplicador de taxa de corrosão, é possível perceber que quanto maior o teor de enxofre maior a taxa de corrosão.



Fonte: (NACE, 2002), adaptado pelo autor
 mils/ano = Um milésimo de polegada ao ano
 wt% = teor em massa

Figura 10 - Curvas de McConomy modificadas

O principal composto de enxofre, motriz no mecanismo de dano, é o sulfeto de hidrogênio, mas esse pode ser gerado a partir de outros compostos em temperaturas elevadas. Alguns deles reagem mais rapidamente para formar o sulfeto de hidrogênio, portanto, pode ser difícil a previsão das taxas de corrosão se baseando somente no percentual mássico de enxofre. (NACE, 2014)

A presença de hidrogênio no meio aumenta a severidade da sulfetação em alta temperatura por um motivo simples, o hidrogênio é capaz de catalisar a conversão dos demais compostos de enxofre em sulfeto de hidrogênio. Como forma de melhor prever esse efeito foram criadas as curvas de Couper-Gorman e Couper-Gorman modificadas. (NACE, 2010) (Frankel, 2003)

A morfologia deste mecanismo de deterioração é normalmente perda de espessura uniforme. Entretanto, são reconhecidos casos onde corrosão acelerada por fluxo gerou uma perda de espessura mais localizada. Perda de espessura uniforme, se não monitorada e gerenciada, se torna um dos mecanismos de deterioração mais perigosos em uma indústria de processo. Isso se deve ao fato da perda das propriedades de projeto *leak before break* (vazamento antes de ruptura). Na figura 11 é mostrado um exemplo de literatura que evidencia a perda de espessura generalizada esperada para esse mecanismo. (API RP 571, 2011) (Stewart & Lewis, 2013)



Fonte: (API RP 571, 2011)

Figura 11 - Perda de espessura generalizada e típica da sulfetação em alta temperatura

3.3.4 Corrosão naftênica

Ácidos naftênicos são ácidos orgânicos presentes em muitos petróleos. Os principais ácidos deste grupo são estruturas de anéis saturados com um único grupo carboxila. Sua fórmula genérica pode ser escrita como $R(CH_2)_nCOOH$ e seu parâmetro de agressividade é estimado pelo Número Ácido Total, ou *Total Acid Number* (TAN), obtido na ASTM D 664. (API RP 571, 2011) (Frankel, 2003)

Ácidos naftênicos são corrosivos somente quando em temperaturas acima de 230°C. Diferentemente da sulfetação em alta temperatura, nenhuma camada protetiva é formada com o uso de cromo na liga, não existindo, assim, diferença entre as taxas de corrosão de aços carbonos para as de aços inoxidáveis. Como solução alternativa utiliza-se molibdênio como elemento de liga, sendo um mínimo de 2% recomendado. (API RP 571, 2011) (Frankel, 2003) (Kane & Cayard, 2002) (Patrick, 2015) (Groisman, 2007)

A sulfetação inibe a corrosão naftênica até certo ponto. Corrosões naftênicas foram encontradas em plantas que operam com baixo teor de enxofre, mesmo quando operando com um baixo TAN de 0,1. (Bota, 2010) (Kane & Cayard, 2002) (NACE, 2010)

A corrosão é mais severa em fluxo bifásico e em escoamentos com altas velocidades. Gotículas de condensação podem se formar, acelerando o mecanismo de corrosão. (Frankel, 2003) (Patrick, 2015)

3.4 Presença de fase aquosa em misturas a altas temperaturas

Quando a solubilidade de um dos componentes em uma mistura é limitada, existe a formação de fases com composições distintas. Como exemplo clássico deste tipo de comportamento tem-se duas misturas aquosas de comportamento distinto: a mistura de água com álcool e água com gasolina. (Callister, 2007) (Chapoy, 2004)

Na natureza, a vibração atômica dirige a matéria à um estado disperso, difuso. As forças de ligação molecular, porém, fazem um papel oposto, mantendo a matéria unida. Uma competição entre essas duas forças, almejando um estado de equilíbrio e menor energia, que pode ser usada para explicar de forma superficial o comportamento de misturas e soluções. (Callister, 2007) (Chapoy, 2004)

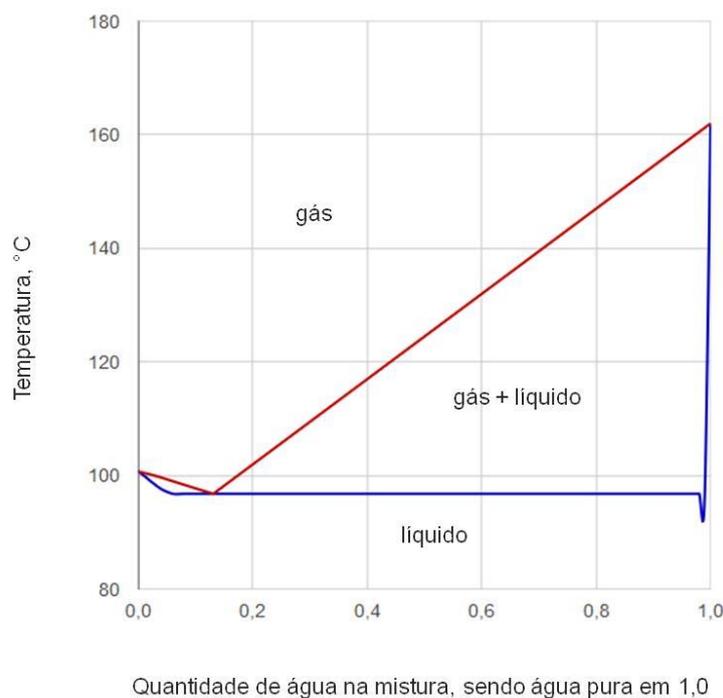
As misturas líquidas de água e álcool são completamente miscíveis, motivo que as denomina de soluções. Nelas, ambas as moléculas dos compostos possuem ligações OH, ou hidroxilas, o que as torna polares e com alta ligação molecular. Desta forma, não há resistência no movimento molecular de difusão entre os compostos. Existe afinidade entre as substâncias, ambas possuem pontes de hidrogênio, gerando pouca resistência à energia de dispersão. (Chapoy, 2004) (Groisman, 2010)

De maneira oposta, quando colocado uma substância polar, água, em um meio apolar, hidrocarboneto, não ocorre miscibilidade completa. As moléculas possuem tipos de ligações distintos, assim tenderão a reduzir o contato superficial entre si. A energia de difusão é muito inferior a alta resistência imposta pela diferença do tipo de ligação molecular. De fato, existe certa miscibilidade na zona de interface. Quando uma molécula de hidrocarboneto move para a água, as forças de London que ligam o hidrocarboneto e as pontes de hidrogênio que ligam as moléculas de água são quebradas, formando novos tipos de ligações. O fato de essas novas ligações

possuírem um estado de energia maior do que as ligações entre as substâncias puras dirige a mistura à imiscibilidade. (Perez, 2004) (Chapoy, 2004)

Uma vez aquecida ao estado gasoso, a mistura hidrocarboneto e água se torna uma solução, ou seja, apresenta total miscibilidade. As ligações moleculares que mantinham a substância em estado líquido perdem força e não são capazes de contrapor a energia de difusão. Mesmo assim, a energia de ligação molecular entre hidrocarboneto e água continua sendo mais fraca do que a energia das substâncias puras, tornando o comportamento da mistura azeotrópico. (Chapoy, 2004) (Callister, 2007)

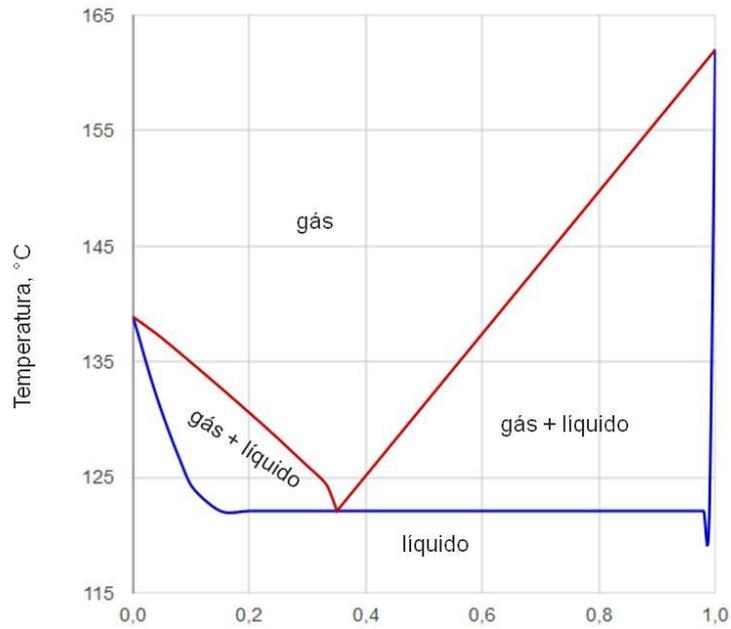
Na figura 12 é ilustrado o diagrama bifásico da mistura n-pentano com água à 6 bar absolutos. Todos os diagramas de fases apresentados são isobáricos à 6 bar absolutos, apresentando água pura à direita e escala de temperaturas em graus Celsius.



Fonte: (VLE-Calc, 2018)

Figura 12 - Diagrama de fases água e n-pentano

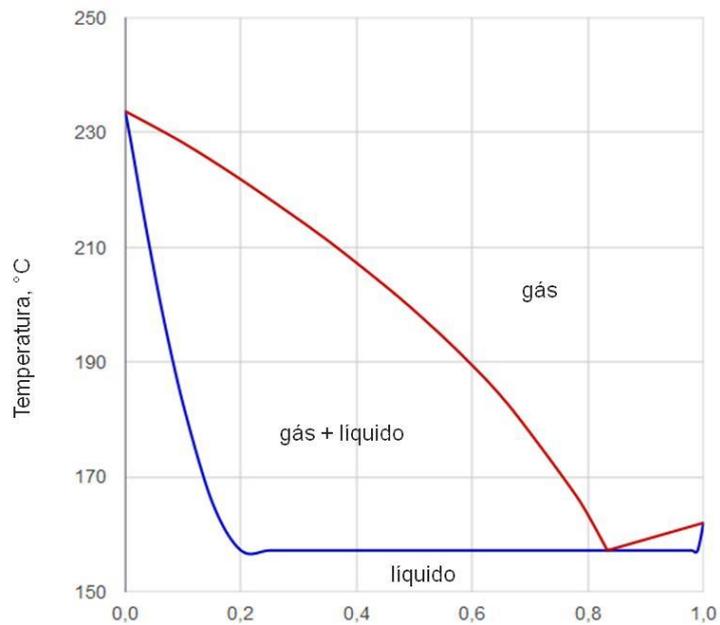
Ao se aumentar o massa molecular do hidrocarboneto, se observa uma tendência de deslocamento do ponto azeotrópico para mais próximo de concentrações maiores de água. Nas figuras 12 e 13 é possível verificar este comportamento. Outra tendência observada é o aumento da zona onde líquidos e gases se encontram em equilíbrio.



Quantidade de água na mistura, sendo água pura em 1,0

Fonte: (VLE-Calc, 2018)

Figura 13 - Diagrama de fases água e n-hexano



Quantidade de água na mistura, sendo água pura em 1,0

Fonte: (VLE-Calc, 2018)

Figura 14 - Diagrama de fases água e n-nonano

Tomando a figura 14 como modelo, é perceptível que para misturas onde uma metade é n-nonano e a outra é água teremos uma parcela de água líquida a 170°C. Na mesma temperatura, mas em maiores concentrações de água, a mistura tende ao estado gasoso. Tal fenômeno pode ser entendido como a capacidade do n-nonano dissolver a água e a colocar no estado líquido, mesmo em condições onde a água pura estaria totalmente em seu estado gasoso.

A nafta é um conjunto de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. Sua composição principal é governada principalmente por moléculas de cinco ou seis carbonos. Sendo ela uma solução com moléculas de diversos pesos moleculares, um diagrama de fases é de difícil construção. Modelos numéricos e estatísticos para a determinação da temperatura de condensação versus a composição podem ser usados. De maneira geral, porém, quanto maior o ponto final de ebulição da nafta maior a presença de hidrocarbonetos pesados em sua composição. E quanto maior a presença de hidrocarbonetos pesados maior a capacidade de água líquida existir em uma mistura água e hidrocarboneto a altas temperaturas. (Chauvel & Lefebvre, 1985) (Mall, 2011)

Baseado nessas informações da literatura, esse trabalho se desenvolveu na prospecção de causas que pudessem ter originado a corrosão, considerando esta em condições improváveis.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental envolveu diversas etapas, desde a prospecção de planilhas de controle até ensaios de laboratório.

4.1 Avaliação visual da corrosão

Inspeção visual das tubulações envolvidas no processo, no local e após a retirada de amostras. Alguns parâmetros de morfologia são definidos conforme a norma Petrobrás N-2260-Graus de corrosão e tipos de superfícies avariadas e preparadas.

A avaliação foi feita após remoção da tubulação do processo, corte e limpeza.

4.2 Análise dos parâmetros de processo

Levantamento das informações de projeto das tubulações, confrontando dados de especificação com normas ASME II. Realizada identificação positiva de material com analisador portátil de fluorescência de raios-X com aparelho Niton™ produzido pela Thermo Scientific™. O objetivo foi confirmar a composição nominal dos aços empregados e que seriam ensaiados, principalmente a do aço liga cromo-molibdênio mais empregado, SA-335 Gr. P11, que pode ser vista na tabela 1.

Tabela 1 - Composição nominal do SA-335 Gr. P11

Grau	Cromo (%)	Molibdênio (%)
P11	1,25	0,5

Uso de dados do histórico de SDCD da planta, seja por valores reais ou médias diárias. O Software usado foi o aspenONE® Process Explorer. A instrumentação usada para levantamento das variáveis foi a já existente na planta, sendo basicamente composta por termopares em poços e medidores de pressão capacitivos.

Registro e coleta dos dados de histórico de inspeção de medições de espessura por ultrassom conforme técnica US-N1-ME conforme Abendi. Comparações e cálculos feitos em MS Excel®.

4.3 Coleta de soluções

Para melhor avaliação das características físico-químicas da corrente de processo estudada, foram retiradas amostras de fluidos de processo da própria corrente, condensado da mistura entre VD e nafta, e de seus afluentes, nafta e condensado de VD. Como forma de se possibilitar tal amostragem em fluidos possíveis de análise laboratorial nas CNTP, foi utilizado sistema de resfriamento por serpentina em tomadas das tubulações operando. Os pontos de coleta utilizados foram as tomadas de instrumentos medidores de pressão. Fotos do sistema de condensação e coleta, como também pontos de coleta podem ser vistos nas figuras 15, 16 e 17.



Figura 15 - Sistema de condensação e coleta, onde gelo é responsável pela refrigeração



Figura 16 - Indicador de pressão do sistema das HV's, ponto de coleta da mistura VD e HC



Figura 17 - Indicador de pressão de tubulação anterior ao DSH, ponto de coleta do VD

Durante a amostragem, uma das mangueiras era conectada à tomada de instrumento, sendo a outra inserida dentro do frasco de amostra. Uma vez não sendo observado saída de fluido no estado gasoso na saída da serpentina de resfriamento, os condensados das correntes de processo eram engarrafados conforme figura 18.

A nafta, por já estar no estado líquido, é de fácil coleta e não necessita ser condensada. Assim, pode ser coletada em qualquer ponto do processo após seu envio do tanque. Dois tipos de amostra foram coletadas: anteriormente à adição de sulfetante, TBPS, e posteriormente a sua adição.



Da esquerda para a direita: (1) Condensado de VD imediatamente antes do DSH, (2) condensado de VD retirado no topo da torre de produção, (3) e (4) condensado da mistura VD e nafta, com fase aquosa no fundo.

Figura 18 - Amostras das correntes de processo

4.4 Determinação de pH e determinação de condutividade

O aparelho para a medição de condutividade foi um condutivímetro de bolso modelo 8361 da marca AZ®, enquanto a medição de pH foi feita com papel pH 1-14,0 da Merck® e pHmetro modelo DM-22 da marca Digimed®.

4.5 Ensaio eletroquímicos e testes de laboratório

O ensaio de corrosão realizado nas amostras constitui-se basicamente por polarização potenciodinâmica com no mínimo três repetições. A técnica utilizada é a polarização de Tafel, com objetivo de dar ordem de grandeza às taxas de corrosão. Para a realização dos testes de corrosão foi utilizado um potenciostato Autolab PGSTAT 302 (Ecochemie). A célula eletroquímica foi montada com o eletrodo de trabalho proveniente de uma secção de uma tubulação (aço SA-335 Gr. P11) em uma região pertencente ao sistema já afetado pela corrosão. Em alguns ensaios, a título de comparação, uma secção de aço SA-213 Gr. T91 foi utilizada como eletrodo de trabalho. Além do eletrodo de trabalho, a montagem da célula contou ainda com um contra eletrodo confeccionado de platina e um eletrodo de semi-referência Ag/AgCl. Para o ensaio de polarização potenciodinâmica, foram realizadas varreduras na faixa de potenciais entre -0,2 V e +0,6 V com relação ao potencial de circuito aberto para cada sistema, com taxa de varredura de 0,004 V/s e passo de potencial de 0,001 V.

Na tabela 2 é possível verificar a comparação entre os aços P11 e T91. O teor de cromo do T91 é alto, estando próximo à composição de um aço inoxidável. Além do maior teor de cromo e molibdênio, o T91 apresenta outros elementos de liga em pequena quantidade, destacando-se vanádio, nióbio e nitrogênio.

Tabela 2 - Comparação das composições nominais do SA-335 Gr. P11 e SA-213 Gr. T91

Grau	Cromo (%)	Molibdênio (%)
P11	1,25	0,5
T91	9	1

A extração de fase aquosa para análise foi feita com funil de separação ou pipeta, nunca amostrando da zona de interface.

Como forma de tentar separar a influência da carga de nafta da influência do vapor de diluição em relação à corrosividade, foram feitas misturas em laboratório de diferentes condensados de VD e nafta. Essas misturas possuíam, além da agitação inicial e agitação imediatamente anterior aos ensaios, um tempo de contato de 7 dias. Em uma oportunidade, foi realizada mistura de água destilada de laboratório com nafta.

Objetivando melhor uniformidade nos resultados dos ensaios, uma célula com área e distâncias padrão entre amostra e eletrodos foi construída ao longo da investigação. A área de exposição foi de 1,44cm², com eletrólito sendo os fluidos analisados. As medidas de potencial

obtidas utilizam o eletrodo de semi-referência. Nas figuras 19 e 20, detalhes construtivos da montagem da célula são mostrados. Os valores das correntes de corrosão foram obtidos a partir de extrapolações das retas de Tafel.



Figura 19 - Célula de ensaio com tampa e em ensaio

Diversas configurações de eletrólito foram utilizadas para a realização dos ensaios de corrosão, todos provenientes das correntes de processo citadas em 4.3.

- Mistura VD e Nafta tal como retirada do processo;
 - *Ensaio realizado após extração da fase aquosa.*
- Misturas de laboratório de condensado de VD e Nafta;
 - *Ensaio realizado após extração da fase aquosa.*
- Condensado de VD puro, antes do DSH;
 - *Ensaio realizado diretamente no VD.*

A nafta pura não apresentou condutividade suficiente para a realização dos ensaios. O mesmo foi observado para a fase aquosa de uma mistura de laboratório de água destilada com nafta.

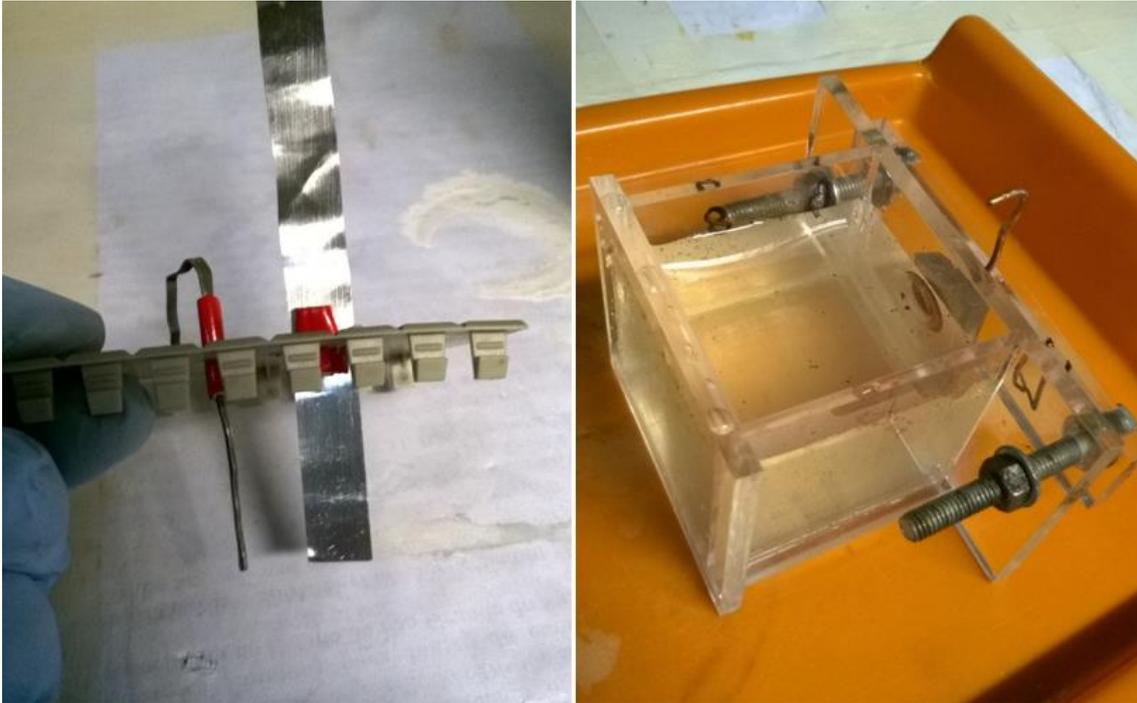


Figura 20 - A esquerda, tampa. A direita, célula com fluido analisado em P11

4.6 Microscopias

Imediatamente após alguns ensaios de polarização, microscopias óticas foram realizadas na área atacada. Os microscópios utilizados eram microscópios óticos, digitais e portáteis, desenvolvidos pela empresa Dino-Lite™. Aumentos de 200 e 400x foram realizados. Na figura 21 são mostrados os aparelhos utilizados.

Para caracterização dos produtos de corrosão, uma microscopia eletrônica de varredura foi realizada em uma amostra. Para ser analisada no MEV a peça foi seca com auxílio de um secador em baixa sopragem. O microscópio utilizado era da marca Phenom®, modelo Pro X 800-07334 (figura 22). Na mesma amostra foram feitas análise de EDS.



Figura 21 - Microscópios portáteis de 400x e 200x de aumento.



Figura 22 - Microscópio eletrônico de varredura utilizado

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise da morfologia da corrosão e depósitos

A primeira análise realizada para investigar o problema foi a inspeção macrográfica da corrosão após superfície limpa. Diversos trechos do sistema corroído foram inspecionados quando por oportunidade de parada do sistema. Nas figuras 23 e 24 seguem algumas fotografias da corrosão observada.

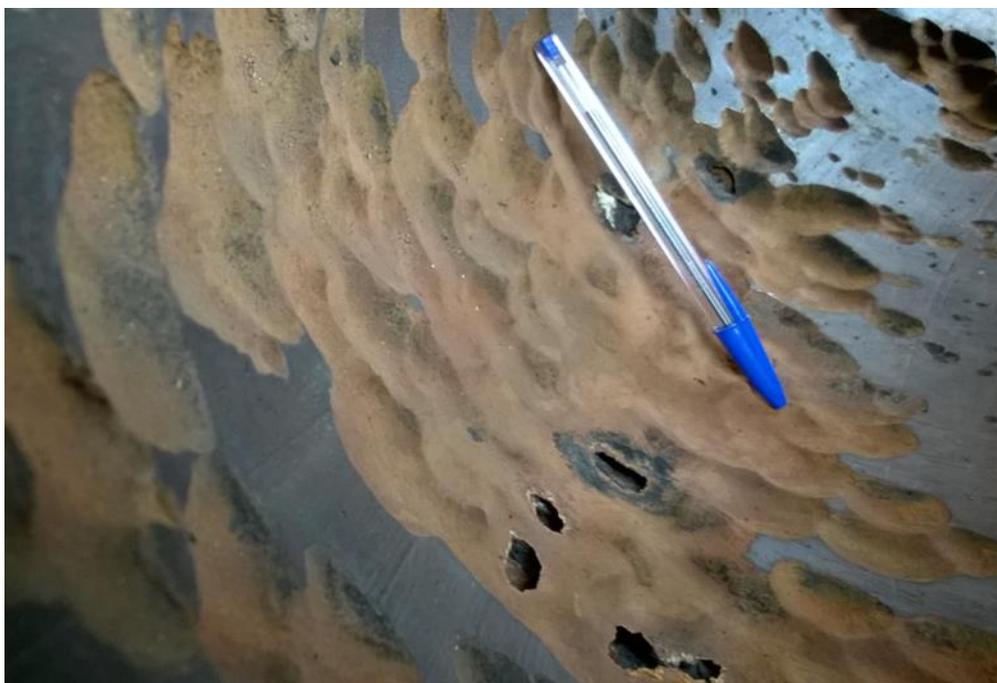


Figura 23 - Detalhe de corrosão em trecho de 16"



Figura 24 - Trecho de tubulação de 16" que furou em operação

Nos trechos de maior diâmetro, e conseqüentemente menor velocidade de fluxo, foi encontrada corrosão alveolar conforme figura 24. Não houve indícios de que a velocidade de fluxo tenha influenciado na morfologia da corrosão.

Degradação praticamente uniforme foi encontrada nos trechos de maior velocidade e incidência de fluxo. Nesses trechos não é encontrado depósito, mesmo antes da limpeza, indicando que a corrosão está atrelada aos fenômenos de erosão (figura 25). Regiões onde o fluxo preferencialmente incide, como no flange após válvula de controle da figura 26, há elevada taxa de degradação.



Figura 25 - Trecho de tubulação de 6", curva após válvula de controle

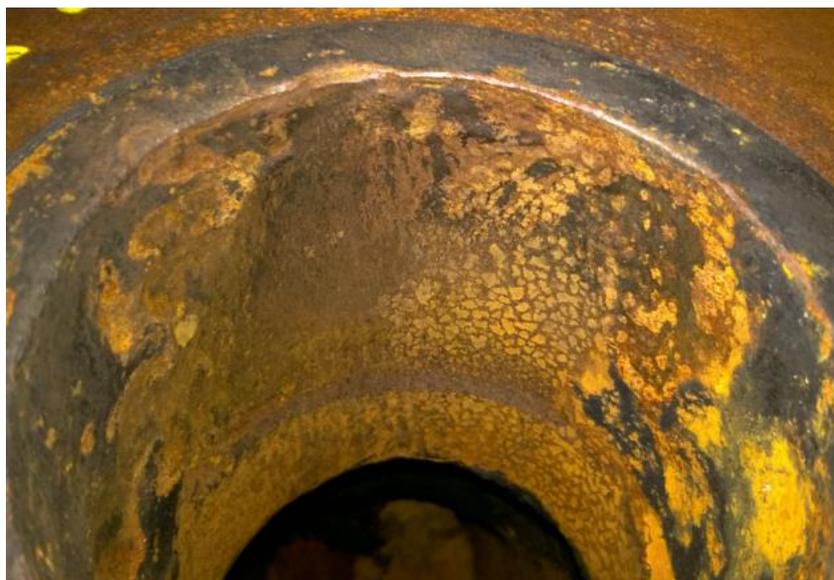


Figura 26 - Flange imediatamente a jusante de válvula de controle

Nas figuras 27 e 28 é mostrado o sistema antes da limpeza com hidrojato. É possível observar o acúmulo de depósito nas paredes das tubulações. É reportada a existência deste tipo de depósito desde a partida da planta. Estudos anteriores, conduzidos pela empresa, confirmaram a natureza orgânica dos depósitos. Estes depósitos apresentaram perda de massa na ordem de 90% quando aquecidos a 700°C. Ensaio de infravermelho mostraram espectros com bandas características de hidrocarbonetos alifáticos e uma banda de ligação dupla entre carbono e oxigênio. A relação carbono por hidrogênio foi em torno de 8,3, indicando alto índice de hidrocarbonetos pesados e coque.



Figura 27 - Linha de 6" a montante do HTC



Figura 28 - Curva após válvula de controle sem depósito e com erosão

5.2 Análise das variáveis de processo e medições de espessura

O segundo passo foi a análise da metalurgia empregada e variáveis de processo, principalmente pressão e temperatura.

De acordo com a especificação de projeto, as linhas envolvendo o sistema são de aço baixa liga contendo cromo e molibdênio e de aço carbono. A especificação normativa é, na ordem que percorre o fluido, SA-335 Gr. P11, SA-335 Gr. P22, AS-691 Gr. 1 ¼ Cr, SA-516 Gr. 60 e SA-106 Gr. B. Nas tabelas 1, 2 e 3 estão destacadas as composições químicas dos aços empregados tal conforme ASME.

Tabela 3 - Composição química dos aços baixa liga, P11 e P22

CHEMICAL REQUIREMENTS									
		Composition, %							
Grade	UNS Designation ^A	Carbon	Manganese	Phosphorus, Max.	Sulfur, Max.	Silicon	Chromium	Molybdenum	Others
P1	K11522	0.10-0.20	0.30-0.80	0.025	0.025	0.10-0.50	...	0.44-0.65	...
P2	K11547	0.10-0.20	0.30-0.61	0.025	0.025	0.10-0.30	0.50-0.81	0.44-0.65	...
P5	K41545	0.15 max.	0.30-0.60	0.025	0.025	0.50 max.	4.00-6.00	0.45-0.65	...
P5b	K51545	0.15 max.	0.30-0.60	0.025	0.025	1.00-2.00	4.00-6.00	0.45-0.65	...
P5c	K41245	0.12 max.	0.30-0.60	0.025	0.025	0.50 max.	4.00-6.00	0.45-0.65	... ^B
P9	S50400	0.15 max.	0.30-0.60	0.025	0.025	0.25-1.00	8.00-10.00	0.90-1.10	...
P11	K11597	0.05-0.15	0.30-0.60	0.025	0.025	0.50-1.00	1.00-1.50	0.44-0.65	...
P12	K11562	0.05-0.15	0.30-0.61	0.025	0.025	0.50 max.	0.80-1.25	0.44-0.65	...
P15	K11578	0.05-0.15	0.30-0.60	0.025	0.025	1.15-1.65	...	0.44-0.65	...
P21	K31545	0.05-0.15	0.30-0.60	0.025	0.025	0.50 max.	2.65-3.35	0.80-1.06	...
P22	K21590	0.05-0.15	0.30-0.60	0.025	0.025	0.50 max.	1.90-2.60	0.87-1.13	...

Fonte: (ASME, 2013), adaptado pelo autor

Tabela 4 - Composição química do aço carbono AS-516 Gr. 60

CHEMICAL REQUIREMENTS				
Elements	Composition, %			
	Grade 55 [Grade 380]	Grade 60 [Grade 415]	Grade 65 [Grade 450]	Grade 70 [Grade 485]
Carbon, max ^{(A), (B)} :				
½ in. [12.5 mm] and under	0.18	0.21	0.24	0.27
Over ½ in. to 2 in. [12.5 to 50 mm], incl	0.20	0.23	0.26	0.28
Over 2 in. to 4 in. [50 to 100 mm], incl	0.22	0.25	0.28	0.30
Over 4 to 8 in. [100 to 200 mm], incl	0.24	0.27	0.29	0.31
Over 8 in. [200 mm]	0.26	0.27	0.29	0.31
Manganese ^(B) :				
½ in. [12.5] and under:				
Heat analysis	0.60–0.90	0.60–0.90 (C)	0.85–1.20	0.85–1.20
Product analysis	0.55–0.98	0.55–0.98 (C)	0.79–1.30	0.79–1.30
Over ½ in. [12.5 mm]:				
Heat analysis	0.60–1.20	0.85–1.20	0.85–1.20	0.85–1.20
Product analysis	0.55–1.30	0.79–1.30	0.79–1.30	0.79–1.30
Phosphorus, max ^(A)	0.035	0.035	0.035	0.035
Sulfur, max ^(A)	0.035	0.035	0.035	0.035
Silicon:				
Heat analysis	0.15–0.40	0.15–0.40	0.15–0.40	0.15–0.40
Product analysis	0.13–0.45	0.13–0.45	0.13–0.45	0.13–0.45

NOTES:

(A) Applies to both heat and product analyses.

(B) For each reduction of 0.01 percentage point below the specified maximum for carbon, an increase of 0.06 percentage point above the specified maximum for manganese is permitted, up to a maximum of 1.50% by heat analysis and 1.60% by product analysis.

(C) Grade 60 plates ½ in. [12.5 mm] and under in thickness may have 0.85–1.20% manganese on heat analysis, and 0.79–1.30% manganese on product analysis.

Fonte: (ASME, 2013), adaptado pelo autor

Tabela 5 - Composição química do aço carbono AS-106 Gr. B

CHEMICAL REQUIREMENTS			
	Composition, %		
	Grade A	Grade B	Grade C
Carbon, max ^A	0.25	0.30	0.35
Manganese	0.27–0.93	0.29–1.06	0.29–1.06
Phosphorus, max	0.035	0.035	0.035
Sulfur, max	0.035	0.035	0.035
Silicon, min	0.10	0.10	0.10
Chrome, max ^B	0.40	0.40	0.40
Copper, max ^B	0.40	0.40	0.40
Molybdenum, max ^B	0.15	0.15	0.15
Nickel, max ^B	0.40	0.40	0.40
Vanadium, max ^B	0.08	0.08	0.08

^A For each reduction of 0.01% below the specified carbon maximum, an increase of 0.06% manganese above the specified maximum will be permitted up to a maximum of 1.35%.

^B These five elements combined shall not exceed 1%.

Fonte: (ASME, 2013), adaptado pelo autor

Análises com o espectrômetro de fluorescência de raios-X confirmaram a conformidade das composições químicas das tubulações com o projeto, atestando que os materiais foram corretamente empregados conforme projeto. (Braskem, 2012)

O segundo parâmetro a ser avaliado foi o par temperatura e pressão de operação dos fornos estudados.

Da figura 29 até a figura 37 são apresentadas as médias diárias de temperatura dos fornos de 01 a 09. A linha do tempo percorre quase 20 anos de operação, sendo destacado o intervalo a cada dois anos. O eixo das ordenadas, mostrando a temperatura de operação, varia de 100°C a 400°C, com linhas de grade a cada 100°C. Foram observados diversos fornos com temperaturas de mistura de nafta e vapor de diluição abaixo de 180°C. Em alguns casos a temperatura ficou em torno de 140°C, como observado no F04 no final de 2016. Para facilitar a interpretação das figuras, uma linha em 160°C foi destacada.

É possível observar uma tendência de decréscimo médio da temperatura ao longo dos anos, fruto da incansável busca por melhora na eficiência energética do equipamento. Os pontos onde a temperatura está abaixo de 100°C correspondem às paradas dos equipamentos.

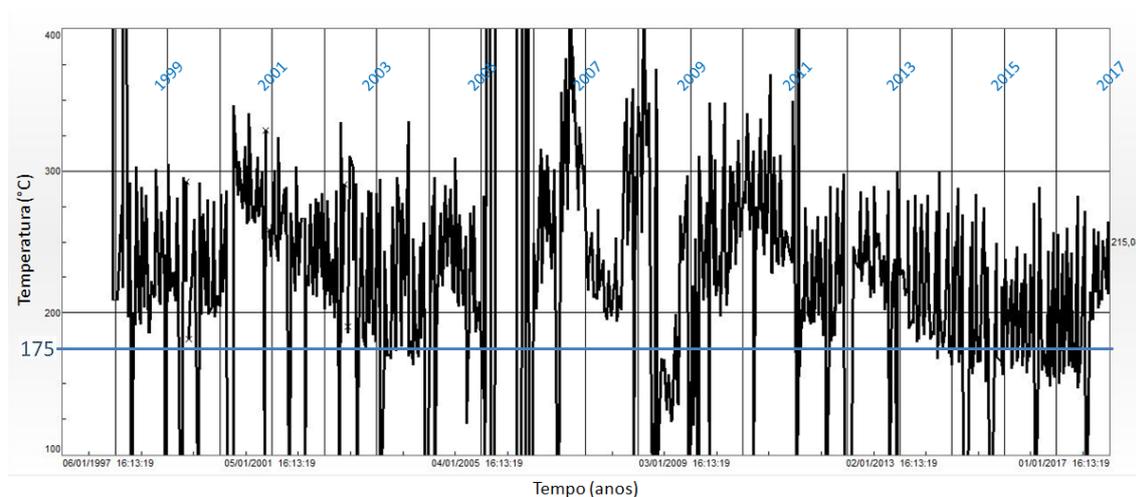


Figura 29 - Temperatura de operação F01 em 20 anos

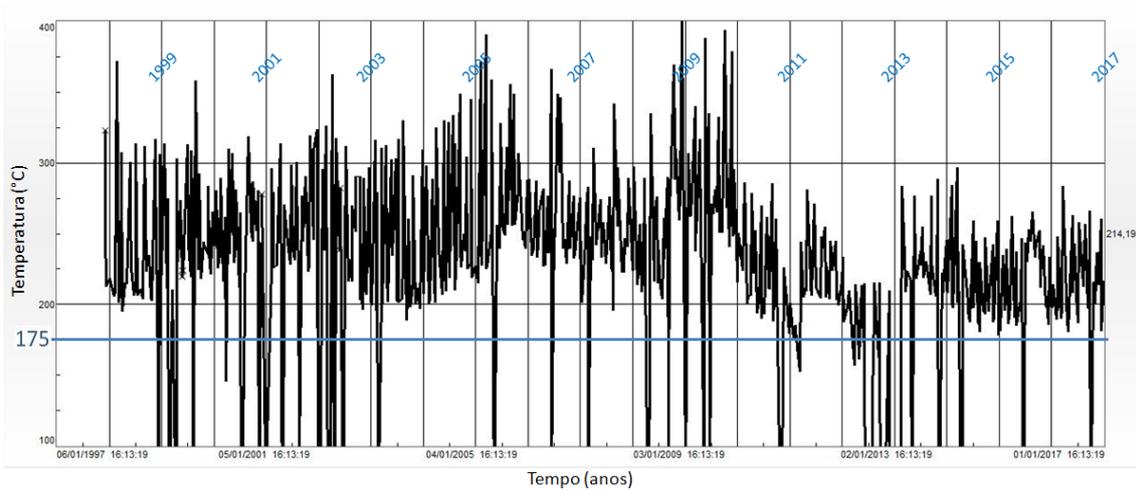


Figura 30 - Temperatura de operação F02 em 20 anos

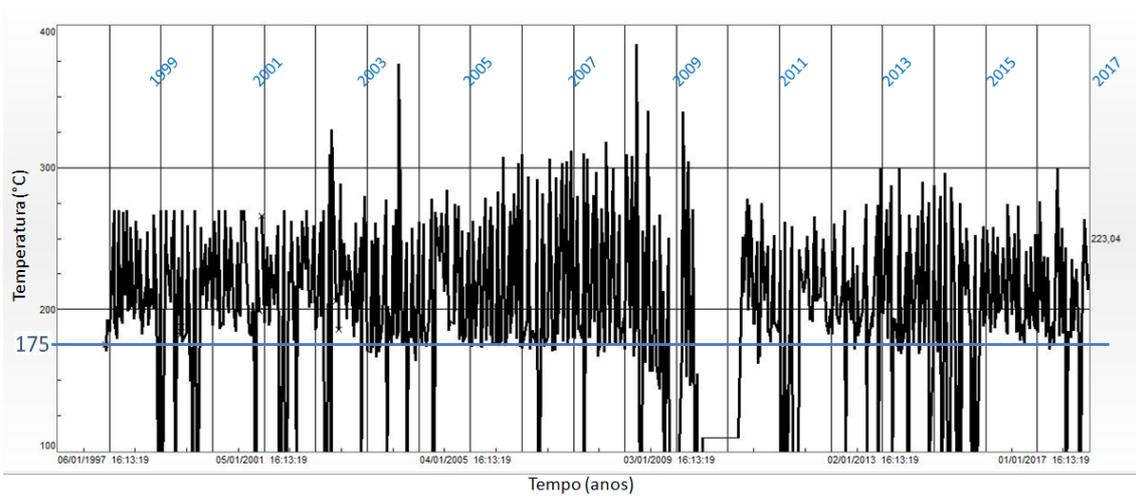


Figura 31 - Temperatura de operação F03 em 20 anos

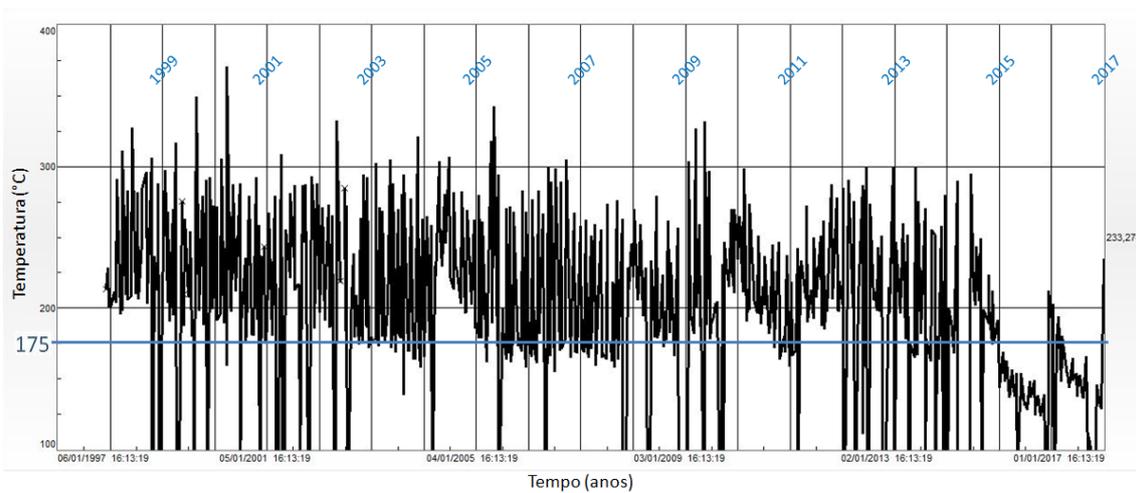


Figura 32 - Temperatura de operação F04 em 20 anos

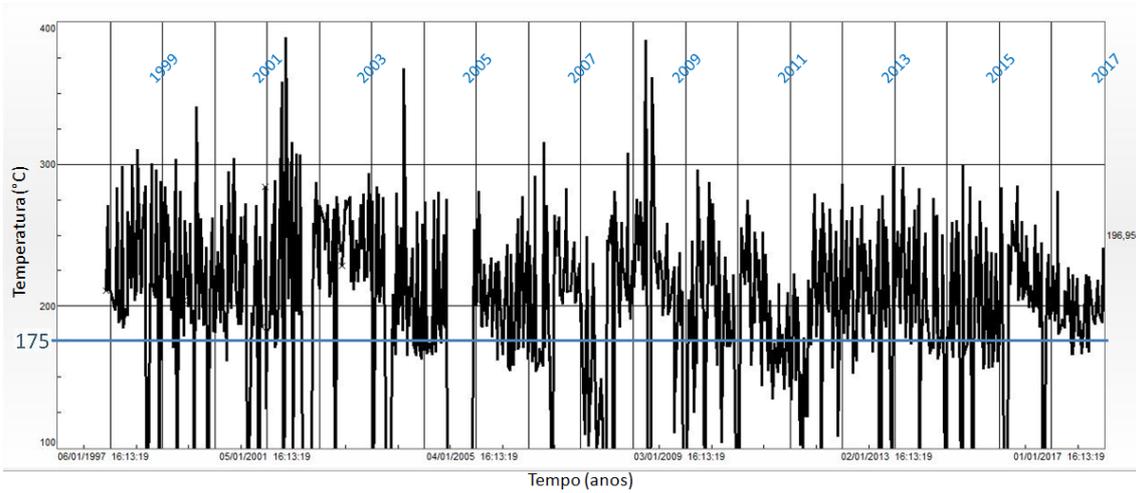


Figura 33 - Temperatura de operação F05 em 20 anos

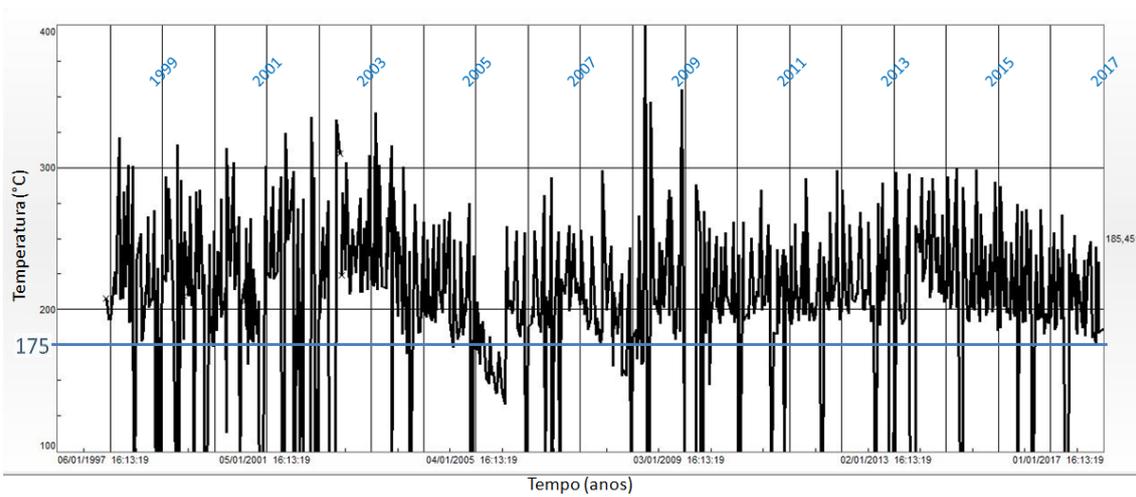


Figura 34 - Temperatura de operação F06 em 20 anos

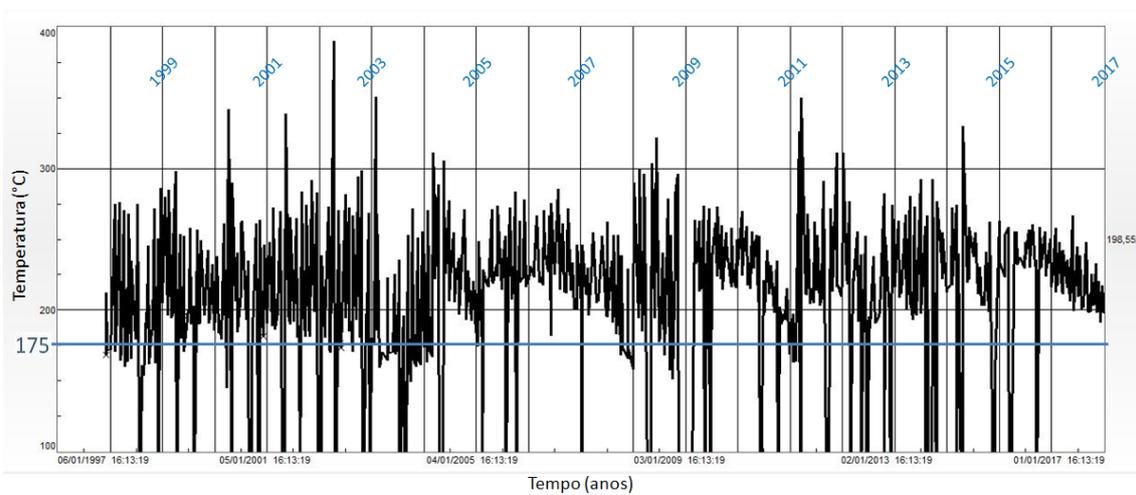


Figura 35 - Temperatura de operação F07 em 20 anos

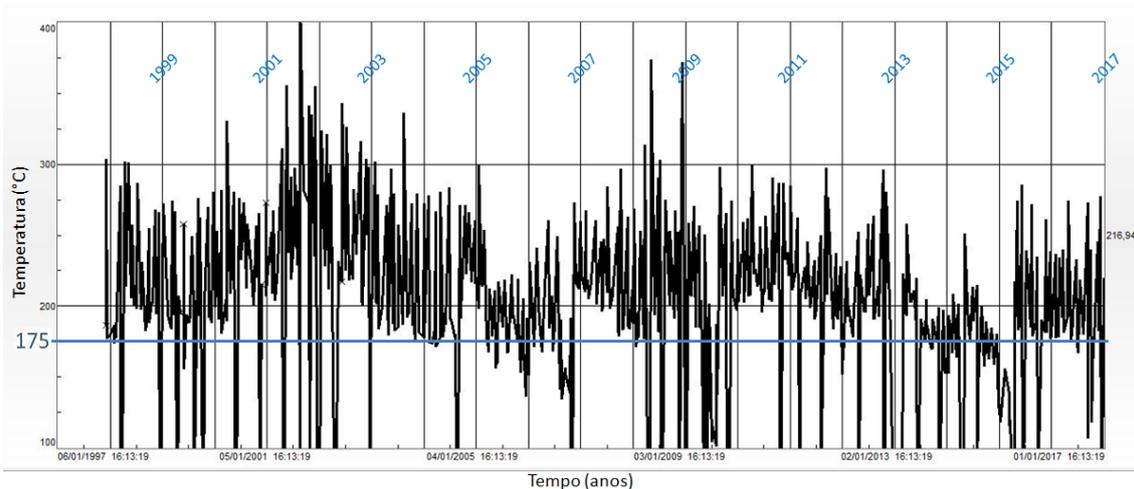


Figura 36 - Temperatura de operação F08 em 20 anos

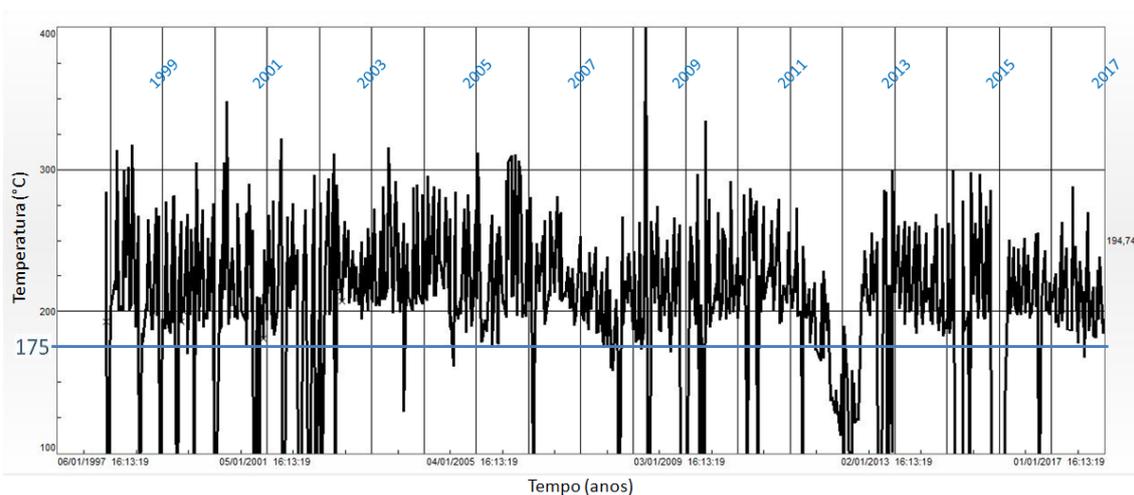


Figura 37 - Temperatura de operação F09 em 20 anos

As pressões de trabalho do sistema puderam ser vistas em indicadores de pressão instalados no campo. Os indicadores de campo, sendo instalados individualmente em cada um dos sistemas das válvulas de controle, apresentaram variação na indicação de pressão, sendo suas indicações na ordem de 3 a 5kgf/cm². Essa diferença de pressões pode, algumas vezes, ser observada para o mesmo forno. O que explicaria tal fenômeno seria os diferentes graus de sujeira que podem acontecer dependendo da abertura da válvula de controle de cada passe, mudando a vazão e conseqüente deposição de sólidos.

Foram analisados outros dois fornos da mesma unidade, F14 e F15, operando com mesma carga de vapor de diluição e nafta. Esses fornos, porém, possuem características construtivas e temperatura de mistura diferentes. Em compasso, não possuem problemas de corrosão e erosão

reportados. Na tabela 6 são apresentadas as principais diferenças construtivas entre os dois projetos de forno.

Tabela 6 - Diferenças de projeto entre fornos 01 a 09 e 14 e 15

Fornos	F01 a 09	F14 e 15
NPH	414 tubos de 2" lisos Tin=75°C; Tout=163°C 29,5% de vaporização de nafta	120 tubos de 3" aletados Tin=75°C; Tout=165°C 55,1% de vaporização de nafta
DSH	Tin=196°C; Tout=414°C	Tin=194°C; Tout=458°C
Ponto de mistura	Misturados Linde e Estático	Mistura direta

Nesses dois outros fornos, a mistura de vapor de diluição com nafta é feita de forma direta, a poucos metros da entrada da bancada HTC. Não há medidor de temperatura instalado no ponto de mistura, mas pelo fato das temperaturas a jusante serem mais altas do que as dos fornos 01 a 09, é possível afirmar que a temperatura da corrente é superior aos fornos com problema. Um maior percentual de evaporação na bancada NPH também garante maior temperatura da mistura nesses fornos, pois há menor demanda energética do vapor superaquecido no processo de troca de calor latente da nafta e posterior elevação de temperatura.

Outra variável a ser consultada foi o histórico de medições de espessura e taxa de corrosão do ponto onde o mecanismo de dano é mais severo, imediatamente após as válvulas de controle ou HV's. Como o processo possui temperatura demasiadamente alta para a realização do ensaio ultrassônico de medição de espessura, os valores de medição podem apresentar grande variação entre as datas de coleta. Como forma de minimizar esse efeito, as médias de medição de espessura foram usadas para cálculo da taxa, sendo os eventos de substituição de tubulação descartados da avaliação.

Quando cruzados os dados de medição de espessura com os de temperatura de mistura, é possível observar correlação entre as variáveis. Na tabela 7 e figura 38 são apresentados os valores resultantes dessa verificação para o 11F02. Observa-se aumento da taxa média de corrosão com temperaturas de processo anteriormente menores. O objetivo de se determinar a taxa média de corrosão é reduzir o impacto dos erros intrínsecos da técnica de medição de espessuras adotada.

Tabela 7 - Média de medições de espessura das linhas próximas às válvulas de controle (HV) no 11F02

Data	11HV01	11HV02	11HV03	11HV04	11HV05	11HV06	11HV07	11HV08	média (mm)	taxa (mm/a)
15/07/2013	6,1	6,4	6,7	6,2	5,8	6,2	6,7	6,5	6,325	
05/11/2013	6	6,9	6,9	6,1	5,7	6,6	6,6	6,5	6,413	-0,283
02/07/2014	5,8	6,3	6,6	6,3	5,9	6,4	6,2	6,4	6,238	0,267
27/08/2014	5,1	6,1	6,3	6,1	5,6	6,3	6,8	6,4	6,088	0,978
03/11/2014	4,5	6,1	6,2	6,1	5,6	5,7	6,1	6,3	5,825	1,409
05/01/2015	4,5	6	6,1	5,9	5,6	5,7	6	6,3	5,763	0,362
30/01/2015	4,3	6	6,1	5,8	4,5	5,7	5,7	6	5,513	3,650
02/03/2015	4	5,4	5,8	5,6	3,8	5,4	5,3	5,6	5,113	4,710
06/05/2015	3,7	5,4	5,8	5,6	3,6	5,4	5,3	4,6	4,925	1,053
24/06/2015	N - 10	5,4	5,8	5,4	N - 7	5,1	5,2	4,1	5,167	-1,800
28/09/2015	N - 10	5,4	5,8	5,4	N - 7	5,1	5,2	4,1	5,167	0,000
15/01/2016	N - 10,4	5,8	5,6	5,6	N - 6,9	5,3	5,3	5,5	5,517	-1,172
13/04/2016	N - 9,8	5,8	5,5	5,6	N - 6,9	4,3	4,9	3,4	4,917	2,461
29/08/2016	N - 9	DTP	DTP	5,2	N - 6,9	3,2	3,3	2,9	3,650	3,350

Valores das medições de espessura e suas médias. Onde os valores apresentam a letra N, as medições foram excluídas da análise por se tratarem de novas tubulações.

DTP: Dispositivo técnico provisório para reparo que impede a técnica de medição de espessura.

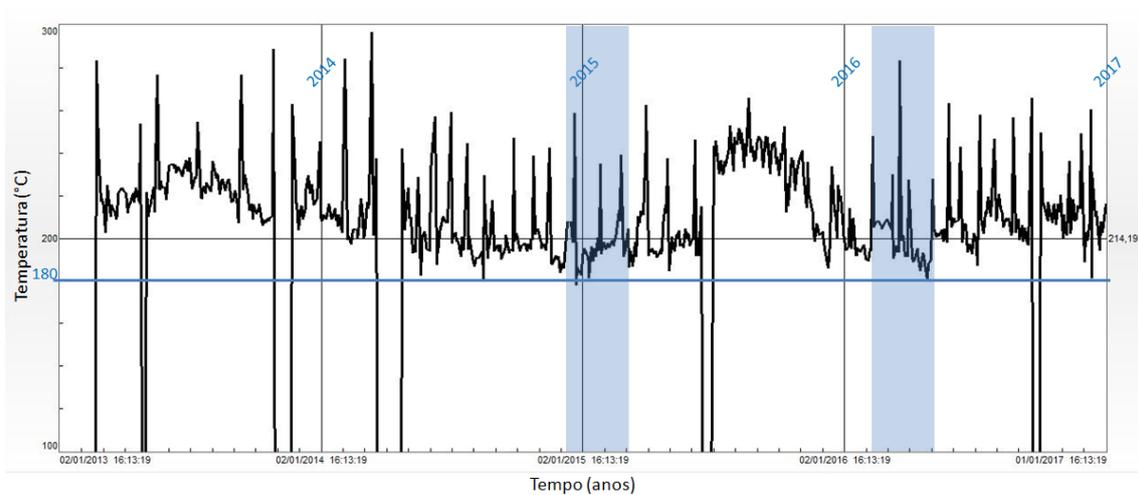


Figura 38 - Temperaturas da mistura VD e HC do 11F02

A instalação de um cupom de corrosão extraordinário em aço carbono no sistema do 11F02 permitiu que, além dos dados das medições de espessura, outro ponto de verificação menos influenciado por erros de medição fosse tomado como base para a análise. Observa-se aumento considerável da taxa de corrosão no início de 2016, período que coincide com uma brusca queda de temperatura de processo do equipamento (tabela 8).

Tabela 8 - Taxas de corrosão do cupom de corrosão instalado no 11F02

Data	taxa (mm/a)
28/08/2015	0,022
28/09/2015	0,050
22/10/2015	0,009
25/11/2015	0,014
04/01/2016	0,437
11/02/2016	1,158
10/03/2016	1,158

Não foi observada corrosão relevante em um segundo cupom de corrosão em T91, indicando maior resistência da liga.

Demais fornos tiveram um comportamento similar. Os períodos de menor temperatura coincidem com os períodos de maior deterioração do sistema.

5.3 Soluções e suas características

Os fluidos escolhidos para análise foram os anteriores à mistura, nafta e vapor de diluição, e a mistura em si. As datas de amostragem, pH e condutividade são apresentados, para cada amostra realizada, na tabela 9. Nessa tabela também são mostrados os valores para os testes de laboratório.

Como característica comum de hidrocarbonetos, não foi observado condutividade suficiente para se tornar corrosiva as fases e fluidos com HC. Essa característica pode ser observada tanto na nafta retirada diretamente de tanque de estocagem como na fase HC da mistura de nafta e VD. Valores em torno de 4 μ S, equivalente ao encontrado em água destilada, foram observados. Apesar de possuir valores de pH em torno de 5, o que é considerado ácido, não se conseguiu obter curvas de polarização. Pelo fato de não estar em solução aquosa, é importante ressaltar que a medida de pH da fase com HC serve somente como orientação.

Tabela 9 - pH e condutividade dos fluidos analisados

Fluido	Data do ensaio	pH	Condutividade (μS)	Identificação
Água destilada após contato com Nafta	01/11/2016	5	2	a
Fase aquosa estratificada da corrente de processo	17/08/2016	5	181	b
Fase aquosa estratificada da corrente de processo	<i>I</i> 23/11/2016	6	152	c
Fase aquosa estratificada da corrente de processo	23/11/2016	6	162	d
Fase aquosa estratificada da corrente de processo	23/01/2017	6	158	e
Fase aquosa estratificada da corrente de processo	15/02/2017	5,5	170	f
Fase aquosa estratificada da corrente de processo	23/03/2017	7	70	g
Fase aquosa estratificada de mistura de laboratório com condensado de VD e Nafta.	<i>II</i> 08/11/2016	7	138	h
Fase aquosa estratificada de mistura de laboratório com condensado de VD e Nafta.	<i>III</i> 01/02/2017	7	178	i
Fase aquosa estratificada de mistura de laboratório com condensado de VD e Nafta.	<i>IV</i> 01/02/2017	7	224	j
Fase aquosa estratificada de mistura de laboratório com condensado de VD e Nafta.	<i>V</i> 01/02/2017	7	226	k
Fase HC estratificada da corrente de processo	17/08/2016	5	4	l
Nafta com TBPS	23/01/2017	5	3	m
Nafta sem TBPS	18/10/2016	5	3	n
VD puro e condensado	10/10/2016	8,5	108	o
VD puro e condensado	23/11/2016	6,5	142	p
VD puro e condensado	23/01/2017	8,5	148	q
VD puro e condensado	15/02/2017	7,5	93	r
VD puro e condensado	23/03/2017	8,5	60	s

Notas:

I - Imediatamente após a extração da amostra, grande parte da fase HC foi descartada, concentrando a fase aquosa.

II - 7 dias de contato.

III - VD de 10/10/2016 com Nafta de 18/10/2016

IV - VD de 10/10/2016 com Nafta de 21/03/2017

V - VD de 23/01/2017 com Nafta de 18/10/2016

É perceptível o incremento da condutividade da fase aquosa após mistura com a nafta (h – k). Entende-se que a fase aquosa extraiu do condensado de VD elementos que a tornaram mais ácida e mais condutiva. Amostras de condensado de VD e fase aquosa extraídas no mesmo dia possuem valores correlatos, reforçando esse incremento de condutividade. De qualquer maneira, o fluido que governa a característica de condutividade é o condensado de VD. Nota-se, também, que a fase aquosa de uma mistura entre nafta e água destilada de laboratório apresenta baixa condutividade. É possível se considerar baixa uma condutividade na ordem de $5\mu\text{S}$, e alta na ordem de $100\mu\text{S}$.

Duas amostras de condensado de VD apresentaram valores de pH considerados baixos para os parâmetros esperados (p, r). Uma das amostras de VD e sua conseqüente fase aquosa, amostrada em 23/03/2017 (s), apresentou valores de condutividade muito inferiores à média.

5.4 Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica

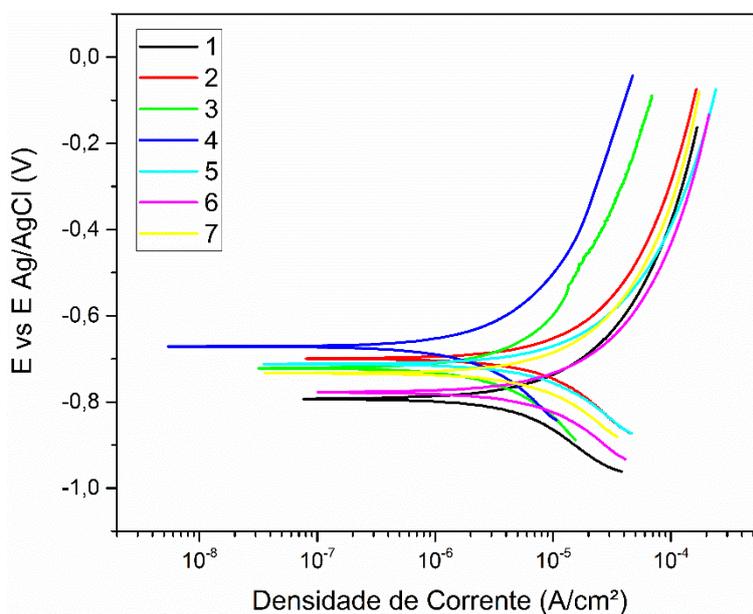
Os resultados dos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica podem ser vistos de forma esquemática na tabela 10. O fluido de teste para cada ensaio pode ser relacionado com a tabela 9.

É possível observar na tabela 10 que, além da elevada taxa de corrosão obtida em algumas amostras de P11, o T91 possui uma resistência à corrosão muito superior.

Na figura 39 estão expostas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas após a extração da fase aquosa da mistura VD e Nafta, utilizando como eletrodo de trabalho um aço SA-335 P11. Nesta, como também nas demais curvas de polarização potenciodinâmicas apresentadas, é importante relacionar a numeração da análise, primeira coluna da tabela 8, com as curvas.

Tabela 10 - Medidas obtidas após polarização potenciodinâmica, para diversos fluidos analisados.

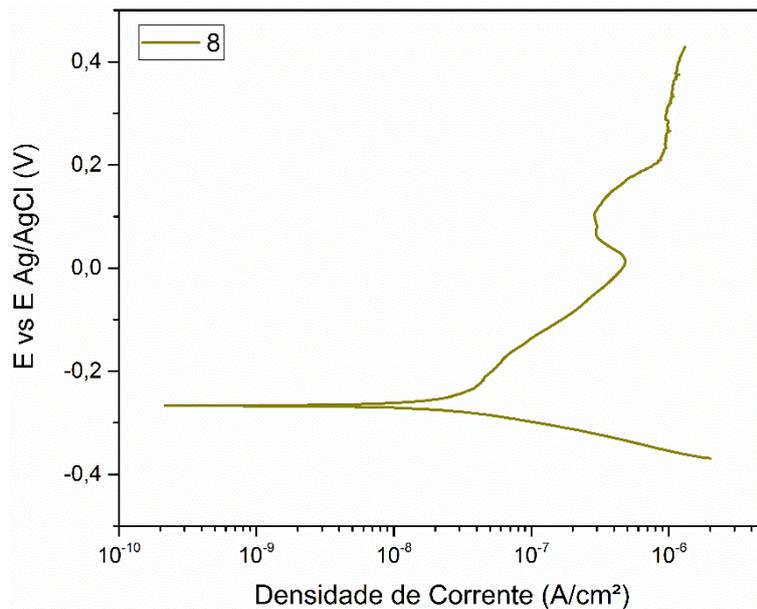
#	Amostra	Fluido	Material	E corr (V)	i (mA/cm ²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
1	Fase aquosa estratificada da corrente de processo	b	P11	0,79	3,4 E-04	0,4
2	Fase aquosa estratificada de mistura de laboratório com condensado de VD e Nafta.	h	P11	0,7	3,9 E-04	0,46
3	Fase aquosa estratificada da corrente de processo	d	P11	0,72	1,8 E-04	0,21
4	Fase aquosa estratificada da corrente de processo	e	P11	0,72	1,4 E-04	0,19
5	Fase aquosa estratificada de mistura de laboratório com condensado de VD e Nafta.	k	P11	0,71	2,3 E-04	0,27
6	Fase aquosa estratificada de mistura de laboratório com condensado de VD e Nafta.	j	P11	0,77	1,9 E-04	0,22
7	Fase aquosa estratificada de mistura de laboratório com condensado de VD e Nafta.	i	P11	0,73	2,7 E-04	0,31
8	Fase aquosa estratificada da corrente de processo	b	T91	0,79	7,2 E-07	0,00084
9	VD puro e condensado	o	P11	0,52	1,1 E-04	0,13
10	VD puro e condensado	q	P11	0,58	1,2 E-04	0,14
11	VD puro e condensado	o	T91	0,24	6,9 E-07	0,0008



Amostras 1 -7 conforme tabela 10.

Figura 39 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a fase aquosa em aço SA-335 P11.

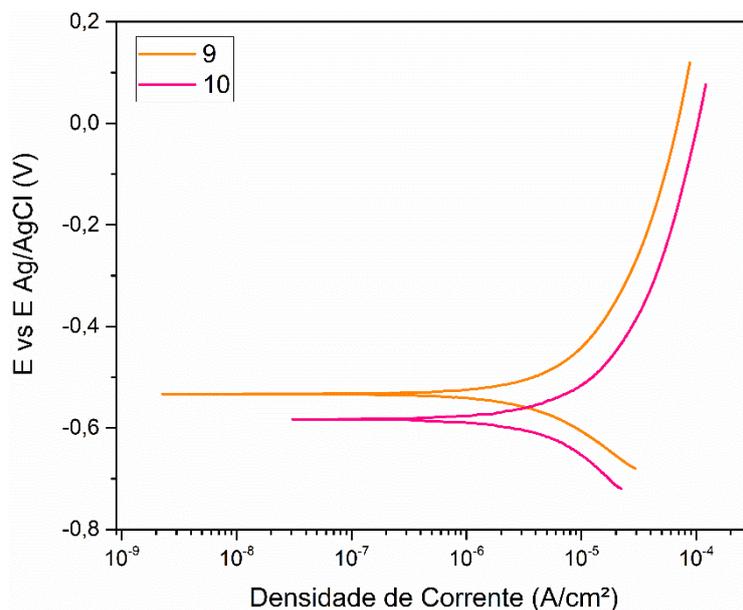
Na figura 40 está exposta a curva de polarização potenciodinâmica obtida após a extração da fase aquosa da mistura VD e Nafta, utilizando como eletrodo de trabalho um aço SA-213 T91.



Amostra 8 conforme tabela 10.

Figura 40 - Curva de polarização potenciodinâmica para a fase aquosa em aço SA-213 T91.

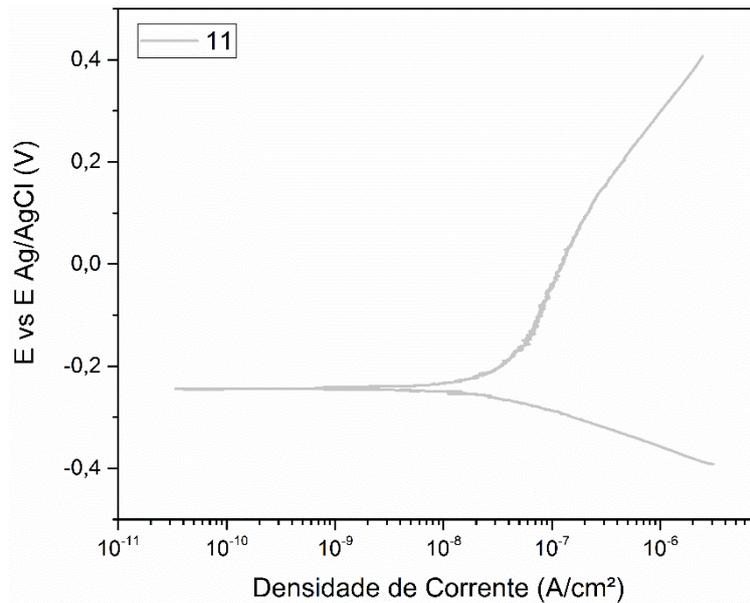
Na figura 41 estão expostas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para a fase VD puro, utilizando como eletrodo de trabalho um aço SA-335 P11.



Amostras 9-10 conforme tabela 10.

Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o VD puro em aço SA-335 P11.

Na figura 42 está exposta a curva de polarização potenciodinâmica obtida para a fase VD puro, utilizando como eletrodo de trabalho um aço SA-213 T91.



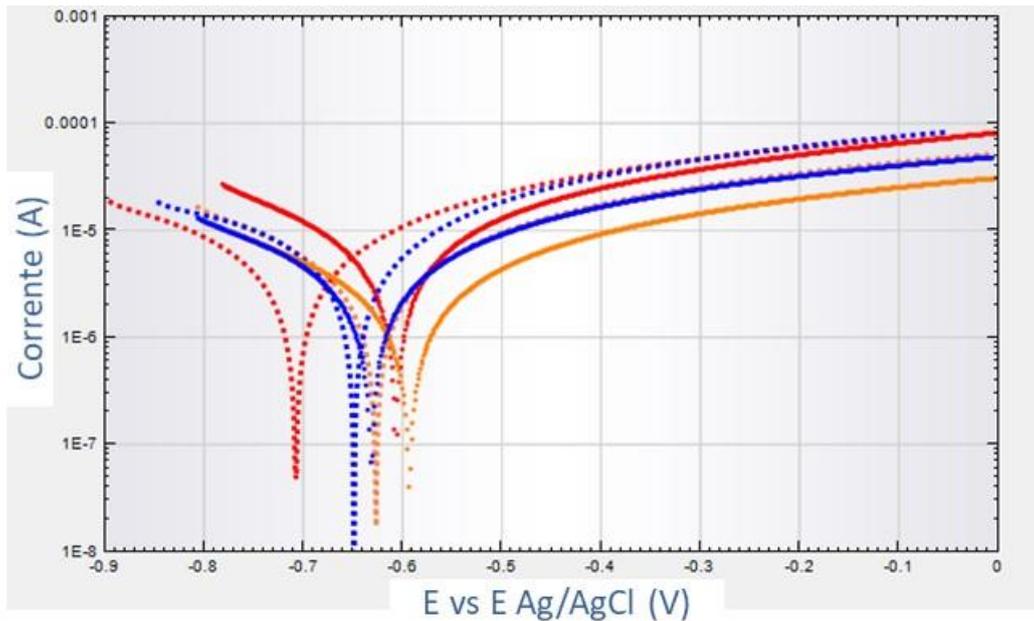
Amostra 11 conforme tabela 10.

Figura 42 - Curva de polarização potenciodinâmica para o VD puro em aço SA-213 T91.

Com os resultados dos ensaios realizados, é observada a maior resistência à corrosão do aço T91 aos eletrólitos de teste. Observou-se também incremento das características corrosivas do condensado de vapor de diluição após sua interação com a nafta.

De maneira geral, é observado um comportamento de mesma ordem de grandeza para os ensaios com P11 e fase aquosa. Mesmo contando com fluidos de teste de diferentes datas de amostragem, não houve mudança significativa na resposta do material nos ensaios.

A sobreposição das curvas de polarização potenciodinâmica para ensaios com condensado de VD, amostras *q*, *r* e *s*, e fase aquosa, *e*, *f* e *g*, pode ser vista na figura 43. Os pares de amostra *q* e *e*, *r* e *f* e *s* e *g* são amostras de condensado de VD e sua posterior fase aquosa extraídos no mesmo dia. Na figura 43, os condensados de VD são representados por linhas tracejadas enquanto as fases aquosas estratificadas das correntes de processo são as linhas de traço sólido. As curvas de mesma cor são amostras coletadas no mesmo dia.



Amostras realizadas com fluidos conforme identificação da tabela 9:

(e) Vermelho traço sólido, (q) Vermelho tracejado

(f) Azul traço sólido, (r) Azul tracejado

(g) Laranja traço sólido, (s) Laranja tracejado

Figura 43 - Sobreposição das curvas de condensado de VD e fase aquosa em aço SA-335 P11

5.5 Microscopia após ensaio de polarização

Microscopias foram feitas imediatamente após os ensaios de polarização com VD e fase aquosa da mistura VD e HC. O objetivo da realização dessas microscopias foi a determinação das características da superfície corroída nos ensaios e natureza dos depósitos de corrosão gerados. Visualmente, as amostras cujo fluido de teste foi o VD não apresentam grande diferença entre as amostras testadas com a fase aquosa da mistura VD e HC.

Fotos macrográficas e micrográficas com 200x, 400x, 500x e 3500x de aumento podem ser vistas respectivamente nas figuras 44, 45, 46, 47 e 48. A morfologia alveolar da corrosão pode ser vista a partir de uma escala micrográfica, sendo as zonas de nucleação mais bem percebidas nas imagens em MEV. Essas últimas foram somente realizadas em corpo de prova testado com a fase aquosa da mistura VD e HC em SA-335 P11.

Macrograficamente é possível atestar a superioridade do T91 quanto ao eletrólito de teste, como pode ser visto na figura 44.

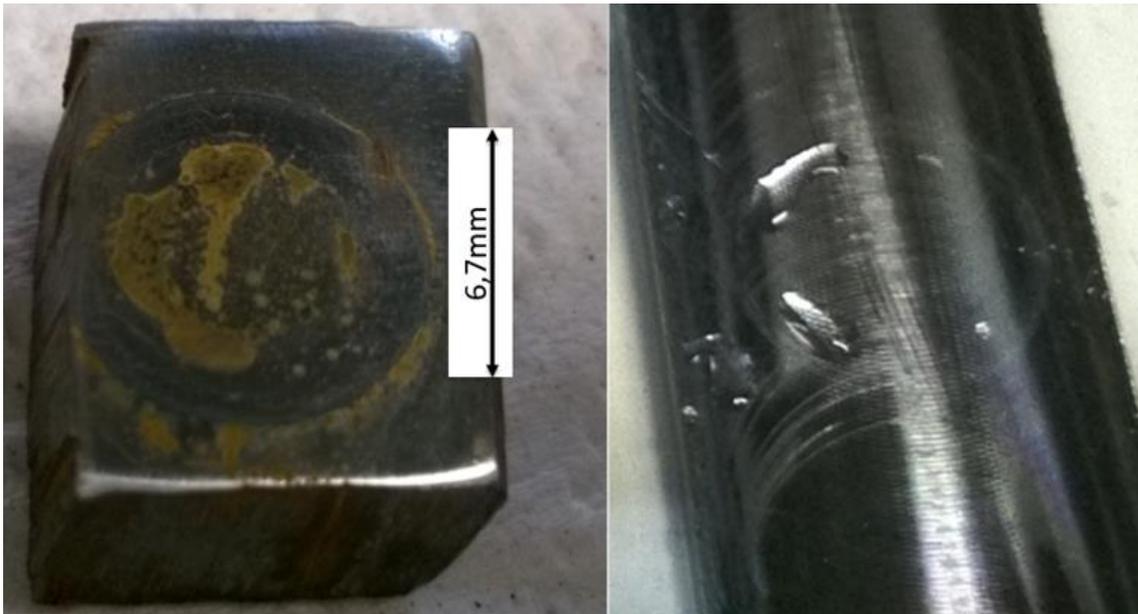


Figura 44 - Superfícies após ensaio de polarização - P11, à esquerda, e T91, à direita.

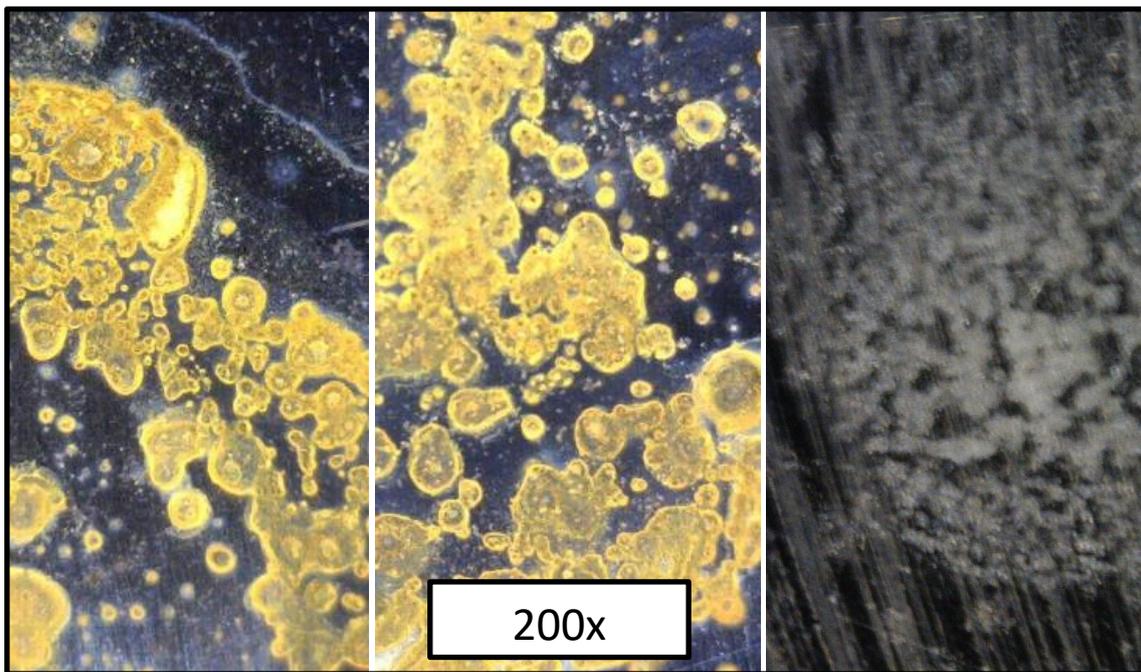


Figura 45 - Microscopia, 200x - P11, à esquerda e ao centro, e T91, à direita.

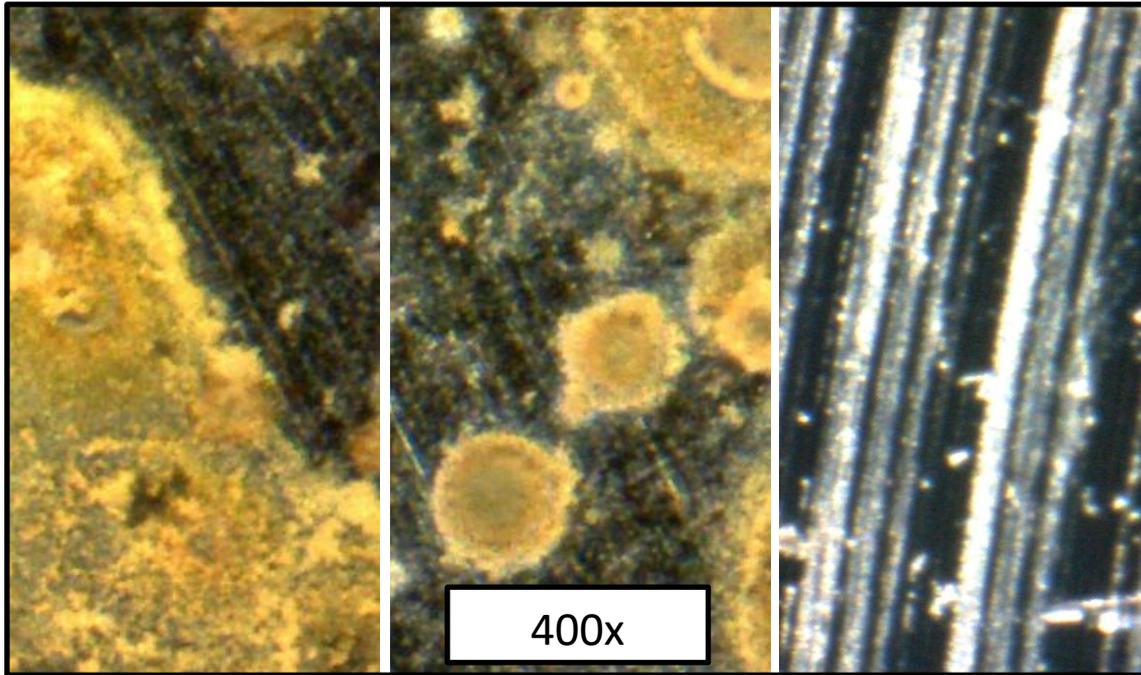


Figura 46 - Microscopia 400x - P11, à esquerda e ao centro, e T91, à direita.

Nas imagens oriundas do MEV, se percebe que depósitos são concentrados ao redor dos alvéolos. Como há a necessidade de remoção da água presente na superfície para a execução da microscopia, é possível inferir que essa secagem interfere na morfologia do depósito. Também é plausível acreditar que as rachaduras observadas no depósito sejam decorrentes desse processo, efeito mais bem observado com ampliação de 3500x. (Figura 48)

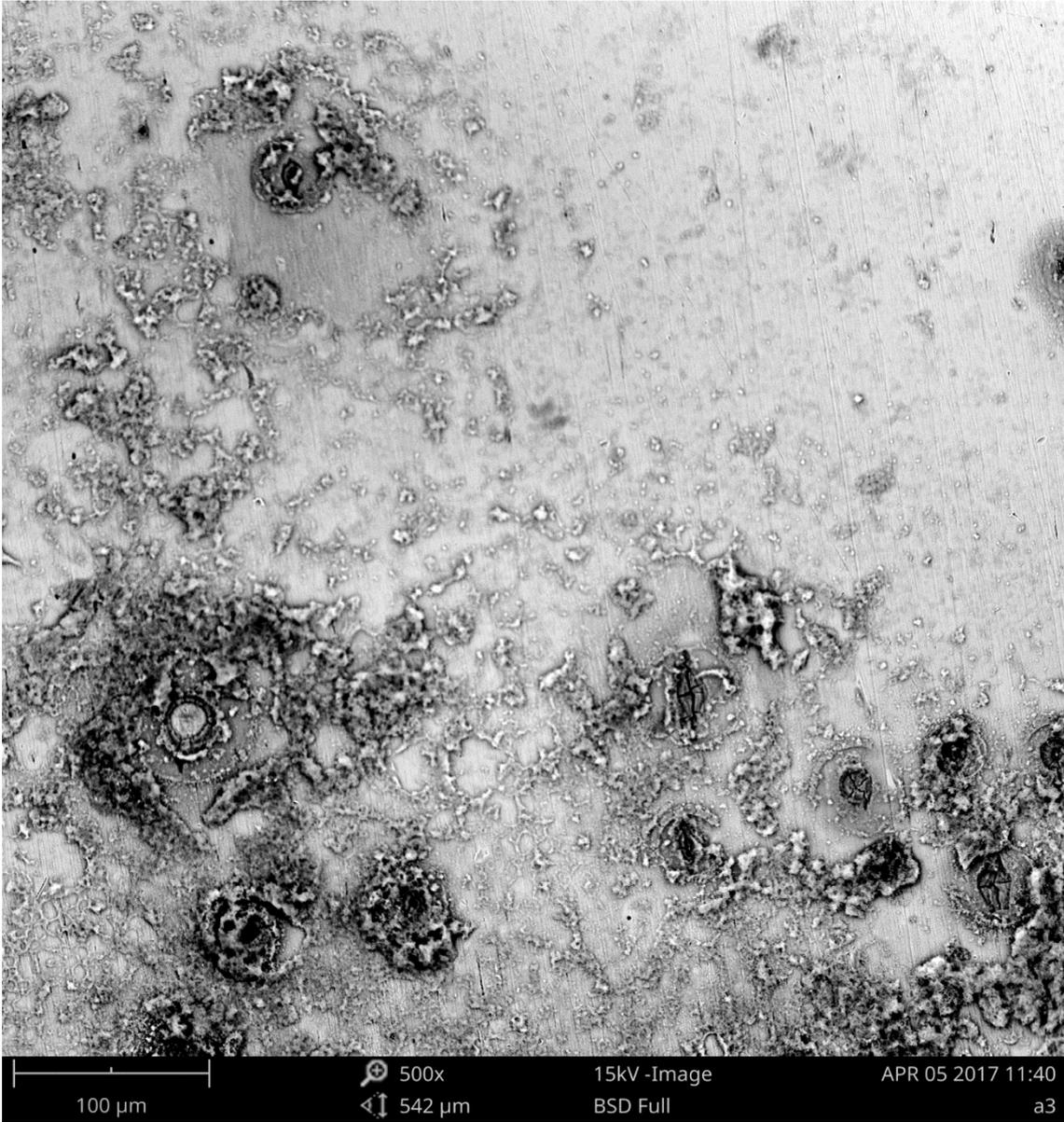


Figura 47 - MEV 500x - P11

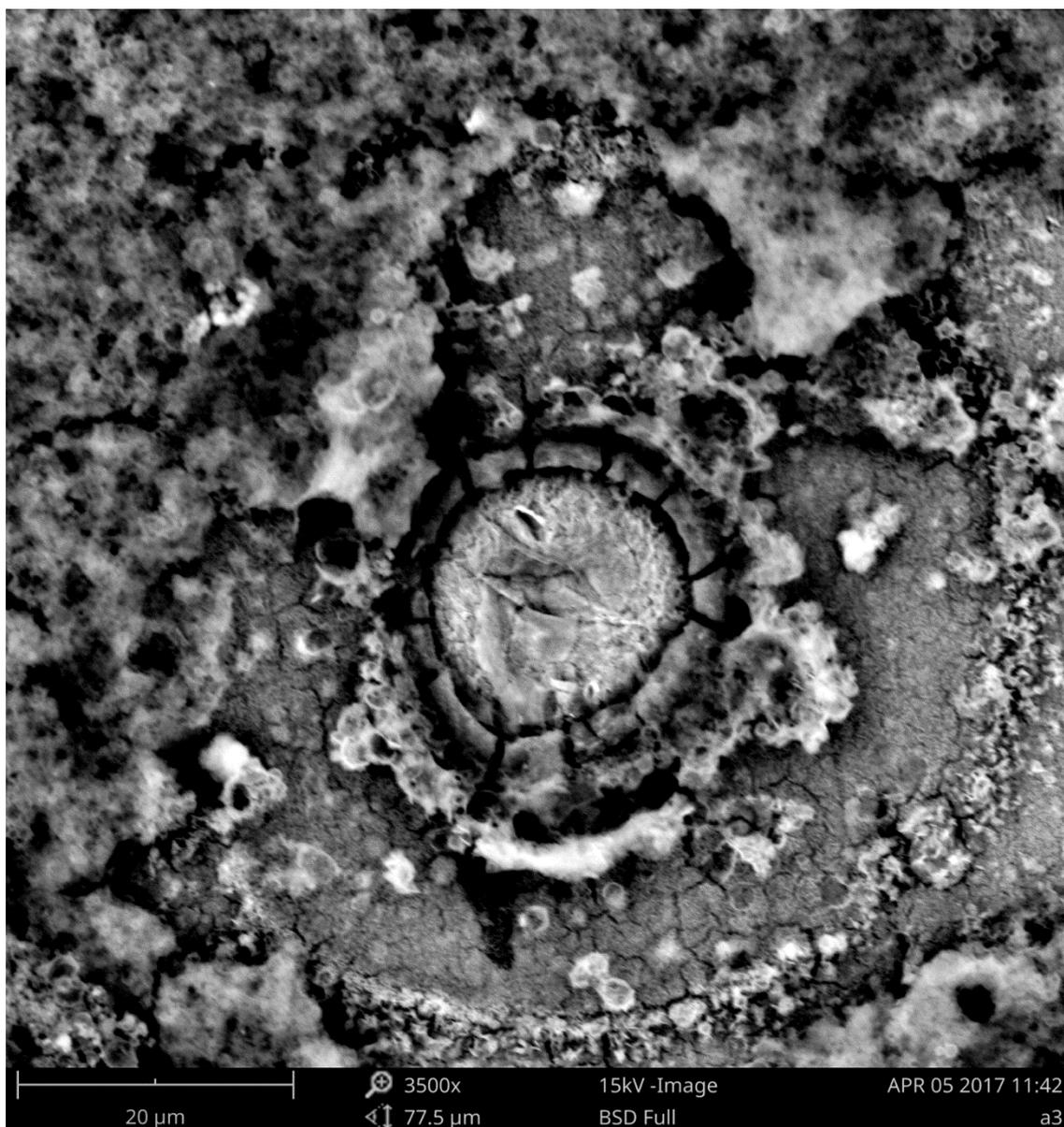


Figura 48 - MEV 3500x - P11

Treze análises com espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foram feitas no MEV em quatro imagens. Nas figuras 49 a 61 podem ser observados de forma aproximada os elementos dos depósitos. Essas figuras (49 – 61) referem-se a amostra realizada após ensaio de polarização em SA-335 P11.

Ferro, oxigênio e carbono são os elementos mais representativos. A grande quantidade de oxigênio se deve a presença de óxido de ferro. Não é possível afirmar que o carbono apontado se origina das reações eletroquímicas entre o fluido de teste e material, mas se sabe que elementos de natureza orgânica influenciam o processo de corrosão e depósito, principalmente ácidos, como o acético e fórmico.

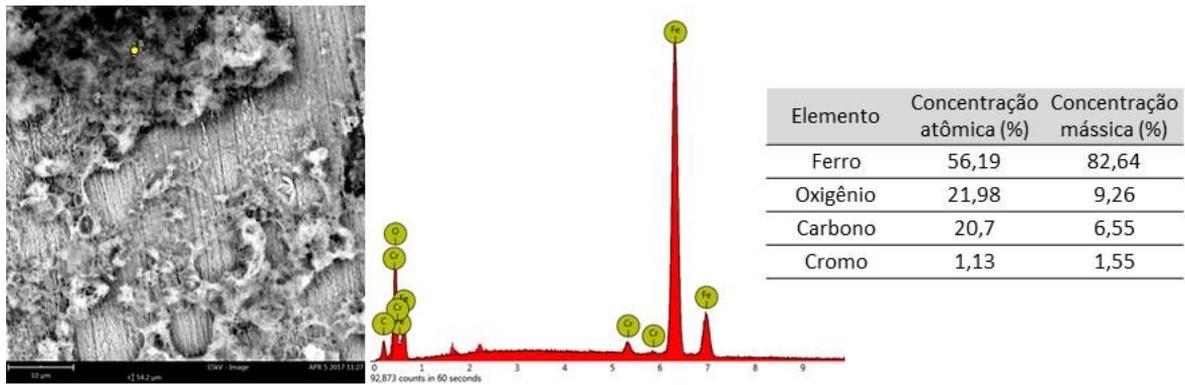


Figura 49 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 1, ponto 1 - P11

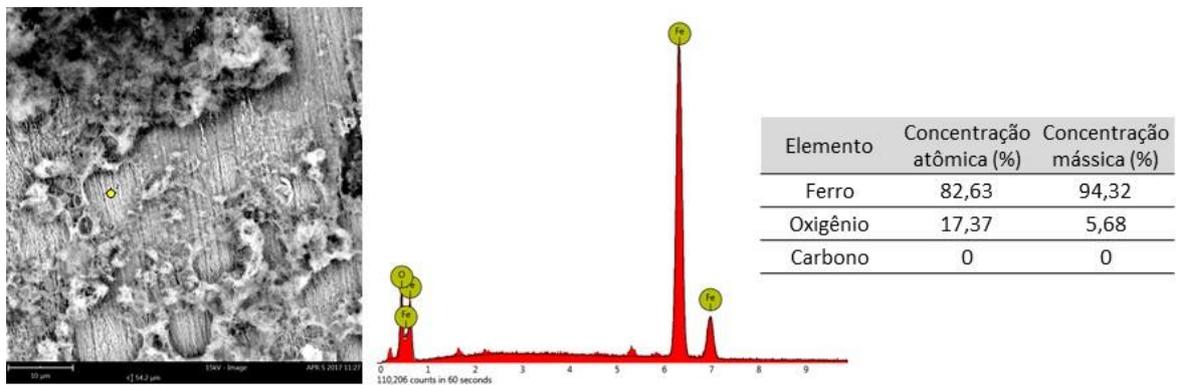


Figura 50 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 1, ponto 2 - P11

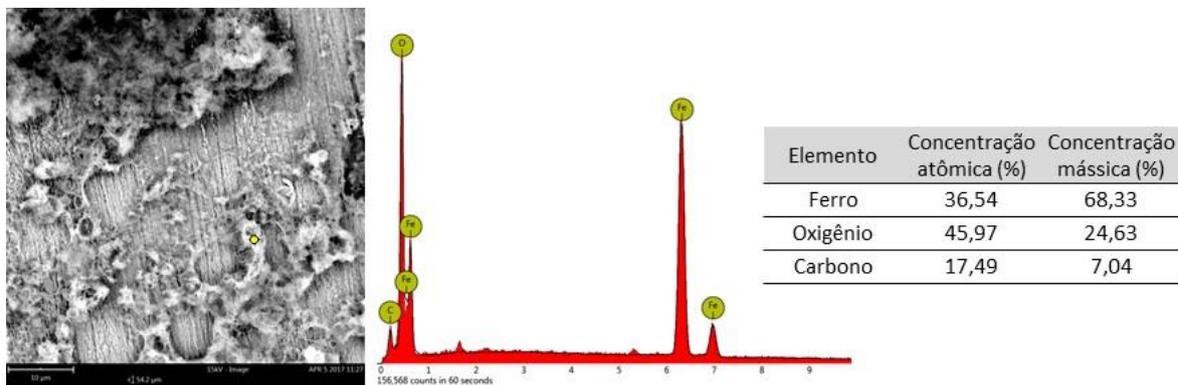


Figura 51 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 1, ponto 3 - P11

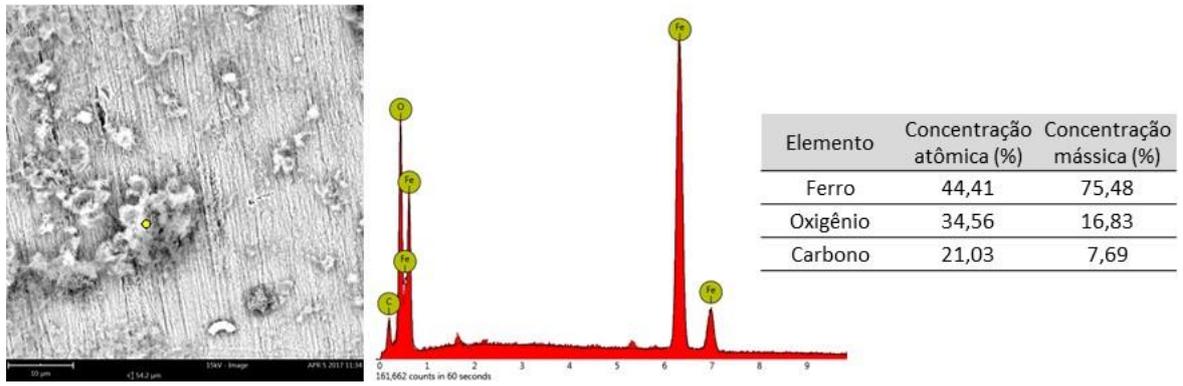


Figura 52 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 2, ponto 1 - P11

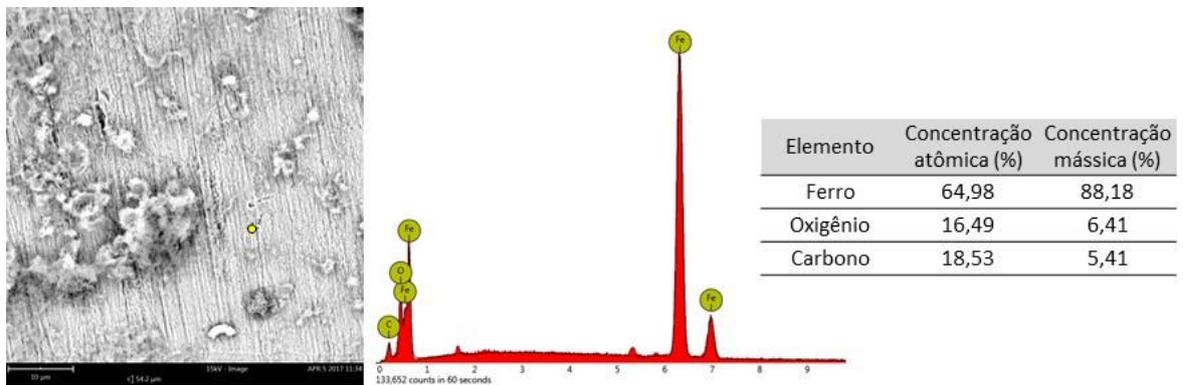


Figura 53 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 2, ponto 2 - P11

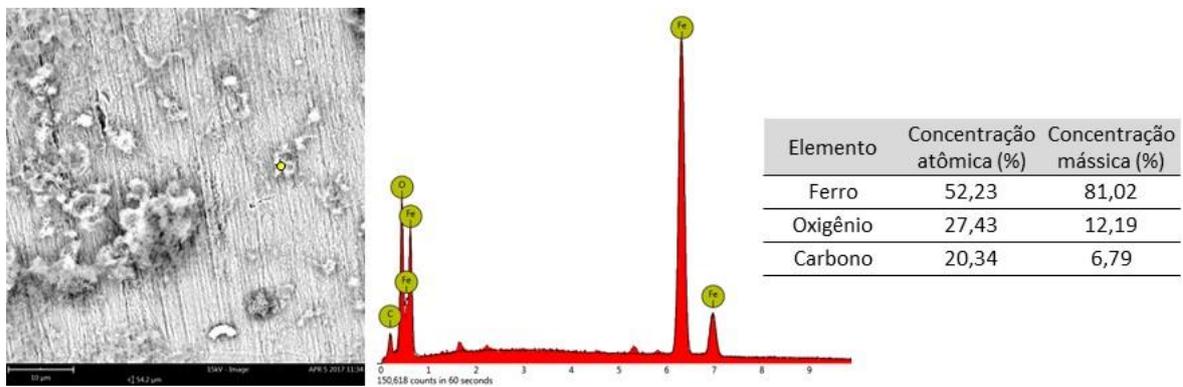


Figura 54 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 2, ponto 3 - P11

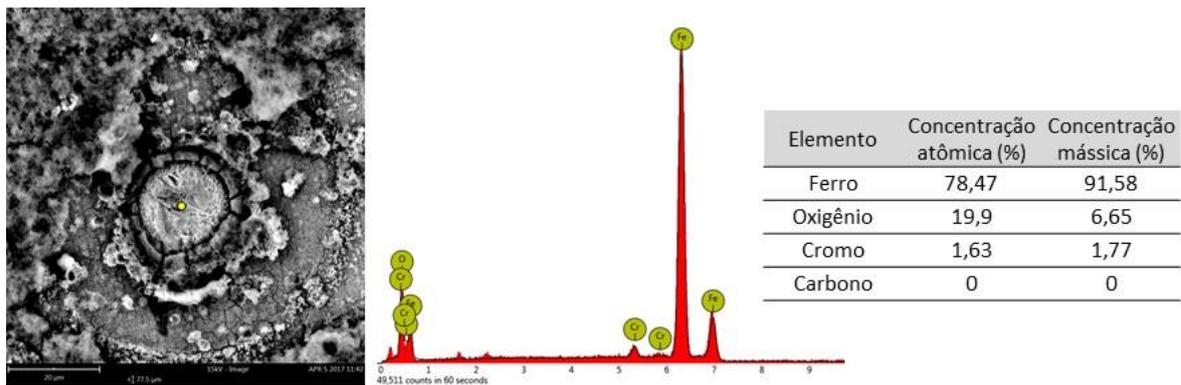


Figura 55 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 3, ponto 1 - P11

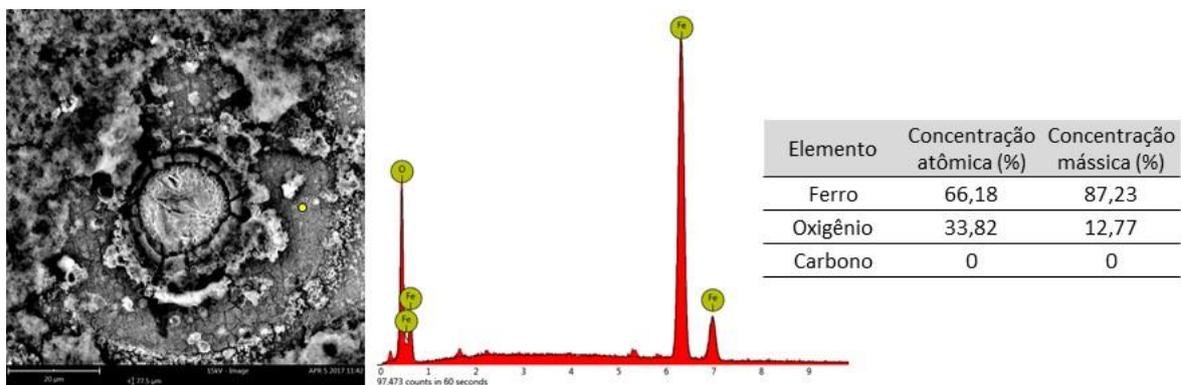


Figura 56 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 3, ponto 2 - P11

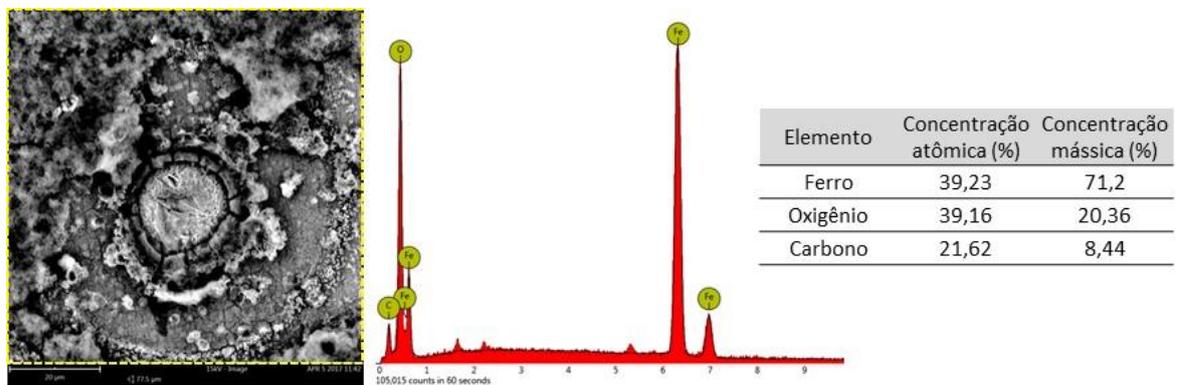


Figura 57 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 3, ponto 3; Região - P11

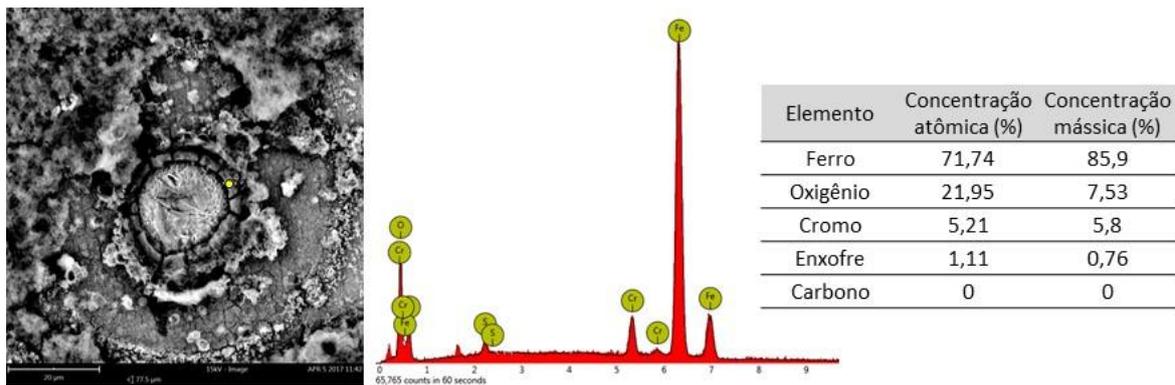


Figura 58 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 3, ponto 4 - P11

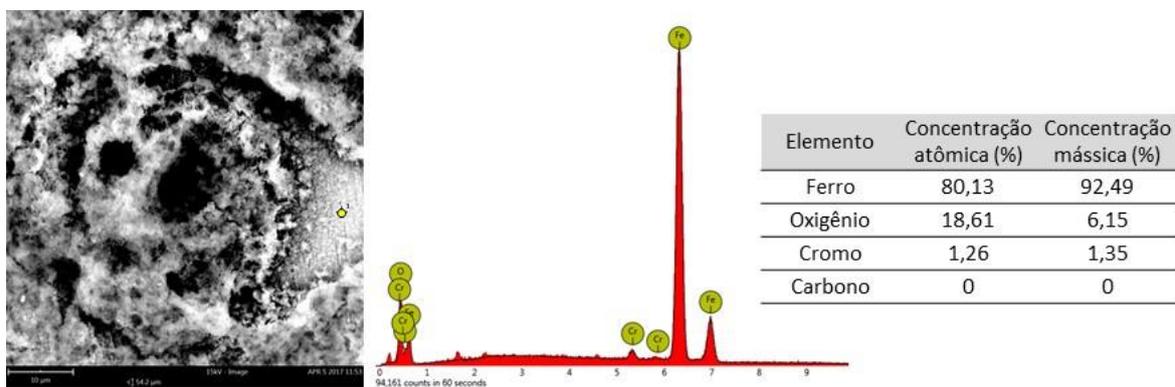


Figura 59 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 4, ponto 1 - P11

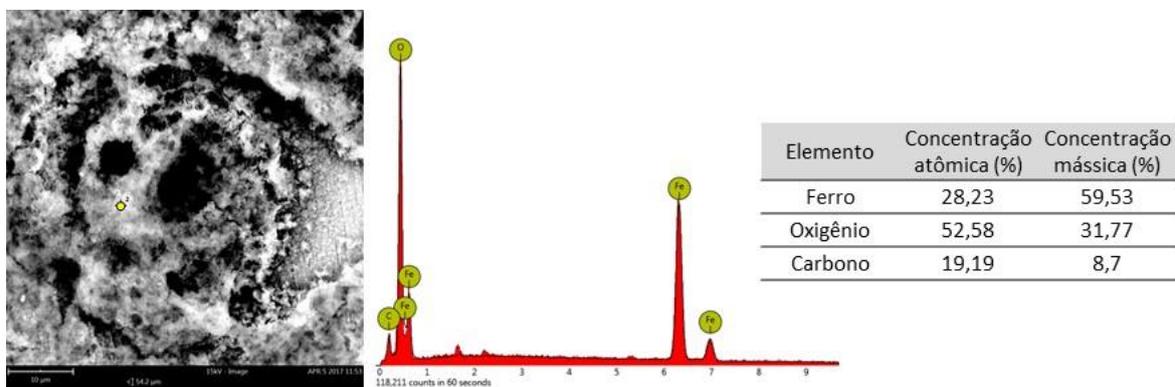


Figura 60 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 4, ponto 2 - P11

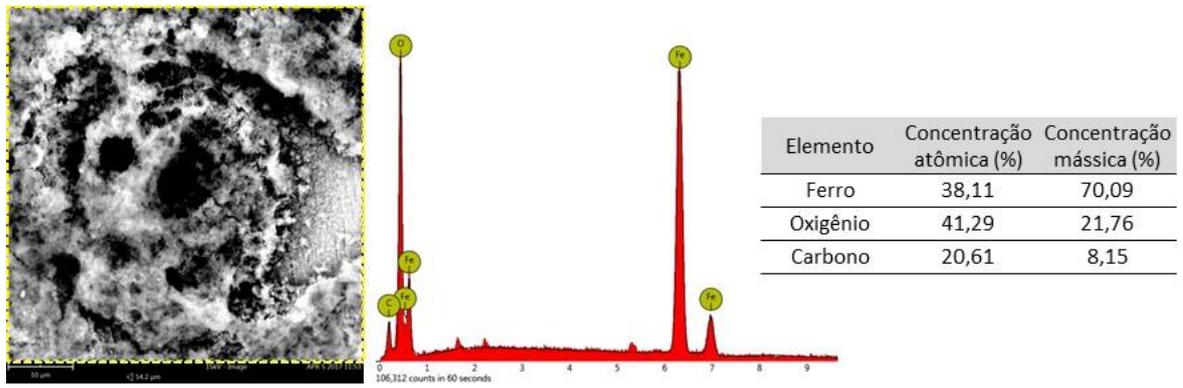


Figura 61 - Imagem com MEV e composição por EDS - Imagem 4, ponto 3; Região - P11

6 CONSIDERAÇÕES GERAIS

6.1 Otimização energética com formação de fase aquosa inesperada e corrosiva

Com a compilação dos resultados obtidos e revisão de literatura, é possível afirmar que o processo corrosivo encontrado na corrente de processo é relacionado com corrosão aquosa.

A temperatura de processo é muito baixa para ocorrência de corrosão naftênica ou sulfetação a alta temperatura. Ao mesmo tempo, a temperatura não é alta o suficiente para evitar a condensação de uma fase aquosa e corrosiva.

Os ensaios realizados comprovaram a característica ácida e corrosiva da fase aquosa após o contato com a nafta.

Nos trechos de alta velocidade de escoamento e mudança de direção de fluxo, é observada corrosão associada à ação mecânica, sendo as gotículas de líquido condensado um fator crucial. A hipótese de um fenômeno exclusivo de corrosão-erosão é descartada, pois são observados alvéolos circulares que são formados abaixo de depósitos.

Foi observado que a nafta sozinha não apresenta condutividade suficiente para a ocorrência de corrosão eletroquímica, sendo a presença de uma fase aquosa e condutora necessária para que haja corrosão desse tipo.

É notável a redução da temperatura média de mistura ao longo dos anos. Otimizações energéticas nos fornos tendem a reduzir a temperatura dos gases de combustão na chaminé. Um dos principais alvos para melhoria do rendimento da combustão é a regulagem do excesso de ar de combustão. Políticas mais sólidas de manutenção, como também o avanço tecnológico dos instrumentos e de projeto, aumentaram a capacidade de regular a queima de forma mais eficiente e segura ao longo dos últimos anos. Como a bancada NPH, responsável pelo pré-aquecimento da nafta, é a bancada mais próxima da chaminé, sobra menos calor para o pré-aquecimento do fluido, o que leva a um percentual menor de vaporização.

Outro fator a ser considerado é a tendência dos últimos anos de processamento de matérias primas em média mais leves, mas com um maior teor de pesados. Como verificado, hidrocarbonetos mais pesados tem maior capacidade de condensar água.

6.2 Recomendações de elevação de temperatura de processo e determinação de temperatura mínima

Como forma de evitar a condensação de uma fase aquosa e corrosiva no interior das tubulações, foi recomendado à engenharia de processo da empresa a determinação da temperatura de mistura mínima admissível. Essa temperatura foi determinada com modelagens numéricas a partir do software Aspen Plus e MS Excel, utilizando-se de 3 parâmetros de densidade de nafta: leve, média e pesada. Uma nafta média possui ponto final de ebulição menor do que 200°C e maior do que 144°C. De maneira geral, são recomendadas temperaturas acima de 180°C para que a mistura não condense. (Braskem, 2016)

De forma procedimental, ao início de cada turno, a operação da planta verifica se a temperatura atende a mínima necessária para evitar a condensação de fase aquosa. Caso contrário, ajustes no excesso de ar do forno são feitos, elevando a temperatura de chaminé, mesmo com o ônus da redução da eficiência energética do forno.

6.3 Acompanhamento com medições de espessura

Como forma de acompanhar se a recomendação de elevar a temperatura de mistura teve o efeito esperado, as rotinas de monitoramento de espessura foram mantidas por um ano após a recomendação.

Pode-se afirmar que as taxas de corrosão tiveram grande decréscimo, tendendo a zero, não sendo anuladas por eventuais instabilidades de processo. Ao longo do período onde houve controle da temperatura de mistura, não ocorreram vazamentos de processo.

7 CONCLUSÕES

7.1 Conclusão geral

É possível corrosão aquosa em misturas de hidrocarboneto com água até mesmo em condições em que a água pura não formaria um eletrólito. Hidrocarbonetos pesados possuem a capacidade de solubilizar a água em sua forma líquida, permitindo a criação de um eletrólito corrosivo. A presença de líquido permite corrosão-erosão em áreas de alta velocidade de fluxo.

7.2 Conclusões específicas

1. É perceptível que quanto menor a temperatura de processo na corrente estudada, maior a taxa de corrosão.
2. Nos equipamentos de processo onde o problema ocorreu, existem longos trechos de tubulação em que ocorre condensação de fase aquosa com considerável tempo de residência. Nos sistemas em que a temperatura de processo é maior e não há tempo para a condensação de fase aquosa, não há corrosão, mesmo operando com o mesmo fluido.
3. O material instalado está conforme o projeto, em SA-335 Gr. P11.
4. O mecanismo de corrosão do sistema é primariamente corrosão aquosa. A presença de líquido em sistema bifásico permite a ocorrência de erosão associada à corrosão aquosa.
5. Quando sujeito a fases aquosas que possuíram contato com hidrocarbonetos, o aço baixa liga SA-213 Gr. T91 possui uma resistência a corrosão muito mais elevada do que o aço SA-335 Gr. P11.

8 SOLUÇÕES ALTERNATIVAS E TRABALHOS FUTUROS

Como abordado, a solução encontrada para evitar o problema de corrosão aquosa no processo foi a elevação de temperatura a ponto de evitar condensação. Essa pode ser uma solução financeiramente onerosa e não se trata da única abordagem possível. Modificação da metalurgia, mudanças de projeto no layout dos fornos ou remoção do caráter corrosivo da fase aquosa através de neutralizações também podem ser soluções.

Foi observado que o aço com maior teor de cromo, T91, possui, para a fase aquosa estudada, uma resistência à corrosão muito superior quando comparados com o aço baixa liga. Ao mesmo tempo, fornos que operam com a mesma matéria prima, mas possuem layouts diferentes, não apresentam problemas de corrosão. As viabilidades de ambas as soluções passam somente por avaliações técnico-financeiras, não deixando muito espaço para pesquisas acadêmicas.

Existe a possibilidade de estudos futuros no âmbito da neutralização da fase aquosa. Ressalta-se aqui, porém, que atualmente é considerado impraticável a neutralização de fases aquosas com o conceito de *feedforward* em misturas com nafta ou hidrocarbonetos semelhantes. O agente neutralizante mais adequado, normalmente um composto de aminas e sequestrantes de oxigênio, pode variar com a nafta processada. Em compasso, uma passivação em feedback, muito usada em operações de transferência e estocagem em dutos é lenta e não atende as demandas de um processo de operação contínua. Também, não se deve relevar o fato que uma neutralização pode trazer consequências desastrosas para a passivação das serpentinas de radiação, imediatamente posteriores à região estudada.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- American Petroleum Institute (2011). API RP 571 Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. Second Edition.
- American Petroleum Institute (2018). API RP 970 Corrosion Control Documents. First Edition.
- American Petroleum Institute. (2008). API RP 939-C Guidelines for Avoiding Sulfidation (Sulfidic) Corrosion Failures in Oil Refineries.
- ASME. (2013). BPVC Section II-Materials-Part A-Ferrous Materials Specifications.
- ASTM. (2001). ASTM D664-01, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.
- ASTM. (2001). ASTM G170-01a Standard Guide for Evaluation and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory.
- ASTM. (2001). ASTM G170-01a Standard Guide for Evaluation and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory.
- Bota, G.M. et al. (2010). Naphthenic Acid Corrosion of Mild Steel in the Presence of Sulfide Scales Formed in Crude Oil Fractions at High Temperature. Paper No. 10353, NACE CORROSION 2010
- Bradford, S. A. (2001). Corrosion Control. Second Edition.
- Braskem. (2012). Estudo de Processo BK-ES-11-03-048 Sujamento e Erosão/Corrosão nas linhas das HV's dos fornos 11F01 a 11F09. Triunfo.
- Braskem. (2015). MO 5010-00090 - Manual de Operação de Efluentes.
- Braskem. (2016). MO 5010-00241 - Operação dos Fornos Olefinas I.
- Braskem. (2016). Relatório técnico RT-0000128 Equações lineares para determinação da temperatura do ponto de orvalho da mistura VD-HC Fornos Planta 1 UNIB-RS. Triunfo.
- Braskem. (2018). Registros de inspeção do SPIE.
- Burstein, G. T., Shreir, L. L., & Jarman, R. A. (1994). Corrosion. Corrosion Control. Third Edition.
- Burstein, G. T., Shreir, L. L., & Jarman, R. A. (1994). Metal/ Environment Reactions. Third Edition.
- Callister, W. D. (2007). Materials Science and Engineering.
- Chapoy, A. (2004). Phase Behaviour in Water/Hydrocarbon Mixtures Involved in Gas Production Systems. Recuperado de <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001202>
- Chauvel, A., Lefebvre G. (1985). Petrochemical Processes Synthesis-Gas Derivatives and Major Hydrocarbons. Volume I, edition Technip.
- G. S. Frankel. (2003). Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM Handbook.
- Groysman, A. (2010). Corrosion for Everybody.
- Groysman, A. (2016). The Role of Corrosion Management in Prevention of Corrosion Failures, Paper No. 7252, NACE International 2016
- Groysman, A. (2017). Corrosion problems and solutions in oil refining and petrochemical industry. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-45256-2>

- Groysman, A. et al. (2007). Low Temperature Naphthenic Acid Corrosion Study. Paper No. 07569, NACE CORROSION 2007
<https://www.doi.org/10.1520/D0664-01>
- International Paint Ltd. AkzoNobel (2011). Surface Preparation: Metallic Surfaces .
- Jukić, A. (2013). Steam cracking of Hydrocarbons.
- Kane, R. D., & Cayard, M. S. (2002). A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion.
- Kane, R.D., Cayard, M.S. (2002) A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion. Paper No. 02555, NACE CORROSION 2002
- Kolmetz, K. (2002). Advances in Cracking Furnace Technology. In Refining Technology Conference. Recuperado de <http://www.klmtechgroup.com/PDF/Articles/articles/AICFT.pdf>
- Liu, H.J., Dean, J.W., Bosen, S.F. (1995). Neutralization Technology to Reduce Corrosion from Heat Stable Amine Salts. Paper No. 572, NACE conference Corrosion/95.
- Mall, I. D. (2011). Naphtha and Gas Cracking for Production of Olefins. Oil and Gas Journal Organic Chemical Technology. Recuperado de <http://nptel.ac.in/courses/103107082/module7/lecture2/lecture2.pdf>
- Matar, S., & Hatch, L. F. (1994). Chemistry of Petrochemical Processes. Chemistry of Petrochemical Processes.
- McCafferty, E. (2015). Surface Chemistry of Aqueous Corrosion Processes. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15648-4>
- Miksic, B.M., Furman, A.Y., & Kharshan, M.A. (2009). Effectiveness of the Corrosion Inhibitors for the Petroleum Industry Under Various Flow Conditions. Paper no. 09573, CORROSION 2009, NACE International.
- NACE International. (2002). Corrosion Engineer's Reference Book. Third Edition.
- NACE International. (2004). RP0497-2004, Field Corrosion Evaluation Using Metallic Test Specimens.
- NACE International. (2008). Internal Corrosion Direct Assessment Methodology for Liquid Petroleum Pipelines.
- NACE International. (2010). Corrosion Control in the Refining Industry.
- NACE International. (2013). Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems.
- NACE International. (2014). Overview of Sulfidation (Sulfidic) Corrosion in Petroleum Refining Hydroprocessing Units.
- Patrick, B. N. (2015). Understanding Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Settings. UC Berkeley Electronic Theses and Dissertations.
- Perez, N. (2004). Electrochemistry and Corrosion Science. Kluwer Academic Publishers.
- Petrobras, (1988). N-2260 Graus de Corrosão e Tipos De Superfícies Avariadas e Preparadas.
- Pourbaix, M., & Staehle, R. W. (1973). Lectures on Electrochemical Corrosion. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1806-4>
- Roberge R. Pierre. (2000). Aqueous Corrosion. Handbook of Corrosion Engineering.
- Shell. (2011). DEP 30.10.02.14 - Carbon Steel Corrosion Engineering Manual for Upstream Facilities.
- Shell. (2011). DEP 31.40.00.11 - Pipeline Integrity.

Stewart, M., & Lewis, O. (2013). Pressure Vessels Field Manual - Common Operating Problems and Practical Solutions.

Tham, C. M. (2014). Pyrolysis Furnace.

VLE-Calc. (2018). Vapor-Liquid equilibrium on-line DATABASE and distillation calculator. Disponível em <http://vle-calc.com>.

von Baeckmann, W., Schwenk, W., & Prinz, W. (1997). Handbook of cathodic corrosion protection - Theory and practice of electrochemical protection processes. Third edition. <https://doi.org/10.1016/B978-088415056-5/50022-8>