

# MECANISMOS E FORMAS DE CORROSÃO NA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE DA REFINARIA GABRIEL PASSOS<sup>1</sup>

V.F.C. Lins<sup>2</sup>  
E.M. Guimarães<sup>3</sup>

## Resumo

Este trabalho visa contribuir para a determinação dos mecanismos e formas de corrosão de aço carbono que ocorre em equipamentos da Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) da Refinaria Gabriel Passos (Petrobrás). Os produtos do refino do petróleo passam por processos de tratamento para atender às especificações relacionadas à corrosividade, teor de enxofre, acidez, odor, formação de compostos poluentes, alteração de cor. O enxofre é retirado dos produtos na forma de H<sub>2</sub>S, gás ácido, e este é enviado para a URE para a produção de enxofre. Os gases presentes na URE são H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>, que são corrosivos aos equipamentos. A URE paralisa suas atividades devido ao vazamento de enxofre, ou gás ácido para a atmosfera. Este fato já ocorreu devido à falha de equipamentos produzida por corrosão severa e generalizada. A importância deste trabalho é que o estudo da corrosão na URE irá contribuir para a melhoria do controle do processo corrosivo, que gera danos graves tanto econômicos como ambientais. Devido à corrosão nas instalações da URE, ocorre a parada da unidade, e a carga de gás ácido é incinerada causando poluição ambiental, com a liberação de SO<sub>x</sub> para a atmosfera, e a paralisação da produção de enxofre. Foram levantados dados de processo e a partir deles identificadas as prováveis causas da corrosão. A URE não utiliza nenhum método de prevenção da corrosão, como revestimentos ou proteção catódica, sendo a corrosão em aço carbono controlada pelo controle do Processo Claus de produção de enxofre.

**Palavras-chave:** Corrosão; Processo Claus; H<sub>2</sub>S; Petróleo.

## MECHANISMS AND FORMS OF CORROSION IN THE SULFUR RECOVERY UNIT OF THE GABRIEL PASSOS REFINERY

### Abstract

The aim of this work is to study the forms and mechanisms of corrosion of mild steel, which occurs in the equipments of the Sulfur Recovery Unit (URE) of the Gabriel Passos Refinery (Petrobras). The products of the refining of the oil pass for treatment processes to take care of to the related technical specifications of corrosivity, sulfur content, acidity, formation of pollutant compounds, color alteration. Sulfur is removed of the products in the form of H<sub>2</sub>S, acid gas, and is sent for the URE for the elementary sulfur production. The gases in the URE are H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and SO<sub>3</sub> that are corrosive to the equipment, manufactured in mild steel. The URE has paralyzed its activities in emergency due to the corrosion of equipments, and the acid gas load is burnt causing atmosphere pollution, with release of SO<sub>x</sub> for the atmosphere. This fact already occurred due to equipments failure produced by the generalized corrosion. The importance of this work is that the leakage of acid gas and sulfur to the atmosphere occurs due to corrosion, generating economical and environmental damage. This study may be used to improve the control of Claus Process and to minimize the corrosion damage. The URE does not have any corrosion prevention method. The corrosion of mild steel is controlled by the correct air admission to oxidize the H<sub>2</sub>S and to produce SO<sub>2</sub>, which is the reagent in the reaction of sulfur production.

**Key words:** Corrosion; Claus process; H<sub>2</sub>S; Petroleum.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Dr., Membro da ABM, Professor Adjunto, Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da UFMG,

<sup>3</sup> Engenheiro químico, Aluno do Curso de Pós-graduação em Engenharia Química da UFMG

## 1 INTRODUÇÃO

Na indústria de refino do petróleo, os processos de tratamento dos produtos são importantes já que visam adequar as frações refinadas às especificações relacionadas à corrosividade, teor de enxofre, acidez, odor, formação de compostos poluentes, alteração de cor, dentre outros itens. O enxofre é retirado dos produtos na forma de H<sub>2</sub>S, gás ácido, e este é enviado para a Unidade de Recuperação de Enxofre, URE, para a produção de enxofre elementar. Juntamente com o H<sub>2</sub>S, encontram-se os gases CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>.

A URE tem paralisado suas atividades devido à corrosão severa e generalizada em seus equipamentos, fabricados em aço carbono. A corrosão ocorre em todos os equipamentos da unidade, mas, de forma mais intensa, no segundo permutador de calor que condensa o enxofre gerado na forma de vapor e seu subsequente vaso de pressão por onde o enxofre escoava até ser estocado.

O objetivo deste trabalho é estudar o fenômeno de corrosão do aço carbono devido à ação dos compostos H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> presentes no gás ácido da URE identificando as suas causas, formas e métodos de prevenção.

A produção de enxofre na URE é conseguida por meio da oxidação parcial do H<sub>2</sub>S contido no gás ácido, através do Processo Claus que consiste na combustão parcial da corrente rica em gás sulfídrico, com um terço da quantidade estequiométrica de ar necessária (reação 1), e posterior reação de dióxido de enxofre resultante dessa queima com gás sulfídrico restante (reação 2), na presença de um catalisador de bauxita, a fim de se produzir o enxofre elementar.



A determinação da razão de ar é baseada em análises da corrente de gás ácido que entra na unidade. A partir dos resultados destas análises, obtém-se a quantidade teórica necessária de oxigênio para queimar todos os hidrocarbonetos, e a fração de  $\frac{1}{3}$  do H<sub>2</sub>S, que é então convertida numa quantidade equivalente de SO<sub>2</sub>.

Para que a máxima produção de enxofre possa ser obtida é importante que a vazão de ar necessária à reação 1 seja estequiometricamente controlada. O método de prevenção de corrosão na URE baseia-se no controle efetivo de entrada de ar na unidade. A falta ou excesso de ar compromete as reações de formação do enxofre, com a formação de excesso de SO<sub>2</sub> quando o ar está em excesso ou de excesso de H<sub>2</sub>S no sistema quando o ar não é suficiente para queimá-lo.

A importância do estudo da corrosão nos equipamentos de aço carbono da URE é que, devido ao processo de corrosão ocorrem vazamentos de gás ácido e enxofre para a atmosfera, provocando prejuízos econômicos e ambientais. A corrosão causa paradas emergenciais e o gás ácido é queimado no flare (incinerador). As consequências danosas da queima do gás no flare é a poluição ambiental com liberação de SO<sub>x</sub> para a atmosfera, e a paralisação da produção de enxofre, gerando assim ainda prejuízos econômicos para a indústria de petróleo.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia da pesquisa consistiu no levantamento dos dados de pressão, composição, vazão, e temperaturas de entrada e saída do segundo permutador de calor da URE desde abril de 2001 até julho de 2005. A URE que processa gás ácido dos processos de tratamento possui monitoramento da variação quantitativa da carga de gás ácido devido ao controle requerido pelas unidades a montante, estabelecendo um controle de pressão e não de vazão, como seria o mais indicado. As variações qualitativas e quantitativas na carga da unidade são determinadas pela mudança no teor de enxofre do petróleo processado. O petróleo tem um teor de enxofre variando entre 0,05% e 14%. Foram analisados os relatórios da Petrobrás referentes às paradas devidas à corrosão nos equipamentos da URE, desde novembro de 2001. A composição medida da carga neste período encontra-se na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição média do gás ácido

Substância	Porcentagem em volume (%)
SOMA DE HC*	1,4
O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + CO	0,6
HIDROGÊNIO	5,0
METANO	0,9
CO <sub>2</sub>	25,1(*)
H <sub>2</sub> S	64,9 (**)
ETENO	0,1
ETANO	0,3
PROPENO	0,1
PROPANO	0,0
I-BUTANO	0,0
H <sub>2</sub> O	3,0 (***)
RELAÇÃO AR/GÁS	2,0

\* SOMA DE HC: soma do percentual de hidrocarbonetos presente no gás

(\*) %volumétrica de CO<sub>2</sub>

Máximo: 76

Mínimo: 0

(\*\*) %volumétrica de H<sub>2</sub>S

Máximo: 96

Mínimo: 46

(\*\*\*) %volumétrica adotada pelo Laboratório em todas as análises.

Um fator importante na URE é a quantidade de água presente na carga. A presença de vapor d'água não influi negativamente no processo devido ao sulfeto de hidrogênio e o dióxido de enxofre não reagirem entre si, em ambiente seco. Porém é necessário um controle da umidade do processo, pois o excesso de água inverte a direção da reação 2 para a não produção de enxofre, e também favorece a corrosão eletroquímica. Por essa razão é necessário conferir o percentual limite de 3% de água adotado em todas as análises da composição do gás ácido pelo laboratório da REGAP.

Usando-se o simulador Petrox (Simulador de Processo de Refino e Petroquímica) versão 2.6 Rev.0 foi calculada a saturação da média da composição do gás (Tabela 1) pelos parâmetros de interação utilizando os sistemas termodinâmicos Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Também foram feitas simulações com os valores extremos do teor de H<sub>2</sub>S. A simulação foi feita por um flash isotérmico onde no vaso entram duas correntes: o gás ácido em base seca e a água pura. As duas correntes estão nas mesmas condições de temperatura e pressão: 36°C e 1,64 Kgf/cm<sup>2</sup> (pressão absoluta), que são as condições da carga antes de chegar na URE. Na simulação, tem-se o gás saturado saindo pelo topo do vaso e a água saindo pelo fundo.

A mesma simulação foi realizada em outro software PRO/II Keyword Generation System version 7.0 (HYSIS) utilizando os mesmos sistemas termodinâmicos para as interações.

A partir da saturação do gás ácido, foram feitas simulações para se estimar o ponto de orvalho para a análise da temperatura mínima de operação da unidade e a pressão de orvalho para a determinação da pressão máxima de operação.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Encontrou-se uma saturação de 3,32% de água na simulação pelo software Petrox. Este valor é próximo ao valor considerado pelo laboratório, com um desvio padrão de 0,23. A simulação pelo software HYSIS determinou uma saturação de 3,34% com um desvio padrão de 0,24 em relação ao valor adotado no laboratório e um desvio bastante pequeno em relação à simulação no Petrox, de apenas 0,01. Realizando-se a análise com o maior percentual de H<sub>2</sub>S registrado (96%) encontrou-se uma saturação de 3,33 %, e, considerando-se a análise com 46% de H<sub>2</sub>S, que é o limite inferior de concentração de H<sub>2</sub>S, a saturação da água obtida foi de 3,46%.

Definida a saturação do gás ácido, foram feitas simulações do ponto de orvalho e da pressão de orvalho. Usando-se o software Petrox, o ponto de orvalho do gás ácido foi simulado em 28,1°C. Este valor foi calculado considerando a saturação do gás de 3,32% e pressão de operação da URE de 1,29 Kgf/cm<sup>2</sup>. Na entrada da URE, a temperatura do gás ácido é 90°C, logo tem-se um acréscimo de 61,9°C na temperatura de orvalho deste gás, assegurando-se que, nas condições de entrada de operação da unidade, não há condensado. Para o cálculo da pressão de orvalho, fixou-se a temperatura em 90°C e a pressão estimada pelo software Petrox foi de 2,51 Kgf/cm<sup>2</sup> (absoluta).

Um outro parâmetro importante na unidade é a relação Ar/Gás. O ar para a combustão de gás ácido é suprido por um soprador, tendo sua vazão total controlada. A razão ou relação estabelecida é determinada pela constituição do gás ácido, de modo que a relação H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> no gás residual seja sempre 2:1. Esta razão é determinada pela análise do laboratório realizada uma vez ao dia. Após a análise, é determinada a

quantidade de ar necessária para queimar  $\frac{1}{3}$  do  $H_2S$  mais os hidrocarbonetos presentes no gás. Sabe-se que o percentual de  $H_2S$  e hidrocarbonetos muda em cada instante e, conseqüentemente, a vazão de ar também deveria acompanhar esta mudança, porém isto não ocorre. A análise de composição da carga é realizada apenas uma vez ao dia e a mudança de vazão de ar somente será ajustada quando se realizar a próxima análise, ou seja, durante o dia a razão Ar/Gás permanece constante enquanto que a carga sofre variações em sua composição. Neste período, entre as análises poderão ocorrer excessos e faltas de ar ocasionando grandes desvios das condições ideais de operação e estes desvios são responsáveis por reações indesejáveis que causam a corrosão do aço carbono.

Com o excesso de ar, mais de  $\frac{1}{3}$  do  $H_2S$  forma  $SO_2$  e a reação subsequente fica com um excesso de  $SO_2$  para reagir com o  $H_2S$  e formar enxofre, registrando-se um excesso do reagente  $SO_2$  no ambiente. A corrosão do aço por  $SO_2$  geralmente aparece na forma de pite.<sup>(1)</sup> Quando se tem excesso de dióxido de enxofre, este pode reagir com o aço em presença de umidade liberando hidrogênio. O  $SO_2$  sem reagir com o  $H_2S$  pode reagir com a água formando ácidos corrosivos ( $H_2SO_3$ ). Outra provável reação é o  $SO_2$  reagir com o oxigênio formando  $SO_3$ . O  $SO_3$  é uma substância altamente reativa e agente oxidante forte. Ele reage com óxidos metálicos para formar sulfatos e reage com a água para formar ácido sulfúrico, que é um agente agressivo para vários metais, dependendo de variáveis como a concentração do ácido.<sup>(2)</sup> A corrosão por ácido sulfúrico é complexa e ocorre pelo mecanismo eletroquímico, dependendo de vários fatores, particularmente, da temperatura e da concentração do ácido. O  $H_2SO_4$  ocasiona a corrosão alveolar.

Com a falta de ar, menos de  $\frac{1}{3}$  do  $H_2S$  irá reagir e este estará em excesso. O  $H_2S$  presente no gás ácido é em média 64,9%. Os tipos e formas de corrosão mais freqüentes em equipamentos de aço carbono sujeitos à ação de  $H_2S$  podem ser classificados em: corrosão-sob-tensão fraturante em presença de  $H_2S$ , empolamento pelo hidrogênio, fissuração induzida pela pressão de hidrogênio, corrosão por pite e corrosão alveolar,<sup>(3)</sup> além de trincas em solda.<sup>(4)</sup>

No gás ácido, também se tem a presença de  $CO_2$ , cerca de 25,1%. O  $CO_2$  não é corrosivo quando seco. Entretanto, quando dissolvido em água forma o ácido carbônico que reduz o pH da água e é muito agressivo ao aço.<sup>(5)</sup> Além disso, a presença de  $H_2S$  no ambiente contendo  $CO_2$  agrava a corrosão no aço carbono.<sup>(2)</sup> A corrosividade do  $CO_2$  é função direta de sua solubilidade na água. Geralmente, a forma de corrosão ocasionada pelo  $CO_2$  é do tipo alveolar e pite.

O controle de água na unidade é necessário devido ao fato do enxofre na presença de água causar severa corrosão localizada no aço à temperatura ambiente, devido à formação de  $SO_2$  e  $H_2S$ .<sup>(2)</sup>

Foram selecionados dados de algumas paradas da Unidade de Recuperação de Enxofre que serão discutidos a seguir.

## Parada de 2001

**Tabela 2.** Dados da URE relativos à parada da unidade em 2001

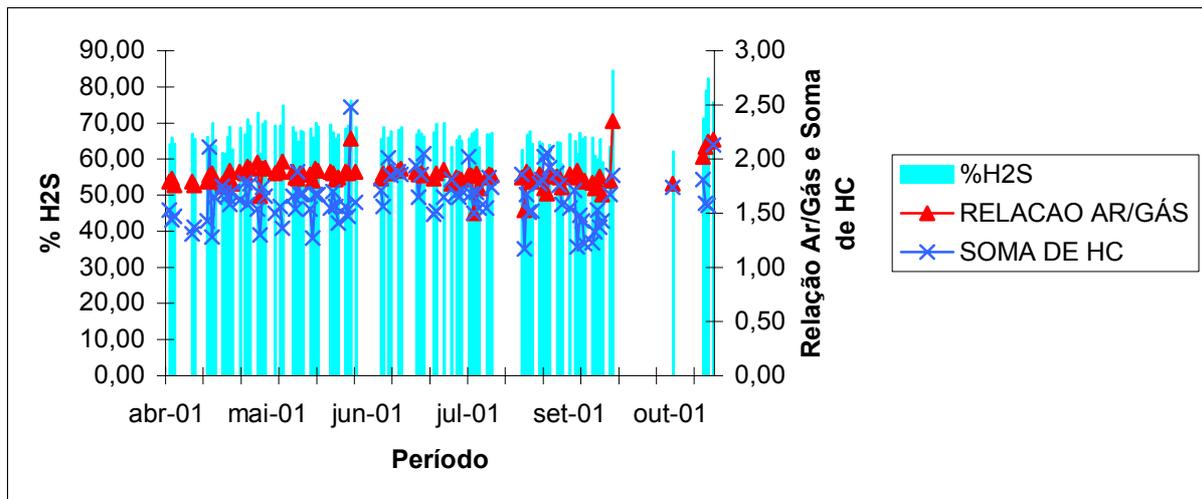
Item	Data	Carga (Nm <sup>3</sup> /h)	%CO <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%H <sub>2</sub>	Relação Ar/Gás	%HC
1	03/08/01	924,58	31,01	63,22	0,63	1,73	1,55
2	18/09/01	840,87	29,68	60,93	3,84	1,73	1,33
3	23/04/01	666,05	29,88	61,58	2,34	1,77	1,75
4	23/07/01	1006,19	29,67	63,28	1,29	1,77	1,81
5	19/10/01	56,28	29,96	62,09	2,40	1,77	1,74
6	24/08/01	800,48	28,86	66,09	0,04	1,79	1,43
7	13/09/01	877,66	27,44	65,56	1,98	1,79	1,43
8	03/04/01	897,60	27,09	65,89	2,01	1,82	1,44
9	16/07/01	1029,04	26,62	67,36	0,93	1,82	1,49
10	22/05/01	933,78	26,81	67,40	0,67	1,83	1,54
11	08/06/01	865,13	26,84	66,82	1,32	1,83	1,41
12	06/08/01	958,63	26,71	66,82	1,33	1,83	1,55
13	30/04/01	944,44	24,90	68,70	1,17	1,88	1,62
14	16/05/01	980,85	24,06	69,23	1,55	1,88	1,56
15	21/05/01	910,85	25,23	68,72	0,81	1,88	1,66
16	11/06/01	931,40	24,86	68,42	1,58	1,88	1,56

Para analisar a Parada de 2001 da URE foram levantados os dados da unidade no período de 1° de abril até 3 de novembro deste mesmo ano. Neste período, a URE processou uma carga média de gás ácido de 784,5 Nm<sup>3</sup>/h com aproximadamente 66,6% de H<sub>2</sub>S, 25,9% de CO<sub>2</sub> e 1,63% de hidrocarbonetos. A carga variou durante todo o período tendo um desvio padrão de 300,9 Nm<sup>3</sup>/h, porém a admissão de ar na unidade teve um desvio padrão de apenas 0,17. A admissão de ar deve variar com a carga de gás ácido, com a porcentagem de H<sub>2</sub>S e a porcentagem de hidrocarbonetos, e pelos dados observa-se uma variação muito pequena da relação Ar/Gás, ou seja, em determinados dias durante este período houve excesso de ar com grande produção de SO<sub>2</sub> e em outros houve falta de ar para a queima de H<sub>2</sub>S. A média da relação Ar/Gás neste período foi de 1,85. Esta quantidade de ar deve ser suficiente para queimar todo hidrocarboneto mais  $\frac{1}{3}$  da quantidade de sulfeto de hidrogênio pela reação de Claus.

Um fator fundamental do processo é a análise da composição da carga que deve acompanhar a admissão de ar na unidade. Na Tabela 2 pode-se identificar itens em que ocorreu um excesso ou falta de ar na Unidade, gerando excesso de SO<sub>2</sub> ou de H<sub>2</sub>S no sistema, respectivamente. Comparando-se alguns dos dados apresentados na Tabela 2, nas linhas 1 e 2 pode-se perceber que houve uma falha no controle do Processo Claus, pois a mesma quantidade de ar entrou na unidade para reagir com 63,22% de H<sub>2</sub>S e 1,55% de hidrocarbonetos, e para reagir com 60,93% de H<sub>2</sub>S e 1,33% de hidrocarbonetos, ou seja, houve um decréscimo na quantidade de hidrocarbonetos e H<sub>2</sub>S e a quantidade de ar que entrou na unidade foi a mesma, gerando assim um excesso de SO<sub>2</sub> na URE que poderá causar corrosão dos equipamentos fabricados em aço carbono. Esta comparação pode ser feita nas linhas seguintes da Tabela 2. Tem-se a mesma admissão de ar na unidade para os itens 3, 4 e 5. Comparando-se o item 3 com os itens 4 e 5, observa-se que, no item 3, a quantidade de H<sub>2</sub>S e hidrocarbonetos é

menor que nos outros dois dias, porém, a admissão de ar é igual. E o valor da carga no item 5 foi bem inferior à carga relativa aos itens 3 e 4, novamente podendo ter ocorrido um excesso de ar na unidade. No item 10, teve-se uma maior quantidade de hidrocarboneto e sulfeto de hidrogênio que no item 11 para a mesma relação Ar/Gás. Nos itens 11 e 12, ocorreu a mesma quantidade de sulfeto de hidrogênio na carga, mas as quantidades de hidrocarbonetos foram diferentes para a mesma quantidade de ar, assim observa-se que no item 12 pode ter havido falta de ar na unidade com um excesso de H<sub>2</sub>S.

Na Figura 1, observa-se a variação da relação Ar/Gás com a quantidade de H<sub>2</sub>S e hidrocarbonetos.



**Figura 1.** Gráfico da %H<sub>2</sub>S com a relação Ar/Gás e Soma de Hidrocarbonetos – Parada 2001

A unidade teve suas atividades paralisadas no período considerado na Figura 1 devido a um vazamento de gás ácido no permutador. O casco do trocador de calor apresentou corrosão alveolar. O feixe de tubos encontrou-se em boas condições, com leve indício de corrosão dos tubos, espelho e acessórios. A corrosão alveolar no permutador de calor foi devido à irregularidade da relação Ar/Gás. A relação Ar/Gás foi deficiente para queimar os hidrocarbonetos e o gás, gerando ora excesso de H<sub>2</sub>S ora excesso de SO<sub>2</sub>. O H<sub>2</sub>S ataca o ferro formando uma camada de proteção de sulfeto de ferro e, quando esta apresenta falhas, há a formação de pilhas locais ocasionando a corrosão alveolar por H<sub>2</sub>S.

Foi observado que durante um período ocorreu a redução do teor de H<sub>2</sub>S e hidrocarbonetos, e a relação de Ar/Gás não foi ajustada imediatamente, ocorrendo assim um excesso de oxigênio. O aumento de oxigênio em contato com CO<sub>2</sub> favorece a corrosão alveolar. O CO<sub>2</sub> reage com a água gerando H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Este ácido reage com o aço para formar carbonato ferroso.<sup>(3)</sup> Geralmente, a forma de corrosão ocasionada pelo CO<sub>2</sub> é em forma de pite, mas são formados alvéolos se a velocidade de escoamento dos gases for alta.<sup>(3)</sup> Ramos et al.<sup>(3)</sup> também observaram que o aumento do O<sub>2</sub> nos gases acelera a corrosão do aço.

## Parada Maio/2003

**Tabela 3.** Dados da Unidade de Recuperação de enxofre relativos à parada ocorrida em Maio/2003

Item	Data	Carga (Nm <sup>3</sup> /h)	%CO <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> S	%H <sub>2</sub>	Ar/Gás	HC
1	30/12/02	793,94	31,35	62,06	1,74	1,69	1,20
2	31/03/03	989,59	31,35	62,06	1,74	1,69	1,20
3	11/01/03	1003,95	30,81	61,35	2,63	1,73	1,55
4	07/05/03	554,61	30,81	61,35	2,63	1,73	1,55
5	17/01/03	926,82	28,85	60,51	5,36	1,79	1,65
6	27/01/03	767,95	28,45	60,91	5,51	1,79	1,49
7	30/01/03	766,16	28,48	60,50	5,72	1,79	1,51
8	31/01/03	738,63	28,74	61,84	4,20	1,79	1,54
9	21/01/03	909,07	24,82	66,53	3,66	1,86	1,38
10	06/03/03	965,86	24,37	68,35	2,21	1,86	1,42
11	21/03/03	1008,79	25,39	67,70	1,72	1,86	1,58
12	25/03/03	1012,65	25,18	67,71	1,94	1,86	1,54
13	14/03/03	978,64	24,58	66,65	3,71	1,86	1,44

Para a análise da parada da Unidade ocorrida em maio de 2003, foram levantados os dados da URE no período de 29 de dezembro de 2002 até 30 de julho de 2003. Neste período, a URE processou uma carga média de 643,8 Nm<sup>3</sup>/h com aproximadamente 64,1% de H<sub>2</sub>S, 25,5% de CO<sub>2</sub> e 3,19% de hidrocarbonetos. A concentração de H<sub>2</sub>S máxima foi de 70,8% e a mínima foi de 1,6%. A concentração de CO<sub>2</sub> máxima foi de 32,4% e a mínima de 2,4%. Durante este período, os desvios padrão da concentração de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> foram 10,3% e 4,23% respectivamente, enquanto o desvio padrão da carga foi de 444,8 Nm<sup>3</sup>/h.

A carga da URE variou durante todo o período, mas a admissão de ar na unidade não acompanhou esta variação tendo um desvio padrão de apenas 1,28. Comparando-se os itens 1 com o 2, e o 3 com o 4 observa-se que todas as variáveis estão iguais com exceção da vazão da carga. No item 7 pode ter ocorrido um excesso de ar em relação ao 5. Pode ter havido falta de ar no item 8 quando comparado com o item 6. E ao se comparar o item 13 com os itens 11 e 12, observa-se um provável excesso de ar pelo menor teor de hidrocarbonetos em relação aos itens 11 e 12.

No permutador de calor, foi verificada a ocorrência de corrosão alveolar, e presença de resíduo sólido impregnado nas paredes internas. Este resíduo sólido é o sulfeto de ferro, produto da corrosão do aço por H<sub>2</sub>S, identificado usando-se a microscopia eletrônica de varredura. Após a sua remoção, foi verificada a corrosão alveolar confirmando a corrosão por H<sub>2</sub>S, devido à falta de ar no Processo Claus. Também pode ter ocorrido corrosão por CO<sub>2</sub> devido ao fato de que, neste período, a unidade teve grande volume deste gás. Na Figura 2, observa-se o material escuro e aderente constituído de sulfeto de ferro (FeS) formado pela corrosão do H<sub>2</sub>S.



**Figura 2.** Depósito de produto de corrosão no feixe do Permutador de Calor

## 4 CONCLUSÕES

O método de proteção contra a corrosão dos equipamentos da Unidade de Recuperação de Enxofre da Refinaria Gabriel Passos (URE), fabricados em aço carbono, é indireto, consistindo do controle da relação Ar/Gás nas reações do Processo Claus de produção de enxofre.

A carga da URE não é constante e a admissão de ar deveria acompanhar as variações da composição da carga, o que não ocorre, pois a relação Ar/Gás é estabelecida através de análise da composição da carga realizada apenas uma vez ao dia. A relação Ar/Gás foi deficiente para queimar os hidrocarbonetos e o gás, gerando ora excesso de  $H_2S$  ora excesso de  $SO_2$ , e causando geralmente corrosão alveolar nos equipamentos. É necessário determinar a razão de ar, mais de uma vez ao dia, para que a variação da porcentagem de  $H_2S$  e hidrocarbonetos seja acompanhada da variação de ar na unidade, reduzindo assim o tempo de ajuste de ar entre as análises. Com um controle mais efetivo da admissão de ar na URE, poderia se prevenir a ocorrência de reações indesejáveis, e, conseqüentemente, as paradas da unidade com a queima de gás ácido e liberação de  $SO_x$  para a atmosfera.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a empresa Petrobrás pela liberação dos dados referentes à Unidade de Recuperação de Enxofre da Refinaria Gabriel Passos.

## REFERÊNCIAS

- 1 Roberge P.R., **Handbook of Corrosion Engineering**, Mc-Graw-Hill, New York, 1999.
- 2 Craig, B.D., Anderson, D.S., **Handbook of Corrosion Data**, 2<sup>nd</sup> Edition, 1995.
- 3 Ramos, M.A.; Mainier, F.B.; Pimenta, G.S, Corrosão por  $H_2S$  e  $CO_2$  em sistema de produção de petróleo, Rio de Janeiro, 1982.
- 4 Salles, M., Corrosão por  $H_2S$  em FCC, 1<sup>o</sup> Curso Funcional em FCC e Tratamento DEA, 1990
- 5 ASM International, Handbook Corrosion Ninth Edition, Volume13, 1987.