67º congresso 2012 abm
67th abm international congress
ISSN 1516-392X

VISÃO GERAL DA CORROSÃO NAFTÊNICA EM UMA PLANTA DE DESTILAÇÃO A VÁCUO[1]

Paulo Pio Alvisi [2]

Resumo

Após cinco anos processando cerca de 6.500 m^3/dia de resíduo atmosférico com índice de acidez total de 1,2 mgKOH/g (típico) e um teor de enxofre de aproximadamente 0,8% (p), uma planta de destilação a vácuo tem interrompida sua operação para sofrer manutenção e inspeção. A partir de algumas considerações teóricas, o trabalho procura descrever, resumidamente, os resultados da inspeção relativamente à corrosão promovida pelo ácido naftênico ao aço, este tipicamente presente com diferentes formulações na planta, dando relevo às diversas morfologias que resultam do ataque, bem como as variadas condições em que o processo corrosivo pode se desenvolver neste tipo de planta.

Palavras-chave: Corrosão naftênica; Destilação a vácuo; Refinaria de petróleo.

AN OVERVIEW OF NAPHTHENIC ACID CORROSION IN A VACUUM DISTILLATION PLANT

Abstract

After five years processing about 6,500m^3/day of reduced crude with a total acid number of 1.2mgKOH/g (typical) and a total sulfur content of about 0.8%(wt.), a vacuum distillation plant had its operation interrupted to suffer maintenance and inspection. Following some theoretical considerations, this work shows briefly the inspection outcomes concerned with naphthenic acid corrosion towards steel, typically present with different specifications. Tries also to stress the several morphologies resulting from attack as well as different kinds of conditions by which the naphthenic acid corrosion can occur in that type of plant.

Key words: Naphthenic acid corrosion; Vacuum distillation plant; Crude refinery.

[1] *Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

[2] *Mestre em Eng.Química, Eng. Metalurgista, Eng. Equipamentos Sênior, Petrobras, REGAP-IE.*

ISSN 1516-392X

1 INTRODUÇÃO

O nível de acidez do petróleo relativamente ao ácido naftênico é geralmente expresso por um ″índice de acidez total″ (IAT), cujo valor é obtido por método titulométrico expresso em mgKOH/g (ASTM D664).[1] Na medida em que esse índice resulta da contribuição dos vários outros grupamentos ácidos eventualmente presentes no hidrocarboneto (por exemplo, ácidos alifáticos ou aromáticos, ou mesmo ácidos minerais), não é possível determinar uma acidez que seja relativa a um único constituinte numa base molar. Ainda assim, de uma forma geral, um petróleo será considerado ″ácido″, e desta forma, um potencial causador de problemas de corrosão naftênica se possuir um IAT≥0,5mgKOH/g.[2]
Devido ao histórico, há um claro consenso entre os especialistas que, em uma refinaria de petróleo, a planta mais vulnerável à corrosão naftênica é a destilação a vácuo. Embora uma grande variedade de ácidos caracterizados como “naftênico”, com diferentes massas molares (~200 g/mol até ~700 g/mol),[3] se façam presentes em certos tipos de petróleo, e assim no “resíduo atmosférico” (RAT) resultante do processamento inicial na unidade de destilação atmosférica, e carga da unidade de destilação a vácuo, ele tende a se concentrar na fração de hidrocarbonetos cujo ponto de ebulição corresponde à aqueles encontrados na torre de destilação a vácuo.[2] Este é particularmente o caso do “gasóleo pesado” (GOP), fração que usualmente adquire o maior IAT dentre todas as outras, incluindo-se aquelas fracionadas na destilação atmosférica. A essa característica soma-se o fato de que a carga da unidade é aquecida à temperaturas (~390°C) nas quais a agressividade do ácido atinge um valor máximo, e ainda, o fato de que é na tubulação de transferência de carga (forno→torre-vácuo) que o escoamento se faz com maiores níveis de vaporização-turbulência, o que torna possível o desgaste por corrosão-erosão (via remoção sucessiva do filme protetor FeS, se presente), além de promover e intensificar o transporte do ácido até a interface metal-óleo.
Em função dessas particularidades, uma unidade de destilação a vácuo tem sua integridade largamente dependente da metalurgia especificada em seus pontos críticos, tais como são as curvas dos tubos dos passos de saída do forno, a (aludida) linha de transferência, o casco da torre na zona de expansão ou de entrada de carga, os internos e casco da torre na elevação GOP e posições adjacentes, bem como na tubulação lateral (e acessórios) em que essa fração deve escoar. Em princípio, havendo compatibilidade mecânica, todas essas posições devem ter o aço inoxidável AISI 316L, ou, (preferencialmente) o AISI 317L, como material construtivo por oferecerem, na maior parte dos casos, adequada resistência ao ataque pelo ácido.[2]
O trabalho tem então por objetivos apresentar os resultados da inspeção realizada em uma unidade de destilação a vácuo no que diz respeito à corrosão naftênica. Procura enfatizar tanto a morfologia resultante do ataque como os diferentes aços envolvidos, e, ainda, tecer considerações relacionadas ao mecanismo de corrosão e a vulnerabilidade das ligas ferrosas à corrosão naftênica e ainda, ao papel do molibdênio no aço inoxidável.

2 MECANISMO DE CORROSÃO E VARIÁVEIS INTERFERENTES

A reação reconhecida representar a corrosão naftênica ao aço, ou às ligas ferrosas em geral é, $Fe+2R[CH_2]_nCOOH \rightarrow Fe(R[CH_2]_nCOO)_2+H_2$, onde R denota um ou mais anéis cicloalcanos (naftênico), muito usualmente um ciclopentano ou cicloexano os

ISSN 1516-392X

quais são interligados ao grupamento carboxila por n (tipicamente >12) unidades CH_2, ao passo que o produto de corrosão, o naftenato de ferro, $Fe(R[CH_2]_nCOO)_2$, um complexo, é solúvel no óleo. Neste contexto, deve ainda ser observado que o ácido tende a dissociar-se ($R[CH_2]_nCOO^-$, H^+), mesmo em meio orgânico.[4,5]

Seja um bloco metálico composto pela mistura FeCrNiMoMn, podendo corresponder ao aço inoxidável AISI 316 ou 317, passivado e imerso em uma solução líquida de hidrocarbonetos aquecido à temperatura superior a 200°C contendo o ácido. O óxido protetor contém "pontos" ricos em ferro ("Fe-rich active spots")[5] ou falhas nas quais o contato da matriz com o ligante $R[CH_2]_nCOO^-$ é viabilizado. Como consequência, o bloco deverá sofrer corrosão com a formação do naftenato de ferro. Tal fato é um indicativo de que o ferro, elemento predominante, com ~65%(p) em um aço AISI 316, é precisamente aquele que apresenta a maior tendência de reagir, via formação de complexos, com o ligante. Essa maior propensão foi verificada mediante determinação da "energia de estabilização do campo cristalino" (EECC)* dos vários complexos passíveis de se formar a partir do contato do ácido com o aço, valor que é variável e decorrente das diferentes configurações eletrônicas dos metais e íons envolvidos. Verificou-se então que a interação Fe/Fe^{2+} com o $R[CH_2]_nCOO^-$ levava aos EECCs mais negativos ou de maior estabilidade. Concluiu-se assim que o ferro e seu íon eram os que apresentavam maior afinidade com o ligante, relativamente aos pares, $Cr\text{-}Cr^{3+}$, $Ni\text{-}Ni^{2+}$, $Mo\text{-}Mo^{3+}$ e $Mn\text{-}Mn^{2+}$, fato que serviu para justificar a particular vulnerabilidade das ligas ferrosas à corrosão naftênica.[5]

Paralelamente, além de formar complexos menos estáveis e reduzir a quantidade do ferro ao ser adicionado na liga, o molibdênio produz uma influência benéfica nas características do filme que recobre o aço inoxidável, ao interagir sinergicamente com o cromo e dar origem a filmes mais densos[3] (Figura 1).

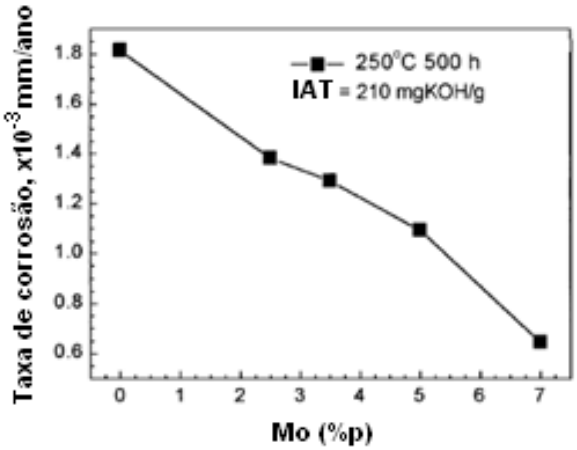

Figura 1. Redução da taxa de corrosão com o acréscimo do teor de molibdênio no aço inoxidável.[5]

*A teoria do campo cristalino procura explicar a natureza da ligação química nos complexos dos metais de transição. Fundamentalmente, a interação entre um metal (ou seu íon) com o ligante ocasiona o desdobramento do orbital d do metal (ou do íon correspondente) em dois conjuntos de orbitais simétricos entre si, o t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) com menor energia, e o e_g (d_z, d_{x-y^2}). O modo pelos quais os elétrons ocupam esses dois orbitais, incluindo seus spins, irá definir o EECC.[6]

ISSN 1516-392X

Tanto o IAT como a temperatura exercem forte influência na corrosão naftênica. Embora a agressividade intrínseca do ácido varie com a massa molar e com a complexidade da molécula (aspecto que se relaciona com o impedimento estérico), constatando-se o aumento da agressividade com a redução de ambas, em geral o aumento do IAT leva a uma intensificação do ataque.
Relativamente à temperatura, a experiência de campo evidencia que a corrosão assume importantância apenas na faixa de 200°C a 400°C, intensificando-se à medida que a temperatura sofre acréscimos, atingindo um máximo a ~370°C; caí significativamente a partir de 400°C devido a decomposição térmica do ácido. Maiores temperaturas intensificam o transporte do ácido até a interface com o metal, à semelhança do que ocorre com o aumento da turbulência, e favorece a reação no sentido da formação do naftenato (corrosão) devido a sua natureza endotérmica.[4,5] (Figura 2).

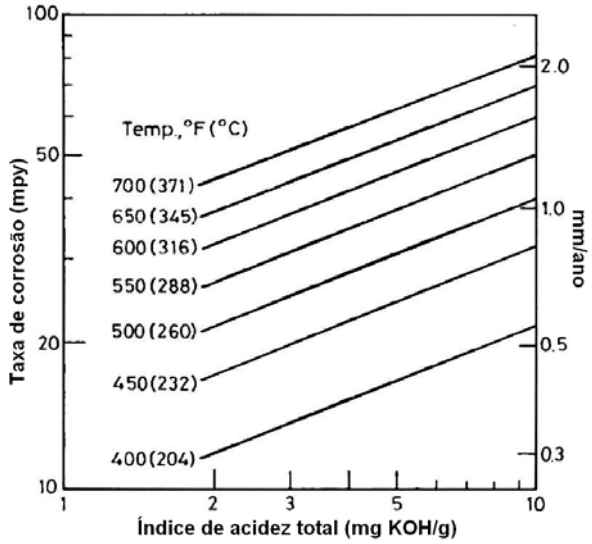

Figura 2. Influência da temperatura e do IAT na taxa de corrosão promovida pelo ácido naftênico ao aço carbono.[4]

Em uma refinaria, uma dada fração de hidrocarbonetos irá conter sempre, em algum nível, uma variedade de compostos sulfurados possuidores de diferentes afinidades com o ferro. Por exemplo, o sulfeto de hidrogênio (H_2S) pode dar origem a filmes superficiais nos aços, incluindo aços inoxidáveis, o que ocorre segundo a reação, $Fe+H_2S \rightarrow FeS(filme)+H_2$, e desta forma inibir sua própria continuidade (processo corrosivo denominado “sulfetação”), bem como oferecer alguma proteção contra a corrosão naftênica. O mesmo ocorre com os tióis ou mercaptans (R-SH), os quais podem ainda se decompor em H_2S. Entretanto, filmes superficiais não devem formar-se no aço por interação com compostos tais como são os tiofenos (C_4H_4S).[4,7] Assim, a existência de condições que acarretem a formação e a remoção “mecânica” do filme de sulfeto, pode dar origem a um processo de corrosão-erosão, no qual a componente de corrosão pode não ser exclusivamente naftênica, podendo-se ter, a depender da concentração dos compostos sulfurosos, a participação importante da própria sulfetação.
Então, por essa e outras razões, a corrosão naftênica é também muito fortemente afetada pelo regime de escoamento. Sendo um fenômeno que se passa exclusivamente em meio líquido, o escoamento bifásico com um dado grau de vaporização (GV), tal como ocorre na linha de transferência e nos tubos dos fornos de processo, a severidade da corrosão será dependente, em parte, do IAT do

ISSN 1516-392X

resíduo não vaporizado. Adicionalmente, tendo em conta o papel das tensões cisalhantes na remoção do sulfeto, as quais atingem o valor máximo junto à paredes, verificou-se que nos casos em que há fluxo bifásico, a tensão reduz com o aumento do GV, intensificando-se com o aumento da velocidade de escoamento. Por outro lado, a velocidade e tensões cisalhantes não exercem qualquer efeito quando a corrosão envolve a formação de gotas de condensado ácido no ambiente da torre, elevação GOP e adjacências.[2,7]

A continuidade e assim, a agressividade do processo corrosivo por condensação, parece depender significativamente da presença do H_2S. Em sua presença, o ácido naftênico poderá ser regenerado através da reação entre o produto de corrosão (pouco volátil e viscoso) e o sulfeto de hidrogênio, o que deve ocorrer segundo, $Fe(R\text{-}COO)_2+H_2S \rightarrow FeS+(R\text{-}COOH)$,' dando origem a um processo cíclico de corrosão→sal→regeneração→ácido→corrosão..., numa mesma posição.

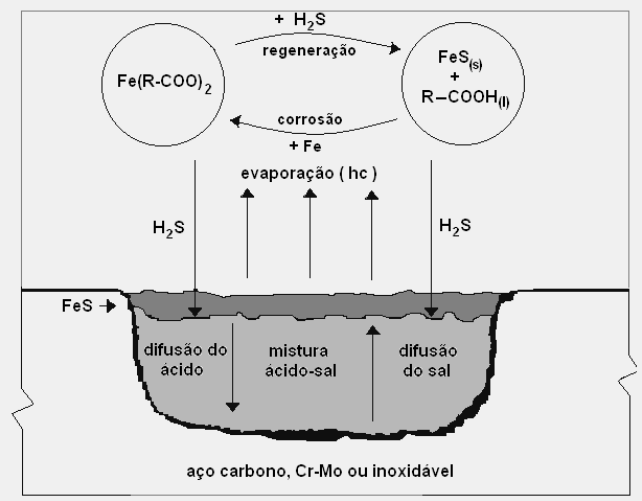

Figura 3. Ilustração do mecanismo de corrosão naftênica no qual o ácido é regenerado através da reação naftenato de ferro x sulfeto de hidrogênio, dando origem a cavidades hemisféricas geometricamente bem definidas.[3]

2.1 Minimização da Corrosão Naftênica

Diante da possibilidade da corrosão naftênica, deve-se:

- procurar estratégias de combinar petróleos e assegurar o processamento de misturas com IAT inferior a 0,5 mgKOH/g, caso em que a corrosão naftênica deixa de ser esperada;[2]
- considerar o emprego do aço inoxidável baixo carbono ligado ao molibdênio (≥ 2,5%) nos pontos críticos da planta;
- considerar o emprego de inibidores de corrosão (por ex., ésteres fosfóricos ou polisulfetos).[8]

*Além da presença do Mo, um aço inoxidável baixo C (≤ 0,03%) deve ser especificado de forma a se evitar a sensitização promovida por ciclos térmicos de soldagem e um possível ataque intergranular por ácidos politiônicos ($H_2S_xO_4$) nas juntas soldadas, em suas "zonas afetadas pelo calor". Tais ácidos podem se formar após a abertura dos equipamentos, durante paradas, devido à reação ar úmido - sulfetos.

ISSN 1516-392X

Como é usual nesses casos, a inspeção da planta foi realizada dando prioridade às posições em que o dano ocasionado pelo ácido naftênico era considerado mais provável. Para tanto, foi levado em conta os aspectos teóricos, o histórico de falhas e a metalurgia da planta em seus pontos críticos.
Embora fossem consideradas posições prioritárias, nada relevante pode ser observado (via medidas de espessura por ultra-som) nas curvas (em aço AISI 316L) e na tubulação (em aço 7Cr-½Mo) de saída do forno.
Entretanto, tanto a tubulação de transferência forno-torre (em aço liga 5Cr-½Mo), a parede da torre (revestida internamente com aço inoxidável AISI 410s) na entrada de carga ou zona de expansão, e os internos posicionados na elevação-GOP e proximidades, apresentaram importantes danos ocasionados pelo ácido, tendo sido todas essas ocorrências determinadas por inspeção visual e registradas fotograficamente (Figura 4).

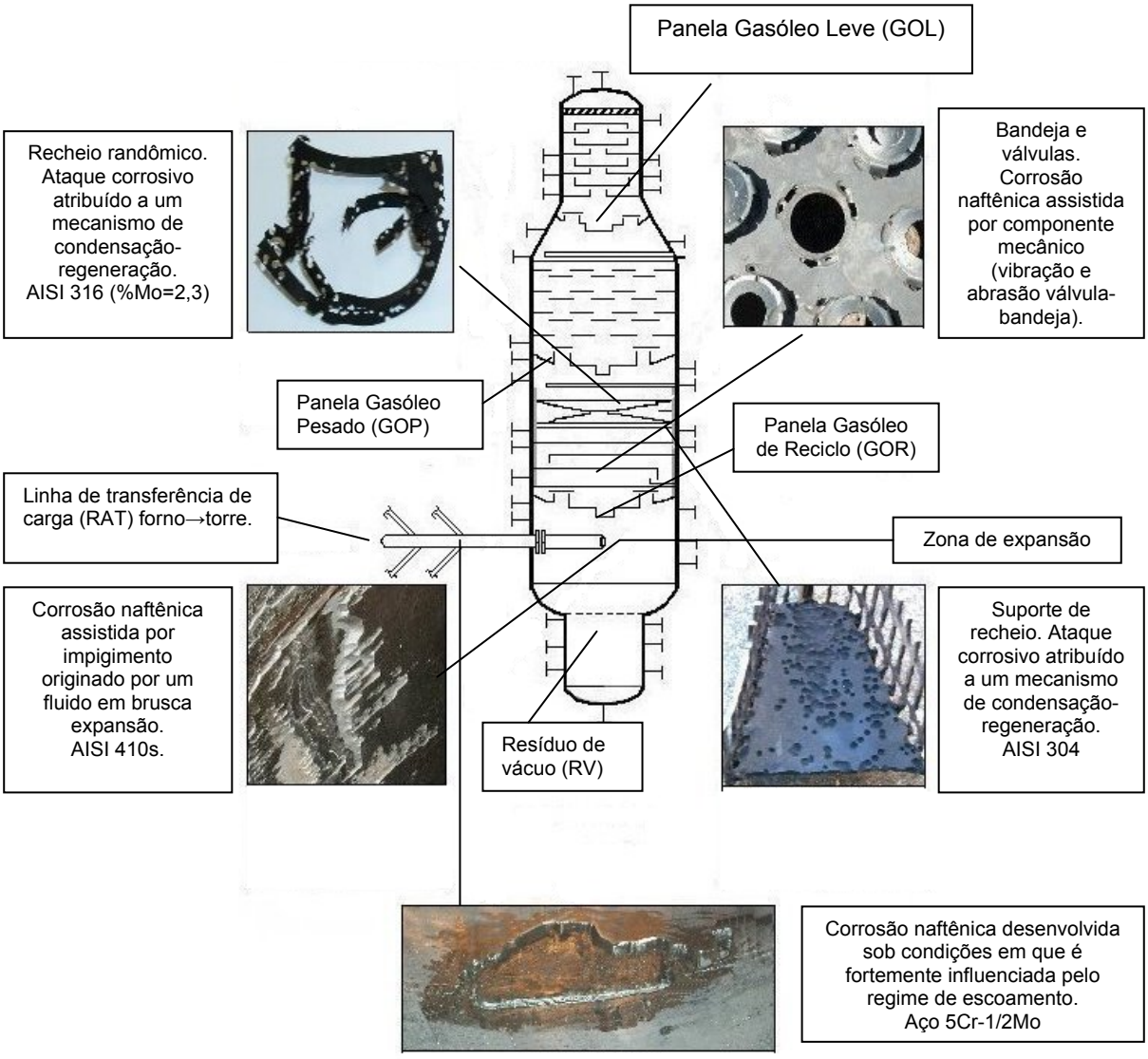

Figura 4: Croqui de uma torre de destilação a vácuo (~37m de altura, ~3m diâmetro - fora de escala), seus principais internos e trecho da linha de transferência. É mostrado o resultado do ataque naftênico em diversos pontos, os diferentes aços atingidos e as respectivas morfologias.

ISSN 1516-392X

4 CONCLUSÃO

É bem conhecido o fato de que a corrosão naftênica é um fenômeno altamente complexo por envolver um grande número de variáveis. Foi procurado mostrar que tal complexidade reflete-se também nas diferentes morfologias produzidas pelo ácido em aços de diferentes formulações em diferentes pontos de uma planta de destilação a vácuo, a mais propensa de sofrer o ataque pelo ácido naftênico em uma refinaria de petróleo. Os casos de corrosão aqui mostrados decorreram do processamento de uma carga com acidez e teor de enxofre não particularmente elevados, da ordem de 1,2 mgKOH/g, e 0,8% (p), respectivamente, ao longo de aproximadamente cinco anos.

REFERÊNCIAS

1 ASTM D 664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2011.
2 Piehl, R. L. Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units, Materials Performance, 1988, vol. 27, p. 37-43.
3 Helle H. P. E., “Guideline for Corrosion Control in Crude Distillation Units”, New Plantation, 1994.
4 Slavcheca, E., Shone , B., Turnbull, A. Review of Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refining, British Corrosion Journal, vol. 34, N° 2, 1999, p. 126-131.
5 Wu, X. Q., Jing, H. M., Zheng, Y. G., Yao, Z. M., Ke, W. Resistance of Mo-bearing Stainless Steels and Mo-bearing Stainless Steel Coating to Naphthenic Acid Corrosion and Erosion-Corrosion, Corrosion Science, 2004, p. 1013-1032.
6 Jones, C. J. A química dos elementos dos blocos d e f. Bookman, 2002, p. 107-112.
7 Teball S., Kane R. D., Review of Critical Factors Affecting Crude Corrosivity, Corrosion’96, paper no. 607, 1996.
8 Zetlmeisl, M. J., Naphtenic Acid Corrosion and Its Control, Corrosion 96, Paper N° 218, 1996.