

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ESCOLA DE ENGENHARIA

Dissertação de Mestrado

**"CORROSÃO EM MEIO AQUOSO, A ALTAS
TEMPERATURAS E A FRAGILIZAÇÃO
DO AÇO EM REFINARIAS
DE PETRÓLEO. MECANISMOS E MITIGAÇÃO"**

Autor : Paulo Pio Alvisi

Orientadora : Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Maio – 2007

Paulo Pio Alvisi

**"CORROSÃO EM MEIO AQUOSO, A ALTAS
TEMPERATURAS E A FRAGILIZAÇÃO
DO AÇO EM REFINARIAS
DE PETRÓLEO. MECANISMOS E MITIGAÇÃO"**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Minas Gerais, em Maio de 2007.

Área de Concentração : Ciência e Engenharia dos Materiais

Sub-área : Corrosão

Orientadora : Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Belo Horizonte - Minas Gerais

Escola de Engenharia da UFMG

2007

Dedicatória

Dedico este trabalho a:

Meus pais, Orlando Alvisi (in memorian) e Maria de Souza Alvisi;
Minha esposa e filhos, Myriam, João Paulo e Pedro Henrique (que lhes possa servir de
exemplo);
Meus irmãos, Haydée, Maria Auxiliadora (in memorian) e Marcus.

Agradecimentos

O autor quer explicitar seu agradecimento à PETROBRAS pela oportunidade, e a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram com a preparação deste trabalho, e em particular:

À Professora Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins pela orientação, pelo grande incentivo e pela confiança depositada;

Ao Físico Waldemar Augusto de Almeida Macedo e a Professora Dra. Maria das Mercês Reis de Castro, pelas críticas e sugestões, por aceitarem compor a banca examinadora desta dissertação. Ao Engenheiro Marco Antônio Quinan, pelas críticas e sugestões feitas na etapa de avaliação dessa proposta;

Ao Engenheiro Hélder de Souza Wernek, Gerente do IE/REGAP, pelo total apoio em todas as etapas do processo;

Aos antigos colegas, químicos, físicos, engenheiros e técnicos da NUCLEBRAS/CDTN/DIMAT, pelas sempre lembradas e estimulantes discussões. Aos antigos e atuais colegas engenheiros e técnicos de inspeção de equipamentos da PETROBRAS/REGAP/IE, com quem também sempre manteve estimulantes discussões e muito aprendeu ao longo de todos esses anos.

Sumário

CAPÍTULO 1	1-2
1.1 Introdução	1-2
CAPÍTULO 2	3-54
2.1 O petróleo	3-6
2.1.1 Processamento do petróleo	6-11
2.1.2 A "corrosividade" do petróleo	11-13
<i>Compostos sulfurados</i>	11
<i>Compostos oxigenados</i>	12
<i>Compostos nitrogenados</i>	12
<i>Compostos organo-metálicos</i>	13
<i>Compostos inorgânicos</i>	13
2.2 Fluxograma REGAP	13-14
2.3 Aços. Características gerais; soldabilidade, corrosão em meio aquoso e exemplos iniciais de modos de falha encontrados num ambiente de refinaria	14-54
2.3.1 Soldabilidade	16-27
2.3.2 Corrosão em Meio Aquoso	27-45
2.3.3 Corrosão no aço trabalhado a frio, corrosão-erosão, corrosão-fadiga, cavitação e o trincamento assistido por tensão. A sensibilização do aço inoxidável	45-54
CAPÍTULO 3	55-99
3.1 O serviço em alta e em baixa temperatura	55-99

3.1.1 <i>Baixas temperaturas. Aspectos microscópicos e microestruturais</i>	56-63
3.1.2 <i>Altas temperaturas</i>	64-99
3.1.2.1 <i>Fluência</i>	64-70
3.1.2.2 <i>Fadiga-térmica e o colapso incremental</i>	71-75
3.1.2.3 <i>Grafitização e a esferoidização da cementita</i>	75-76
3.1.2.4 <i>Oxidação</i>	77-83
3.1.2.5 <i>Descarbonetação e a carbonetação do aço. Carbonetação catastrófica</i>	84-93
3.1.2.6 <i>Sulfetação e o ataque por cinzas fundidas</i>	93-99
CAPÍTULO 4	100-115
4.1 <i>Ataque pelo hidrogênio a altas temperaturas. A fragilização pelo revenido e por precipitação de intermetálicos. O ataque intergranular por ácidos politiônicos e a corrosão por sais de amônio</i>	100-115
CAPÍTULO 5	116-137
5.1 <i>Corrosão naftênica</i>	116-125
5.2 <i>O serviço em ambiente quimicamente fragilizante</i>	125-137
CAPÍTULO 6	138-151
6.1 <i>Corrosão nas destilações atmosférica e vácuo</i>	138-150
6.1.1 <i>Sistemas de topo. Corrosão em baixa temperatura</i>	138-147
6.1.2 <i>Sistemas de fundo. Corrosão em alta temperatura</i>	147-150
6.1.3 <i>Fluxograma (destilação atmosférica e vácuo)</i>	151
CAPÍTULO 7	152-170

7.1 Corrosão em unidades de craqueamento catalítico (UFCC)	152-164
7.1.1 Área quente (reação, regeneração e fracionamento)	152-157
7.1.2 Fluxograma (UFCC-área quente)	158
7.1.3 Área fria (recuperação de gases)	159-164
7.1.4 Fluxograma (UFCC-área fria)	164
7.1.5 Tratamento com aminas (DEA)	165-169
7.1.6 Fluxograma (tratamento DEA-UFCC)	170
CAPÍTULO 8	171-183
8.1 Corrosão no hidrotreatamento (HDT/HDS)	171-175
8.1.1 Fluxograma (HDT)	176
8.2 Corrosão na unidade de geração de hidrogênio (UGH)	177-182
8.2.1 Fluxograma (UGH)	183
CAPÍTULO 9	184-192
9.1 Corrosão no coqueamento retardado (UCR)	184-190
9.1.1 Fluxograma (UCR-fracionamento)	191
9.1.2 Fluxograma (UCR-reação)	192
CAPÍTULO 10	193
10.1 Conclusão	193
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

Lista de Figuras

- Figura 2.1: Isômeros estruturais do pentano com seus diferentes pontos de ebulição.[1] 6
- Figura 2.2: Estrutura de um asfalteno. A parte aromática encontra-se interligada através de cadeias alifáticas, por pontes de enxofre e por moléculas de porfirina contendo íons de níquel e vanádio em seu núcleo. [6] 7
- Figura 2.3: Representação esquemática dos principais processos existentes na REGAP, juntamente com os principais cortes e alguns dos principais compostos agressivos. 14
- Figura 2.4: Representação esquemática da distribuição de tensões residuais longitudinais e transversais em um cordão de largura L de uma solda de topo. [17] 19
- Figura 2.5: Diferentes características microestruturais encontradas na ZTA de um aço de "alta resistência e baixa liga" (A-588), soldado por processo eletro-escória. [16-18] 20
- Figura 2.6: Ilustração de uma fissura nucleada por um mecanismo de fissuração a frio. Trinca restrita à zona de granulação grosseira de uma ZTA. [20] 21
- Figura 2.7: (a) Trincas de solidificação nucleadas na superfície de um MS totalmente austenítico que apresenta estrutura dendrítica [22] e (b) Morfologia da fase δ disposta em matriz austenítica. [23] 22
- Figura 2.8: Diagrama de Schaeffer explicitando as regiões de 1 a 4 onde são possíveis a existência de defeitos específicos por decorrência da soldagem do aço inoxidável.[23] 23

- Figura 2.9: Trincamento por corrosão sob tensão–intergranular ou IGSCC. 25
Ácido gerado a partir da interação ar (O_2) +vapor (H_2O)
+sulfeto (S^{2-}) em aço AISI 304H sensitizado, material
construtivo do fole de juntas de expansão–UFCC; tubulação
de interligação Regenerador-“Riser”. (Regap, MG)
- Figura 2.10: Trincamento por corrosão sob tensão–transgranular ou SCC 25
em aço AISI 321. (Regap, MG)
- Figura 2.11: Trinca nucleada por fadiga-térmica, no lado ferrítico de uma 26
junta composta por um metal base, 2,25%Cr-1%Mo, e um
metal de solda, 18%Cr-9%Ni. Aumento: 100X. [24]
- Figura 2.12. Trinca nucleada na interface MS-ZTA, no lado austenítico, 27
devido à interação hidrogênio-martensita. Aumento: 68X.
[24]
- Figura 2.13: A foto ilustra a obtenção de revestimento interno (AISI 28
309L+AISI 347, ~10mm total) por deposição de solda por
eletro-escória em substrato de aço Cr-Mo (A-387Gr22cl.2) no
casco de um Reator HDT que presentemente se encontra em
operação. (Regap, MG)
- Figura 2.14: Representação esquemática de uma “micro-pilha” resultante 29
da presença do ferro como impureza no zinco, o anodo de
uma pilha seca, $Fe^{2+}+Zn \rightarrow Zn^{2+}+Fe$. Inclui-se a corrente de
corrosão I_{corr} , ou corrente de ação local. A figura evidencia
os quatro elementos necessários ao estabelecimento de
uma célula de corrosão. São eles: um condutor de elétrons
(zinco), um condutor de íons (pasta úmida contendo
 $NH_4^+Cl^-$, o eletrólito), um anodo (-) e um catodo (+).
- Figura 2.15: Corrosão sofrida pelo aço carbono quando em contato com 30
água aquecida entre 40 e 160°C, contendo oxigênio em 2
situações: em um ambiente fechado e outro aberto à
atmosfera. [25]

- Figura 2.16: Corrosão sofrida pelo aço carbono em duas condições: em meio aquoso alcalinizado pelo NaOH e acidificado pelo HCl, à temperatura ambiente. [25] 30
- Figura 2.17: Aspecto externo da superfície corroída de um tubo (2") A-178A de uma caldeira flamo-tubular. Eletrólito: água aquecida a ~100°C a um pH>7 contendo oxigênio em excesso. Notar o furo e a corrosão preferencial sofrida pela costura do tubo. (Regap, MG) 33
- Figura 2.18: Corrosão por aeração diferencial decorrente da formação de tubérculos em tubo API 5L-B condutor de água para o combate a incêndio. Notar, mais uma vez, o ataque preferencial ao cordão de solda. (Regap, MG) 35
- Figura 2.19: Corrosão por par galvânico de um flange em aço carbono (A-234GrWPB) devido ao contato (solda) com tubo em aço inoxidável (A-312Gr304), estando ambos imersos em solução aquosa aerada contendo sulfato de alumínio. (Regap, MG) 36
- Figura 2.20: Ataque ácido em ambiente não aerado (H_2CO_3) que incidiu internamente no casco em aço carbono (A-515Gr60) de um trocador de calor "amina-amina" de uma unidade de extração de CO_2 de uma corrente H_2+CO_2 . (Regap, MG) 37
- Figura 2.21: Corrosão externa (possivelmente) promovida pelo H_2SO_4 diluído e aerado em tubo 2", A-178A, de caldeira aquo-tubular. (Regap, MG) 39
- Figura 2.22. Diagrama de Pourbaix para o Fe- H_2O -25°C. Mostra-se o efeito do cloreto na passivação do ferro em várias concentrações. [33] 40
- Figura 2.23: (a) Modelo representativo de um filme em desenvolvimento em uma liga ativo-passiva em sua parte central e, (b) Filme já formado. Notar a abundância de moléculas de água no filme. [34] 42

- Figura 2.24: Ilustração da grande incidência de pites na válvula (AISI 316, \varnothing 5cm) de uma bandeja posicionada na parte superior de uma torre extratora de H₂S do diesel de uma unidade de hidrotratamento. Carga (provavelmente) contaminada com cloretos. (Regap, MG) 43
- Figura 2.25: Ocorrência de pites na superfície interna de um tubo (\varnothing 3/4"-2,1 mm de parede) em A-213Tp321 de um trocador de calor que operava com o efluente do reator de uma planta de hidrodessulfurização, fluido em que não se espera uma presença importante de cloretos. Notar a ausência de desgaste por corrosão na parede do tubo. (Regap, MG) 43
- Figura 2.26: Esquema ilustrativo da formação de um pite. [34] 44
- Figura 2.27: Processo corrosivo sofrido pelas aletas de um tubo de aço carbono de um permutador de calor que em operação aquecia uma solução cáustica a 50°C. (Regap, MG) 45
- Figura 2.28: Corrosão-erosão interna (com provável predominância de erosão) em redução (A-234GrWPB) posicionada à jusante de uma válvula controladora de vazão de carga do reator de uma unidade de hidrotratamento (diesel+H₂+particulado em suspensão+água) a cerca de 200°C-45kgf/cm².man. (Regap, MG) 47
- Figura 2.29: Desgaste produzido por cavitação em derivação de 2", A-335GrP5 (5%Cr-0,5%Mo). (Regap, MG) 48
- Figura 2.30: (a) Vista de topo de uma amostra trincada por corrosão-fadiga. Amostra extraída do corpo soldado (1/2" de espessura - AISI 304H) de uma junta de expansão de uma UFCC, posição que em serviço fazia constante contato com vapor úmido e, (b) Evidência de uma propagação intergranular. (Regap, MG) 50
- Figura 2.31: Comparativo entre curvas TTP para os aços AISI 304, 304L, 321 e 347. [39] 51
- Figura 2.32: Representação esquemática do mecanismo de propagação por "mobilidade superficial". [40] 52

- Figura 2.33. Gráfico ilustrativo do papel do níquel na propensão que várias ligas pré-trincadas apresentam de ter trincas propagadas por corrosão sob tensão em solução contendo NaCl a 105°C. Tais resultados sugerem como imunes a corrosão sob tensão as ligas cujas trincas não propagam com carregamentos iguais ou superiores a $60\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. As ligas X e Y se referem à ligas de procedência alemã resistentes ao calor. [41] 54
- Figura 3.1: Característica apresentada por uma superfície metálica que fraturou de forma dúctil. (MEV-1500×). [20] 57
- Figura 3.2: (a) Evidência do acúmulo de discordâncias em interface (barreira) produzida por contorno de grão em uma fina lâmina de aço inoxidável. (17.500×, MET) [44], (b) Micro-trincas produzidas por carregamento em tração em uma lâmina de ferro a -140°C . (250×, MEV). [44]. (c) Facetas de clivagem tipicamente encontradas na superfície dos metais fraturados fragilmente. Tais superfícies tendem a apresentar um aspecto brilhante ou "cristalino" a vista desarmada. (1560×-MEV). [20] 59
- Figura 3.3: Efeito do tamanho do grão no valor da temperatura de transição de um aço com 0,1%C. [20] 60
- Figura 3.4: (a) Efeito do %C na energia absorvida pelo aço carbono em ensaios de impactos realizados a várias temperaturas, (b) idem figura anterior, %Mn. [20] 61
- Figura 3.5: Conseqüências da liberação abrupta de energia devido ao rompimento frágil do fundo de um tanque durante execução de teste pneumático. (Refap, RS) 62
- Figura 3.6: Ruptura frágil de uma das corrugações de um fole ($\varnothing 42''$ -2 mm de parede) de uma junta de expansão de uma UFCC fabricado em Inconel 625[®] (ASTM B-443), Ni-20Cr-8Mo-4Nb. (Regap, MG) 63

- Figura 3.7: Conjunto de curvas empregadas no dimensionamento da espessura de parede dos tubos fabricados nos aços A-106B e A-53B para aplicação em temperatura elevada. No gráfico, a numeração encontrada nas várias curvas indicam: 1. limite de resistência mín., 2. variação do limite de resistência com a temperatura, 3. limite de escoamento mín., 4. variação do limite de escoamento com a temperatura, 5. tensão admissível para o campo elástico, 6. tensão admissível para fluência para uma vida de 20, 40, 60 e 100.000h, 7. temperatura limite de projeto para os materiais referenciados, $\sim 540^{\circ}\text{C}$, 8. tensão de ruptura mínimo, 9. tensão de ruptura médio, 10. projeto no campo elástico para tensões superiores à indicada, 110MPa. [47] 65
- Figura 3.8: Mapa de deformação de Ashby para uma liga Fe-20Cr-30Ni. Notar a predominância dos mecanismos de deformação de Coble sob condições que envolvem a aplicação industrial da liga. [49] 67
- Figuras 3.9: (a) Microestrutura de um tubo novo fabricado em aço HK-40. Apenas carbonetos primários M_{23}C_6 são observados, 400 \times , e (b) Após cerca de 100.000h de operação submetido à temperaturas da ordem de 870°C . Metalografia realizada em amostra colhida num dos tubos de um forno reformador. (Regap, MG) 68
- Figura 3.10: Ruptura axial por fluência em tubo (A-608GrHK-40/ $\varnothing 5''$) de um forno de reforma. (Regap, MG) 69
- Figura 3.11: Papel do Mo e do Cr no valor da tensão que ocasiona a ruptura por fluência após 1000h de ensaio em vários aços. [43] 70
- Figura 3.12: Ciclo esquemático pressão-temperatura (de parede) associado com a produção e descarte do coque de petróleo em um reator de uma UCR. [55] 72

- Figura 3.13: Perfil do casco de um tambor de coque fabricado em aço 1Cr-1/2Mo deformado radialmente. (Regap, MG) 73
- Figura 3.14: Representação esquemática de um tambor de coque cujo casco é composto por seis anéis numa condição inicial, não deformado, e já apresentando um avançado nível de deformação. [57] 74
- Figura 3.15: Ilustração da ocorrência de fadiga-térmica em um anel de distribuição de vapor. (Regap, MG) 75
- Figura 3.16: (a) Nódulo de grafita isolado observado por metalografia (550×) em amostra tomada da linha de transferência reator-torre fracionadora de uma unidade de craqueamento, (b) Gráfico indicador da cinética de degradação da perlita com a temperatura. A esferoidização prevalece a temperaturas superiores a ~560°C e intervalos de tempo inferiores a ~1000h; a grafitização que requer tempos muito mais longos por ocorrer à menores temperaturas. [20] 76
- Figura 3.17: Diagrama de Ellingham ($T \times \Delta G^\circ$) de equilíbrio metal-óxido. [53] 79
- Figura 3.18: Evidência da ocorrência do óxido Cr_2O_3 com o aumento do teor de cromo, o que leva ao aumento da resistência à oxidação de uma liga binária FeCr. [53] 80
- Figura 3.19: Papel da temperatura, do cromo, do níquel e do silício na resistência a oxidação ao ar dos aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos (série 400) a austeníticos (série 300). Enquanto um aço 410 (12%Cr) sofre uma perda de 0,2g/in² a ~840°C, um aço 446 (27%Cr) sofre perda equivalente apenas a ~1150°C e um 309 (23%Cr-12%Ni) a 1200°C. A presença do silício (via formação do SiO_2) deve justificar a muito superior resistência do aço 302 B relativamente ao 302. [53] 81

- Figura 3.20: (a) Ocorrência de "laranja" em um tubo A200-T5, 6", componente da serpentina de um forno de uma unidade de destilação atmosférica e, (b) Seção reta do tubo em ponto coincidente com a região deformada. (Regap, MG) 83
- Figura 3.21: Micrografia de um aço SAE 1060 exposto à temperatura de 1200°C por 1h. Aumento: 50×. [59] 85
- Figura 3.22: Representação esquemática do mecanismo pelo qual a descarbonetação de um aço oxidado deve se desenvolver. [adapt., 59] 86
- Figura 3.23: Perfil ilustrativo da variação da composição do carbono a partir da interface aço-óxido. Na figura, $c_s < c_o$ e $c_s \rightarrow c_o$ com x . [adapt., 59] 88
- Figura 3.24: Atividade do carbono nos meios gasosos contendo CO/CO₂ a várias temperaturas. Superpostas as atividades do carbono no aço carbono (equilíbrio Fe₃C-C), no aço 2,25Cr-0,5Mo e nos aços inoxidáveis austeníticos. [53] 90
- Figura 3.25: Micrografia de um aço AISI 304H obtido de amostra da câmara plena de um regenerador de uma UFCC. O aço apresenta-se fortemente carbonetado após exposição por cerca de 15 anos a uma mistura CO-CO₂ (CO₂>CO) a ~700°C. (Regap, MG) 91
- Figura 3.26: Diagrama de estabilidade termodinâmica dos elementos Cr e Si para os sistemas Cr-O-C e Si-O-C obtidos a 1000 °C. [65] 92
- Figura 3.27: (a) Foto ilustrativa da malha (geometria hexagonal), AISI 304H, e do concreto anti-erosivo fixos na parede do "riser" do regenerador tal como se encontrava após uma campanha de cerca de 5 anos e, (b) Malha corroída por carbonetação catastrófica; à sua esquerda mostra-se uma outra em muito melhores condições. (Regap, MG) 93
- Figura 3.28: Diagrama esquemático de estabilidade termodinâmica. Sistema Cr-S-O. [53] 94

- Figuras 3.29: (a) Correlação gráfica entre as taxas de corrosão por sulfetação impostas a aços com diferentes teores de cromo a diferentes temperaturas e, (b) Fator de correção F para o teor de enxofre (como H_2S). Notar que $F=1$ para $\%S = 0,6$. [36] 95
- Figura 3.30: Ataque promovido pelo H_2S no tubo de subida (riser) em aço carbono (A-155/39") de uma UFCC. (Regap, MG) 96
- Figura 3.31: Taxas de corrosão (mpy) apresentadas por aços contendo teores variáveis de Cr como elemento de liga (0 a 8%), quando se encontravam expostos a nafta + 500 ppm S_{org} , ao petróleo + 5000 ppm S_{org} e ao H_2 + 500 ppm H_2S , à temperaturas entre 370 a 400°C. [39] 97
- Figura 3.32: Ataque por cinzas fundidas em um suporte, A-298GrHK-40, de um tubo da câmara de radiação de um forno de uma unidade de destilação atmosférica. (Regap, MG) 99
- Figura 4.1: (a) Taxas de corrosão (mpy) que decorrem do contato do aço carbono com misturas $H_2 + H_2S$ na nafta, tendo como variável a concentração de H_2S (%mol) e a temperatura (°F) e, (b) idem para o aço 12Cr (AISI 405/410). [39] 101
- Figura 4.2:(a) Micrografia de um aço carbono fissurado intergranularmente devido ao ataque pelo hidrogênio a altas temperaturas. Observar a descarbonetação da matriz nas adjacências da trinca. 25X. (b) Ampliação da foto à esquerda, 250X. [20] 102
- Figura 4.3: Curva de Nelson. Neste gráfico, as linhas tracejadas indicam a possibilidade de descarbonetação superficial; as linhas cheias a descarbonetação interna e a fissuração do aço cujo ponto de coordenadas referente à condição de serviço se localize acima da linha correspondente do aço em questão. [70] 103

- Figura 4.4: Perfis de distribuição do hidrogênio no revestimento (8 mm de espessura) e no substrato (150 mm de espessura), em 3 condições: em operação (0h), à temperatura ambiente após resfriar-se de 450 até 25°C a uma taxa de 35,4°C/h, à temperatura ambiente após resfriar-se a uma taxa de 4,4°C/h. [71] 105
- Figura 4.5: Casco de um reator de uma unidade HDT ainda na fábrica; atualmente em operação. Metalurgia: A387Gr22 (21/2Cr-1Mo), normalizado-revenido. (Regap, MG) 106
- Figura 4.6: Representação esquemática da austenita prévia em uma matriz ferrítica e em uma matriz ferrito-perlítica. [48] 106
- Figura 4.7: Tratamento "step cooling", de 593 até 315°C. São mostradas as temperaturas, os tempos de encharque e as taxas de resfriamento entre os vários patamares. [71] 108
- Figura 4.8: Representação esquemática do desvio na energia absorvida, referência 54J, apresentado por um corpo submetido previamente ao tratamento de envelhecimento (curva B), relativamente a um outro não envelhecido (curva A). [71] 108
- Figura 4.9: Microestrutura evidenciando a presença de fase sigma, escura, acicular e imersa na matriz austenítica de um aço AISI 304H. Componente (corpo) de uma junta de expansão que em serviço permanecia em contacto com gás a cerca de 750°C. Aumento: 500×. (Regap, MG) 110
- Figura 4.10: Prato ($\varnothing \sim 2,5\text{m}$) em aço AISI 410s tal como se apresentava após cerca de 5 anos de operação devido a fragilização α' . É posicionado no fundo de uma torre fracionadora de uma UFCC; em operação encontrava-se continuamente submetido à temperaturas próximas a 380°C. (Regap, MG) 111
- Figura 4.11: Variação da constante de estabilidade do NH_4HS com a temperatura. [77] 112

- Figura 4.12: Ocorrência de furos por corrosão sob depósito no tubo 3/4", A-209GrT1, de um trocador de calor resfriador do efluente de um reator HDS; fluido: diesel, H₂, NH₃, H₂S e vapor. Processo corrosivo decorrente da presença de sal ácido no interior dos tubos. (Regap, MG) 113
- Figura 4.13: Variação da constante de estabilidade do NH₄Cl com a temperatura. [77] 114
- Figura 4.14: Evidência de uma intensa precipitação de sal (NH₄Cl) no passo de entrada de um trocador de calor. Corrente efluente do reator de uma planta de hidrotratamento (~200°C na posição). (Regap, MG) 115
- Figura 5.1: Ilustração do mecanismo de corrosão naftênica no qual o ácido é regenerado através da reação naftenato - H₂S, dando origem à cavidades hemisféricas geometricamente bem definidas. [adapt., 8] 117
- Figura 5.2: Níveis de corrosão sofrido por várias formulações de aços. Fluido: petróleo ácido aquecido entre ~300 e 400°C contendo compostos sulfurados. [39] 119
- Figura 5.3: Taxas de corrosão promovidas por óleos com diferentes IAT's e temperaturas no aço carbono. [80] 121
- Figura 5.4: Distribuição da acidez naftênica nos pontos de ebulição verdadeiros (PEV, °F) decorrente de três petróleos ácidos, os petróleos 2, 3 e 4. [adapt., 83] 121
- Figura 5.5: Corrosão promovida por ácidos naftênicos no revestimento (AISI 410s) do costado de uma torre de uma unidade de destilação a vácuo, elevação GOR. (Regap, MG) 122
- Figura 5.6: Ilustração de como uma diminuta protuberância tal como a raiz de um cordão de solda pode perturbar o escoamento na camada limite, alterar as tensões cisalhantes que lá se desenvolvem, induzir turbulência localizada e acarretar um processo de corrosão-erosão a jusante da raiz. [90] 123

- Figura 5.7: Correlação entre a agressividade ao aço carbono do óleo acidificado com ácidos carboxílicos com diferentes massas molares. [adapt., 80] 124
- Figura 5.8: Representação esquemática da formação de um "empolamento" no ferro. [93] 126
- Figura 5.9: Considerando a presença prévia do gás H_2 numa cavidade produzida por uma trinca (Zapffe), são mostradas as etapas que antecederiam a fragilização das ligações Fe-Fe existentes na região submetida a um estado tri-axial de tensões. São elas: 1. difusão (H_2) em meio gasoso do até a superfície "livre", 2. adsorção, 3. dissociação, 4. absorção e, 5. difusão no sólido. [48] 127
- Figura 5.10: Representação gráfica da intensidade de permeação do hidrogênio no aço em função do pH e do poder hydrogenante das várias soluções. Em quaisquer dos casos, um mínimo de permeação é observado a um $pH \sim 7,5$. [98] 129
- Figura 5.11: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe- H_2S - H_2O , 25°C; ausência de cianetos e de polisulfetos. [adapt. 11] 131
- Figura 5.12: Representação esquemática de uma cavidade de tamanho $2a$ pressurizada a p_{H_2} em equilíbrio com o hidrogênio dissolvido intersticialmente c^H . Tais condições produzem um carregamento K_I em sua extremidade. [100] 132
- Figura 5.13: (a) Aspecto de uma trinca em degrau (SWC) nucleada no casco em aço A-285GrC de um vaso de pressão cuja parede (1/2") manteve contato com o ácido sulfídrico em serviço. (Regap, MG). (b) Perfil T em aço AISI 410 apresentando múltiplos empolamentos (HB) resultado do contato com condensado contendo proporções desconhecidas de H_2S/NH_3 , além de (possivelmente), HCN. (Regap, MG) 133
- Figura 5.14: Orientação e morfologia típicas de uma trinca induzida pelo hidrogênio e orientada por tensão (SOHIC). [103] 134

- Figura 5.15: (a) Microestrutura de uma chapa 1/2" de aço A516Gr70 normalizado-convencional, CE=0,42/%C=0,22-%S=0,020-%P=0,027. (Aumento: 200×). (b) Microestrutura ferrito-perlítica de uma chapa 1/2" aço A516Gr70 normalizado-resistente ao HIC, CE=0,37/%C=0,15-%S=0,001-%P=0,005. (Aumento: 200×). [105] 136
- Figura 6.1: Vista panorâmica das torres retificadora, atmosférica e vácuo, nessa seqüência, essa última mais ao fundo e de maior diâmetro. (Regap, MG) 139
- Figura 6.2: Estabilidade relativa dos sais $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $NaCl$ relativamente à hidrólise. [8] 140
- Figura 6.3: Vista do sistema de topo (vaso acumulador e trocadores-condensadores instalados em plataformas) de uma destilação atmosférica. (Regap, MG) 143
- Figura 6.4: Condição física do feixe (A-214) de um dos condensadores do topo de uma destilação atmosférica. Fluido interno aos tubos: água de refrigeração, fluido do casco ou externo aos tubos: hidrocarbonetos + HCl + H_2S + vapor, efluente do topo. (Regap, MG) 146
- Figura 6.5: Trecho de feixe (A-214) severamente corroído de um condensador de topo de uma unidade de destilação a vácuo tal como se apresentava após operar por apenas cerca de 1 ano. (Regap, MG) 147
- Figura 6.6: Esquema ilustrativo de uma torre e linha de transferência forno – torre de uma unidade de destilação a vácuo, e as diferentes formas de ataque pelo ácido naftênico. 149
- Figura 6.7: Fluxograma simplificado de processo de uma unidade de destilação (atmosférica e vácuo). (Regap, MG) 151
- Figura 7.1: Representação esquemática de uma planta de craqueamento catalítico fluido "side-by-side". [4] 153

- Figura 7.2: Vista geral de uma unidade de craqueamento fluido. A estrutura ao fundo na cor verde (trata-se de uma tinta termo-sensível) é o vaso regenerador, a central o vaso separador ou reator, e na extrema direita a torre fracionadora. Projeto "side-by-side". (Regap, MG) 154
- Figura 7.3: Perda de parede por erosão da perna de um dos ciclones (A-387Gr11) do reator. (Regap, MG) 155
- Figura 7.4: Superfície interna de um dos ciclones do vaso regenerador. Região escura evidenciando perda do concreto anti-erosivo devido falha da malha de ancoragem, AISI 304. (Regap, MG) 156
- Figura 7.5: Trincas não passantes nucleadas por $\text{CST}/\text{CO}_3^{2-}$ na superfície interna e nas proximidades de um cordão de solda (ZTA) não aliviado. Trecho de tubulação pertencente ao sistema de topo de uma torre fracionadora de uma UFCC. (Regap, MG) 157
- Figura 7.6: Fluxograma simplificado de processo de uma unidade de craqueamento catalítico. (Regap, MG) 158
- Figura 7.7: Foto ilustrativa de uma torre fracionadora e do seu sistema de topo: em destaque a tubulação que interliga o topo da torre à bateria de condensadores e daí ao vaso acumulador. (Regap, MG) 160
- Figura 7.8: Diagrama onde se mostra os possíveis efeitos ocasionados pelo hidrogênio ao aço ferrítico. 161
- Figura 7.9: Trecho de uma planta de recuperação de gases de uma UFCC. Destaque para o vaso separador de "alta". (Regap, MG) 162
- Figura 7.10: Fluxograma simplificado de processo de uma planta de recuperação de gases de uma unidade de craqueamento catalítico. (Regap, MG) 164
- Figura 7.11: Redução concêntrica em aço carbono (A-234GrWPB) por onde em operação fluiu DEA pobre. (Regap, MG) 167

Figura 7.12: Corrosão intensa que incidiu na totalidade da parte superior do casco cilíndrico (A285-C) de um revedor de uma torre regeneradora de solução DEA. (Regap, MG)	168
Figura 7.13: Fluxograma simplificado de processo de uma planta de tratamento de GC e de GLP em solução DEA. (Regap, MG)	170
Figura 8.1: Par de reatores de uma planta de hidrotreatamento. (Regap, MG)	172
Figura 8.2: Evidência da ocorrência de corrosão por pites observado junto à superfície interna de um tubo 3/4", A-213Gr304L, do feixe de um trocador de calor de uma HDT que operava com um efluente do reator de uma planta de hidrotreatamento que continha cloretos na carga. (Regap, MG)	174
Figura 8.3: Fluxograma simplificado de processo de uma unidade de hidrotreatamento de diesel. (Regap, MG)	176
Figura 8.4: Vista de um forno de reforma de gás natural a vapor. (Regap, MG)	177
Figura 8.5: Representação esquemática do conjunto/metalurgia responsável por recolher o gás efluente de um forno reformador. [108]	179
Figura 8.6: Aspecto do processo corrosivo ácido sofrido por um dos tubos (A-199GrT5-3/4") do feixe de um trocador de calor que em serviço fazia contato, pelo lado interno, com gás efluente de um forno reformador (H ₂ , CO, CO ₂ e vapor). Taxa de corrosão:~4mm/ano. (Regap, MG)	181
Figura 8.7: Fluxograma simplificado de processo de uma unidade de geração de hidrogênio e PSA. (Regap, MG)	183
Figura 9.1: Vista geral de uma planta de coqueamento retardado. (Regap, MG)	184
Figura 9.2: Representação esquemática de uma unidade de coqueamento retardado. [4]	187
Figura 9.3: Vista panorâmica do conjunto de quatro reatores de uma unidade de coqueamento retardado. (Regap, MG)	187

Figura 9.4: Aspecto externo de um tubo A-335P5/3,5", pertencente a seção 190
de convecção de um forno de uma unidade de coqueamento
retardado que veio a falhar em operação devido ao acúmulo
de coque internamente. Ruptura promovida por fluência
assistida por oxidação externa. (Regap, MG)

Lista de tabelas

Tabela II.1 - Quadro demonstrativo das propriedades e do potencial na produção de nafta a partir de petróleos de diferentes origens: um Nigeriano, um Venezuelano [4], e outro oriundo da Bacia de Campos, o Cabiúnas.	4
Tabela II.2 - Correspondência entre as faixas de ebulição e o número de átomos de carbono existente nas moléculas de um dado corte. [3]	5
Tabela II.3 - Composição química típica dos petróleos. [4]	11

Lista de Notações

F...Força intermolecular.

U...Energia de ligação entre duas moléculas vizinhas.

r...Distância entre duas moléculas vizinhas.

Grau API (°API)...Escala de densidades.

IAT...Índice de acidez total do petróleo ou de uma sua fração.

DEA...Dietanolamina.

BTE...Baixo teor de enxofre.

ATE...Alto teor de enxofre.

ZTA...Zona termicamente alterada.

TTAT...Tratamento térmico de alívio de tensões.

CE...Carbono equivalente.

E_s...Energia de soldagem.

MB...Metal base.

MS...Metal de solda.

FF...Fissuração a frio.

FQ...Fissuração a quente.

σ_y ...Limite de escoamento.

σ_u ...Limite de ruptura.

E...Módulo de elasticidade.

ε_{el} ...Deformação elástica.

CCC...Cúbico de corpo centrado.

CFC...Cúbico de face centrada.

A₁...Temperatura crítica de transformação inferior.

- A_3 ...Temperatura crítica de transformação superior.
- Ni_{eq} ...Somatório dos elementos de liga estabilizadores de estruturas CFC.
- Cr_{eq} ...Somatório dos elementos de liga estabilizadores de estruturas CCC.
- σ_{th} ...Tensão térmica.
- α ...Coeficiente de dilatação linear.
- IGA...Intergranular attack
- IGSCC...Intergranular stress corrosion crack.
- SCC...Stress corrosion crack.
- E^0 ...Potencial de eletrodo padrão.
- G...Energia livre de Gibbs.
- Σi_a ...Somatório de densidade de corrente anódica.
- Σi_c ...Somatório de densidade de corrente catódica.
- V_{cor} ...Taxa de corrosão.
- F^c ...Força de colapso de uma bolha em cavitação.
- w...Largura de uma discordância.
- τ ...Tensão de Peierls-Nabarro.
- d...Diâmetro de um grão.
- TG...Tamanho de grão.
- σ_f ...Tensão necessária para a propagação de uma microfissura.
- N...Número do grão ASTM.
- h...Altura.
- L...Vida útil em fluência.
- T...Temperatura.
- S_a ...Tensão admissível.

P_{L-M} ...Parâmetro de Larsen-Miller.

R...Constante dos gases.

D...Coeficiente de difusão.

ΔH ...Energia de ativação.

P...Carregamento primário.

Q...Carregamento secundário.

μ ...Potencial químico.

ΔH° ...Variação da entalpia padrão de formação.

ΔS° ... Variação da entropia padrão de formação.

k...Constante de equilíbrio.

a...Atividade.

P...Pressão parcial.

c_x ...Concentração de um elemento na profundidade x.

t...Tempo.

$\text{erf}(x)$...Função erro.

J...Fator J.

X...Fator X.

TT54...Temperatura de transição a 54Joules.

ρ ...Raio de curvatura.

k_c ...Concentrador de tensões.

Grau Baumé (°Bé)...Escala de densidades.

K...Constante de estabilidade.

PEV...Ponto de ebulição verdadeiro.

Fe- α ...Ferrita.

c_{Hi} ...Concentração de hidrogênio nos interstícios.

K_{IC} ...Tenacidade à fratura no modo I de carregamento.

K_{ICH} ...Tenacidade à fratura no modo I de carregamento em um aço hidrogenado.

K_{IHIC} ...Carregamento crítico de nucleação de um HIC.

K_{I} ...Carregamento no modo I.

J_{H} ...Fluxo de hidrogênio.

$P_{\text{H}_2}^{(i)}$...Pressão de hidrogênio na interface.

$\left(P_{\text{H}_2}^{(i)}\right)_{\text{Th}}$...Pressão de hidrogênio crítica de nucleação de um HIC.

HIC...Hydrogen induced cracking.

SOHIC...Stress oriented hydrogen induced cracking.

SSC...Sulfide stress cracking.

SWC...Stepwise cracking.

HB...Hydrogen blistering.

RAT...Resíduo Atmosférico.

RV...Resíduo de vácuo.

GOP... Gasóleo pesado.

GOR...Gasóleo de reciclo.

QAV...Querosene de aviação.

Resumo

Esta dissertação aborda os processos corrosivos e os associados à fragilização do aço os quais se estabelecem nos componentes dos equipamentos de processo tipicamente encontrados em refinarias de petróleo, assim como as alternativas para a mitigação da fragilização e da corrosão. Os processos corrosivos encontrados nas destilações atmosférica e a vácuo, na unidade de craqueamento catalítico, no hidrotreatamento e na unidade de coqueamento retardado são descritos. A remoção de sais inorgânicos hidrolizáveis no petróleo se constitui na mais importante ação tomada para mitigar os processos corrosivos em baixa temperatura em unidades de destilação. Presta-se, ainda, para se evitar obstruções em trocadores de calor, a formação de coque no interior dos tubos dos fornos de processo, evitar a desativação de catalisadores em unidades de craqueamento catalítico e minimizar a formação de sal ácido nas plantas de hidrotreatamento. Os equipamentos das destilações, nos trechos submetidos à temperaturas superiores a cerca de 250°C, encontram-se sujeitos à corrosão por sulfetação e por ácidos naftênicos. Na unidade de craqueamento catalítico, a existência de altas temperaturas (~700°C), a presença dos gases CO e CO₂, o escoamento de catalisador com características erosivas possibilitam a ocorrência de fluência, de reações microestruturais fragilizantes (grafitização, sigmatização, carbonetação), além da erosão. Na área fria da unidade de craqueamento, um eletrólito contendo íons como HS⁻ e o CN⁻ viabilizam a hidrogenação e, assim, a fragilização do aço. Na unidade de hidrotreatamento, pode se dar o ataque pelo hidrogênio a altas temperaturas, a fragilização pelo revenido, a sulfetação, a corrosão naftênica, o ataque pelos sais NH₄HS, NH₄Cl e a corrosão-erosão. Na unidade de coqueamento retardado, a ocorrência do colapso incremental e de fadiga-térmica, são fenômenos que devem ser considerados. Uma solução geral para a mitigação da corrosão em refinarias de petróleo envolve a seleção adequada de materiais e revestimentos, e em alguns casos, a injeção de água de lavagem, de inibidores de corrosão e de soluções neutralizantes.

Abstract

This work concern with corrosive process and the ones associated to the embrittlement of steel typically founded in the petroleum refinery equipment as well as the alternatives used to mitigate it. The corrosive process found in atmospheric and vaccum distillation, in units of fluid catalytic cracking with gas recovery and DEA treatment, hydrotreating including hydrogen production, and delayed coking units are account. The remotion of hydrolysable Mg and Ca chlorides by crude desalting is the most important action done in the sense of decrease aqueous corrosion in distillation overhead systems and fouling in heat exchanger, coke in process furnaces and reduce salt acid formation in hydrotreating units. For instance, in distillation, the equipment heated to temperature above about 250°C can suffer sulfidation and naphtenic acid attack. In units of fluid catalytic cracking, the existence of temperatures near of 700°C, the presence of compound such as CO and CO₂, the flow of erosive materials (catalyst) can cause creep, embrittlement microstructural reactions such as grafitization, sigmatization and carbonization, besides erosion. In gas recovery units, is usual the steel contact with electrolyte with ions such as HS⁻, NH₄⁺ and CN⁻, get possible the hydrogenization and therefore the embrittlement of steel. In hydrotreatment units, the concern is with high temperature hydrogen attack, temper embrittlement, sulfidation and corrosion/corrosion-erosion by ammonium salt acids, NH₄Cl and NH₄HS. In delayed coking units the main concern is with rattcheting and thermal fatigue in the coke drum. Finally, a general solution for a corrosion and embrittlement problems in petroleum refinery involve proper materials selection, washing water, neutralizing and filming amines injection.