

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica



JANCLER ADRIANO PEREIRA NICÁCIO

MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS
EM UMA REFINARIA DE PETRÓLEO

Belo Horizonte
2022

Jancler Adriano Pereira Nicácio

**MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS
EM UMA REFINARIA DE PETRÓLEO**

Versão final

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Engenharia de Manufatura e Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Coorientador: Prof. PhD Alexandre Queiroz Bracarense

Belo Horizonte
2022

N582m

Nicácio, Jancler Adriano Pereira.

Mecanismos de degradação de materiais em uma refinaria de petróleo
[recurso eletrônico] / Jancler Adriano Pereira Nicácio. - 2022.

1 recurso online (133 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins

Coorientador: Alexandre Queiroz Bracarense.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 121-132.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Aminas - Teses. 3. Corrosão -
Teses. 4. Petróleo - Refinarias - Teses. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha.
II. Bracarense, Alexandre Queiroz, 1959-. III. Universidade Federal de
Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS EM UMA REFINARIA DE PETRÓLEO"

JANCLER ADRIANO PEREIRA NICACIO

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, constituída pelos Professores: Dr^a. Vanessa de Freitas Cunha Lins (Orientadora – Departamento de Engenharia Química/UFMG), Dr. Alexandre Queiroz Bracarense (Coorientador - Professor aposentado da Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG), Dr. Rubens Martins Moreira (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CDTN), Dr^a. Monica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman (PUC-Minas), Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFMG e Dr^a Renata Braga Soares (membro externo), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Doutor em Engenharia Mecânica", na área de concentração de "Engenharia de Manufatura e Materiais".

Tese aprovada no dia 1 de setembro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 06/09/2022, às 13:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Queiroz Bracarense, Membro**, em 06/09/2022, às 17:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Braga Soares, Usuário Externo**, em 08/09/2022, às 13:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Henrique Martins Nunes, Professor do Magistério Superior**, em 08/09/2022, às 18:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman, Usuário Externo**, em 09/09/2022, às 08:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rubens Martins Moreira, Usuário Externo**, em 20/09/2022, às 10:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 1739107 e o código CRC EE4F8DF3.

Dedico este trabalho a todos aqueles que se fascinam pelo estudo da corrosão e pelos processos de degradação dos materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradecer nem sempre parece uma tarefa fácil, pois podemos esquecer das pessoas que contribuíram para a concretização deste trabalho, por tanto peço desculpas antecipadamente se tal fato ocorrer.

Inicialmente agradeço ao todo poderoso Deus, criador supremo, sem sua força não teria chegado até este ponto, obrigado por fazer parte de minha vida e me fortalecer nesta caminhada.

A meus pais e minha irmã, que com muito amor e dedicação, sempre priorizaram minha educação e desenvolvimento, que por seus exemplos e atitudes sempre me fizeram acreditar que sou capaz de chegar aonde quiser.

A minha querida esposa, Rosely Aparecida Martins, sua paciência e apoio foi de fundamental importância. Agradeço por compreender o tempo que me dediquei a essa pesquisa.

A minha Orientadora, professora Vanessa de Freitas Cunha Lins agradeço mais uma vez pelo desafio de orientação acadêmica, sou grato por suas contribuições, assim como por sua paciência, dedicação, revisões e apoio ao longo deste processo. Pude aprender com sua extrema perseverança um pouco da nobre tarefa de ser pesquisador.

Ao meu Coorientador, professor Alexandre Queiroz Bracarense sou extremamente grato por suas contribuições nesta pesquisa, muito obrigado por fomentar minha mente com excepcionais discussões sobre a temática da pesquisa.

Aos professores participantes da banca de avaliação meus sinceros agradecimentos pelo aceite do desafio, certo de que as contribuições foram fundamentais para o amadurecimento desta pesquisa.

A toda a equipe da secretária da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica meu muito obrigado por me auxiliar nas tarefas administrativas ao longo do curso.

A Petrobras, através da gerência da Inspeção de Equipamentos da refinaria Gabriel Passos, por permitir a realização deste trabalho, em especial ao gerente Helder de Souza Werneck por sempre incentivar a constante especialização de sua equipe.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer, filósofo alemão (1788-1860).

Resumo

Esta tese abordou quatro mecanismos de dano atuantes na indústria do refino de petróleo, assim como alternativas para a sua mitigação. O primeiro mecanismo abordado envolve a corrosão pelo bissulfeto de amônio, em unidade de águas ácidas. O segundo mecanismo discutido foi a degradação do concreto refratário do riser da unidade de craqueamento catalítico fluidizado. O terceiro mecanismo analisado envolveu a corrosão por aminas contaminadas em trocador de calor do sistema de topo da torre regeneradora de dietanolamina da unidade de hidrodessulfurização de nafta craqueada. Por fim, o quarto e último mecanismo de dano abordado envolveu a corrosão por ácidos naftênicos atuantes na torre de destilação à vácuo da unidade de destilação. A metodologia utilizada neste trabalho foi a técnica de estudo de caso. Cada tipo de mecanismo de dano descrito foi analisado tendo por base as recomendações da norma do instituto de petróleo norte-americano, seguida de extensa pesquisa bibliográfica. A pesquisa abordou ocorrências operacionais na refinaria Gabriel Passos da PETROBRAS. Como conclusão, as ações mitigadoras envolvendo a corrosão na unidade de águas ácidas implicaram na seleção adequada de materiais, monitoração dos contaminantes, aplicação de revestimentos, injeção de água de lavagem e inibidores de corrosão com o objetivo de reduzir a concentração de contaminantes agressivos. Na unidade de craqueamento catalítico, a mitigação da degradação do concreto envolveu a seleção adequada do refratário e do ligante, adoção adequada do tempo de cura do refratário, distribuição espacial adequada dos elementos de ancoragem e investimento no processo de regeneração do catalisador, evitando-se a difusão de resíduos de coque para a massa refratária. Na unidade de hidrodessulfurização de nafta craqueada, envolveu a instalação do sistema de água de lavagem para diluir a concentração da corrente de dietanolamina no sistema de topo da torre regeneradora para níveis operacionais adequados. Por fim, na unidade de destilação, o adequado controle e monitoração do índice de acidez total da carga de petróleo processada na refinaria foi feito para se minimizar os efeitos da corrosão naftênica.

Palavras-chave: ácidos naftênicos; águas ácidas; amina; bissulfeto de amônio; corrosão; concreto refratário.

Abstract

This thesis addressed four mechanisms of damage in the oil refining industry, as well as alternatives for their mitigation. The first mechanism addressed involves corrosion by ammonium disulfide in acidic water units. The second mechanism discussed was the degradation of the refractory concrete of the riser of the fluidized catalytic cracking unit. The third mechanism analyzed involved corrosion by contaminated amines in a heat exchanger of the top system of the diethanolamine regenerator tower of the cracked naphtha hydrodesulfurization unit. Finally, the fourth and last damage mechanism addressed involved corrosion by naphthenic acids acting in the vacuum distillation tower of the distillation unit. The methodology used in this work was the case study technique. Each type of damage mechanism described was analyzed based on the recommendations of the North American Petroleum Institute standard, followed by extensive bibliographic research. The research addressed operational occurrences at PETROBRAS Gabriel Passos refinery. In conclusion, the mitigating actions involving corrosion in the acidic water unit implied the proper selection of materials, monitoring of contaminants, application of coatings, injection of washing water and corrosion inhibitors to reduce the concentration of aggressive contaminants. In the catalytic cracking unit, it involved the proper selection of the refractory and the binder, adequate adoption of the refractory curing time, adequate spatial distribution of the anchor elements and investment in the catalyst regeneration process, avoiding the diffusion of coke residues for the refractory mass. In the cracked naphtha hydrodesulfurization unit, it involved installing the wash water system to dilute the concentration of the diethanolamine stream in the top system of the regenerator tower to adequate operational levels. Finally, in the distillation unit, it involved the adequate control and monitoring of the total acidity number of the oil load processed in the refinery.

Keywords: naphthenic acids; sour water; amine; ammonium disulfide; corrosion; castable refractory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de formação do petróleo	22
Figura 2 – Esquema da indústria do petróleo	23
Figura 3 – Esquema geológico de formação do petróleo	24
Figura 4 – Produto denominado de petróleo	24
Figura 5 – Esquema de refino do petróleo	26
Figura 6 – Esquema de processamento do petróleo	27
Figura 7 – Representação da camada de pré-sal no território brasileiro	30
Figura 8 – Diagramas dos mecanismos de formação de sais de amônio	35
Figura 9 – Sais de bissulfeto de amônio no espelho do trocador de calor	44
Figura 10 – Corrosão na superfície interna do casco do trocador de calor	45
Figura 11 – Processo corrosivo no feixe tubular do trocador de calor	45
Figura 12 – Processo corrosivo no feixe tubular do trocador de calor	46
Figura 13 – Plugueamento ocorrido nos tubos do trocador de calor	46
Figura 14 – Unidade de craqueamento catalítico fluidizado	52
Figura 15 – Desenho do conversor da unidade de craqueamento catalítico	52
Figura 16 – Amostras do concreto refratário do riser	54
Figura 17 – Distribuição da temperatura do conjunto conversor	56
Figura 18 – Distribuição da pressão do conjunto conversor	57
Figura 19 – Dispersores de água instalados próximos do costado do riser	59
Figura 20 – Inspeção termográfica realizada no costado do riser	59
Figura 21 – Variação da temperatura após arrefecimento localizado	60
Figura 22 – Regressão linear da perda de espessura do concreto refratário	62
Figura 23 – Camada de coque recobrimdo o revestimento refratário do riser	62
Figura 24 – Exposição das malhas metálicas hexagonais	64
Figura 25 – Processo corrosivo nos grampos de ancoragem do riser	64
Figura 26 – Reaplicação da massa refratária no costado do riser	65
Figura 27 – Espectroscopia de energia dispersiva do concreto refratário	70
Figura 28 – Deposição de coque nos interstícios da matriz refratária	71
Figura 29 – Ocorrência de um processo de trincamento na matriz refratária	72

Figura 30 – Estrutura química da dietanolamina	80
Figura 31 – Trocador de calor do sistema de topo da torre regeneradora de DEA	81
Figura 32 – Torre regeneradora de DEA	81
Figura 33 – Vista externa do feixe tubular objeto de falha	84
Figura 34 – Ensaio IRIS nos tubos do trocador de calor	85
Figura 35 – Vista da região externa dos tubos do trocador de calor	87
Figura 36 – Vista da região interna dos tubos do trocador de calor	87
Figura 37 – Corrosão detectada nos tubos do trocador de calor	88
Figura 38 – Desenho do ensaio ultrassônico para medição da espessura	90
Figura 39 – Micrografia das amostras do tubo do trocador de calor	91
Figura 40 – Torre de destilação a vácuo	95
Figura 41 – A pressão operacional da torre de destilação a vácuo	101
Figura 42 – A temperatura operacional da torre de destilação	102
Figura 43 – Corrosão naftênica na região intermédia da torre	104
Figura 44 – Corrosão naftênica nos suportes das bandejas da torre	105
Figura 45 – Perda de espessura do anel de suportação dos elementos internos	106
Figura 46 – Índice de acidez total em função do tempo de operação	107
Figura 47 – Perfuração da camada de revestimento em aço inoxidável ferrítico	110
Figura 48 – Corrosão naftênica na parte inferior da torre	110
Figura 49 – Corrosão naftênica na junta soldada do costado da torre	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classes de petróleo e suas principais características	28
Tabela 2 - Formas corrosivas dos sais de amônio em unidades de hidrotreatamento	39
Tabela 3 - Composição química do concreto refratário	53
Tabela 4 - Parâmetros físicos do concreto refratário	54
Tabela 5 - Resultados do ensaio de massa específica (SMT)	66
Tabela 6 - Resultados do ensaio de resistência à compressão a seco a 110 °C	67
Tabela 7 - Resultados do ensaio de resistência à compressão queimado a 815 °C	68
Tabela 8 - Resultados da variação dimensional linear a 815 °C	69
Tabela 9 - Resultados da resistência à abrasão a 815 °C	69
Tabela 10 - Resultados da composição química dos tubos do trocador de calor	86
Tabela 11 - Resultados do ensaio de correntes parasitas do trocador de calor	88
Tabela 12 - Informações operacionais da torre de destilação a vácuo	103

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Reação de formação do brometo de amônio	34
Equação 2 – Reação de formação do cloreto de amônio	34
Equação 3 – Reação de formação do fluoreto de amônio	34
Equação 4 – Reação de formação do bissulfeto de amônio	34
Equação 5 – Equação da pressão parcial de contaminantes	35
Equação 6 – Equação da temperatura de precipitação do brometo de amônio	35
Equação 7 – Equação da temperatura de precipitação do cloreto de amônio	35
Equação 8 – Equação da temperatura de precipitação do fluoreto de amônio	35
Equação 9 – Equação da temperatura de precipitação do bissulfeto de amônio	35
Equação 10 – Reação de interação entre a amônia e o sulfeto de hidrogênio	43
Equação 11 – Correlação da perda de espessura do concreto refratário	62
Equação 12 – Reação de equilíbrio do processo de absorção de aminas	80
Equação 13 – Primeira reação de formação da corrosão naftênica	98
Equação 14 – Segunda reação de formação da corrosão naftênica	98
Equação 15 – Terceira reação de formação da corrosão naftênica	98
Equação 16 – Quarta reação de formação da corrosão naftênica	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABENDI	Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos e Inspeção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	American Iron and Steel Institute
ANP	Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis
API	American Petroleum Institute
APS	Polissulfeto de Amônia
ASTM	American Society for Testing and Materials
CENPES	Centro de Pesquisa Leopoldo Américo Miguez de Mello
CLAD	Revestimento ou Cladding
DEA	Dietanolamina
DEMEC	Departamento de Engenharia Mecânica
DGA	Diglicolamina
DIPA	Diisopropanolamina
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
EUA	Estados Unidos da América
FCC	Craqueamento Catalítico Fluidizado
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HCO	Óleo Pesado de Reciclo
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
IAT	Índice de Acidez do Petróleo
IRIS	Sistema de Inspeção Rotativa Interna
LCO	Óleo Leve de Reciclo
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MMBPD	Milhões de Barris de Petróleo por dia
NACE	National Association of Corrosion Engineers
MPY	Milímetros por Ano
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
PPGMEC	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number
REAC	Efluente de Reator para Trocador de Calor Tipo Air Cooler
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
RP	Recommended Practice
SWS	Sour Water Stripper
UDAV	Unidade de Destilação Atmosférica e Vácuo
UFCC	Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UGH	Unidade de Geração de Hidrogênio
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre
UTAA	Unidade de Tratamento de Água Ácida

NOMENCLATURA

$\text{Ca}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Dietanolamina
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
°C	Graus Celsius
Fe_2O_3	Óxido férrico
Fe_3O_4	Tetróxido de triferro
FeS	Sulfeto de ferro
HCl	Ácido clorídrico
H_2O	Água
H_2S	Sulfeto de hidrogênio
m^3	Metro cúbico
m/s	Metros por segundo
NH_3	Amônia
NH_4Cl	Cloreto de amônio
NH_4HS	Bissulfeto de amônio
pH	Potencial de hidrogênio
P_k	Constante de dissociação
$P_{\text{H}_2\text{S}}$	Pressão parcial de sulfeto de hidrogênio
P_{HCl}	Pressão parcial de ácido clorídrico
P_{NH_3}	Pressão parcial de amônio
ppm	Partes por milhão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivo geral	19
2.2. Objetivos específicos	19
3. METODOLOGIA	20
4. PROCESSOS DE REFINO DE PETRÓLEO	22
4.1. A constituição do petróleo	22
4.2. O Processamento do Petróleo	25
5. CORROSÃO POR BISSULFETO DE AMÔNIO	31
5.1. Introdução	31
5.2. Desenvolvimento Experimental	40
5.3. Resultados e Discussão	42
5.4. Conclusões do Capítulo	47
6. DEGRADAÇÃO DO CONCRETO REFRAATÁRIO	49
6.1. Introdução	49
6.2. Desenvolvimento Experimental	51
6.3. Resultados e Discussão	56
6.4. Conclusões do Capítulo	75
7. CORROSÃO POR DEA CONTAMINADA	77
7.1. Introdução	77
7.2. Desenvolvimento Experimental	84
7.3. Resultados e Discussão	86
7.4. Conclusões do Capítulo	91
8. CORROSÃO NAFTÊNICA	93
8.1. Introdução	93
8.2. Desenvolvimento Experimental	94
8.3. Resultados e Discussão	96
8.4. Conclusões do Capítulo	115
9. CONCLUSÕES	117
RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120
REFERÊNCIAS	121
ARTIGOS PUBLICADOS	133

1. INTRODUÇÃO

A interação dos equipamentos industriais com o meio de operação, como por exemplo, a atmosfera ou o fluido de processo, pode causar desgastes imprevistos ou prematuros, ou até mesmo, afetar as propriedades de seus materiais construtivos como perda da resistência mecânica e tenacidade, tornando-os mais susceptíveis a falhas. Mesmo equipamentos projetados, fabricados, montados e operados de maneira adequada podem vir a falhar por esgotamento de sua vida útil prevista originalmente.

No início do processamento industrial do petróleo, a partir de 1859, a totalidade dos equipamentos era construída em aço carbono, ferro fundido e até mesmo madeira. O que atualmente seria impossível, dadas as mais altas condições de severidade operacionais impostas pela necessidade de produção, otimização e requisitos ambientais.

A falha do equipamento, ou mais precisamente do material constituinte do equipamento, pode ter diversas origens. Levando-se em conta que as premissas de projeto, baseadas nas condições de trabalho, estão corretas e que o cálculo das tensões atuantes está dentro dos limites do material e que as condições de trabalho, tais como temperatura, pressão e meio foram devidamente consideradas, só nos resta questionar as características intrínsecas do material.

Desta forma, os materiais em uma refinaria de petróleo são expostos as diversas condições operacionais que interferem em sua resistência e vida útil, tais degradações são motivadas devido a atuação dos mecanismos de dano.

Mecanismos de dano são processos de deterioração das características micro e macroestruturais, físicas e mecânicas dos materiais quando estes são expostos às condições operacionais e as solicitações que ocorrem ao longo da vida útil dos equipamentos em serviço, acarretando perda progressiva de suas funções e comprometimento de sua integridade estrutural.

A presença de mecanismos de danos está relacionada à introdução de defeitos de fabricação (defeitos pré-existentes), seleção de materiais inadequados, carregamento excessivo, erros de projeto, exposição a ambientes agressivos e condições operacionais inadequadas ou desgaste natural.

A indústria de petróleo, em especial nas refinarias de petróleo, contém uma grande variedade de ambientes agressivos e, alguns destes são exclusivos para essa indústria. Na produção de derivados de petróleo, os processos devem ser concebidos para minimizar a corrosão e seus consequentes custos, pois os equipamentos em todas as etapas do ciclo de produção dos produtos refinados de petróleo tendem a sofrer ataques constantes pela corrosão.

O controle da corrosão em unidades de processamento de óleo cru tem sido um desafio desde os primórdios da indústria do petróleo. Com o passar dos anos, este desafio continua crescendo com o processamento de petróleos cada vez mais pesados e que contém um maior teor de contaminantes, levando consequentemente a um ambiente ainda mais agressivo.

O conhecimento tanto dos princípios da corrosão quanto da proteção anticorrosiva se apresenta como um desafio no campo da engenharia de equipamentos. De uma forma simples, o fenômeno da corrosão é encarado como a degradação dos materiais metálicos e não metálicos em contato com o meio ambiente, devido a interações químicas e/ou mecânicas. Essa deterioração causada pela interação entre o material e o meio em que se encontra leva a alterações prejudiciais e indesejáveis, sofridas pelo material, como: desgaste, transformações químicas ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso.

O objetivo desta tese é propor uma discussão acadêmica e a proposição de soluções mitigadoras de quatro processos degradativos atuantes na refinaria de petróleo Gabriel Passos (REGAP), localizada na cidade de Betim-MG, na região metropolitana de Belo Horizonte.

Os seguintes mecanismos de dano serão analisados - a corrosão por bissulfeto de amônio NH_4HS da unidade de águas ácidas, a degradação do concreto refratário da unidade de craqueamento catalítico, a corrosão por aminas contaminadas em um trocador de calor, da unidade de hidrodessulfurização de nafta craqueada e a corrosão naftênica na torre de destilação à vácuo.

Empregou-se a técnica metodológica de estudo de caso para a realização desta pesquisa. Para todos os mecanismos de dano foram apresentadas informações pertinentes à formação, caracterização do ambiente corrosivo, metalurgia tipicamente empregada nestas unidades e formas de detecção indicadas pela literatura, além do executado cotidianamente pela inspeção e manutenção industrial.

Este texto está organizado da seguinte forma: o capítulo 2 apresenta os objetivos da pesquisa, o capítulo 3 contém a descrição da metodologia empregada, e o capítulo 4 aborda os processos de refino de petróleo. O capítulo 5 trata da corrosão por bissulfeto de amônio, o capítulo 6 apresenta a degradação do concreto refratário. Os mecanismos e a mitigação da corrosão por DEA contaminada são descritos no capítulo 7 e o capítulo 8 trata da corrosão naftênica. Finalizando esta tese, o capítulo 9 apresenta as conclusões finais da pesquisa.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral desta tese é discutir os mecanismos da degradação dos materiais e os processos de mitigação dos seguintes danos atuantes em equipamentos e tubulações em uma refinaria de petróleo:

- Corrosão pelo bissulfeto de amônio em unidade de águas ácidas.
- Degradação do concreto refratário em unidade de craqueamento catalítico.
- Corrosão por aminas em unidade de hidrotreatamento de nafta.
- Corrosão naftênica em unidade de destilação à vácuo.

2.2. Objetivos específicos

Para se atingir tal propósito são definidos os seguintes objetivos específicos:

- Levantamento da literatura publicada referente a cada processo degradativo.
- Análise de cada mecanismo de dano segundo as normas internacionais do *American Petroleum Institute*.
- Obtenção de resultados de análise de falha a partir dos relatórios técnicos de inspeção-manutenção dos equipamentos submetidos aos mecanismos de dano pesquisados.

3. METODOLOGIA

A seleção dos quatro mecanismos de dano citados no capítulo de introdução deste trabalho ocorreu após uma consulta realizada com os setores de Inspeção de Equipamentos de algumas refinarias de petróleo brasileiras, em específico, algumas unidades de negócio da PETROBRAS.

O critério de inclusão do mecanismo de dano para investigação passou por fatores técnicos, como – pertinência econômica para a empresa, recorrência de casos de falhas operacionais e a carência de estudos aplicados na indústria do petróleo com o contexto brasileiro. Desta forma foram consultadas as seguintes refinarias de petróleo: REGAP (Minas Gerais), REDUC (Rio de Janeiro), REPAR (Paraná), REPAF (Rio Grande do Sul), REVAP (São José dos Campos), RBPC (Cubatão), REPLAN (Paulínia), RLAM (Bahia) e REMAN (Manaus).

A abordagem metodológica deste trabalho será realizada mediante a técnica de estudo de caso. Segundo (YIN, 2001), o estudo de caso é um método de pesquisa que consiste, geralmente, em uma forma de aprofundar uma análise em um sistema delimitado e real (um caso concreto) ou múltiplos sistemas delimitados (vários casos concretos) ao longo do tempo, relatando uma descrição detalhada do caso.

Quanto ao foco temporal, o método do estudo de caso é bastante amplo, pois permite que o fenômeno seja estudado com base em situações contemporâneas, que estejam acontecendo; ou em situações passadas, que já ocorreram e que sejam importantes para a compreensão das questões de pesquisa colocadas (YIN, 2001).

Segundo (OLIVEIRA I. R., 2007), a tendência do estudo de caso é tentar esclarecer decisões a serem tomadas. Este método investiga um fenômeno contemporâneo partindo do seu contexto real, utilizando de múltiplas fontes de evidências.

O estudo de caso é um método de pesquisa que utiliza, geralmente, dados coletados a partir de eventos reais, com o objetivo de explicar, explorar ou descrever fenômenos atuais inseridos em seu próprio contexto. Caracteriza-se por ser um estudo detalhado e exaustivo de poucos, ou mesmo de um único objeto, fornecendo conhecimentos profundos (EISENHARDT, 1989).

Assim, resumindo, a técnica de estudo de caso permite a realização de uma pesquisa ampla sobre um assunto específico determinado a priori, permitindo-se aprofundar o conhecimento sobre ele e, assim, oferecer subsídios para novas investigações sobre a mesma temática.

Uma das preocupações crescentes na área das Engenharias tanto nos países desenvolvidos quanto no Brasil é com relação às abordagens metodológicas utilizadas no desenvolvimento dos trabalhos de pesquisa, dentre as quais o estudo de caso é uma das mais frequentemente adotadas. Seu objetivo é aprofundar o conhecimento acerca de um problema não suficientemente definido (MATTAR, 1996), visando estimular a compreensão, sugerir hipóteses e questões ou desenvolver a teoria.

A principal tendência em todos os tipos de estudo de caso é que estes tentam esclarecer o motivo pelo qual uma decisão ou um conjunto de decisões foram tomadas, como foram implementadas e com quais resultados alcançados (YIN, 2001).

Os critérios de escolha dos casos analisados nesta pesquisa foram definidos com extremo cuidado. Procurou-se atingir dois aspectos: os casos devem ser economicamente úteis para os objetivos da empresa, e possuir ocorrência suficiente para permitir a pesquisa desejada. Quanto à adequação dos casos, a questão é se representam tecnicamente de fato fenômenos vinculados a atividade de inspeção de equipamentos, pois trata-se do setor guardião da integridade física e operacional dos equipamentos e das instalações da refinaria.

Serão analisados artigos científicos relacionados com a temática proposta, relatórios internos de inspeção de equipamentos, fluxograma de processo e normas internacionais de mecanismo de dano da indústria do refino de petróleo, onde adotou-se principalmente as publicações do *American Petroleum Institute*. Foram realizadas ainda análises descritas para cada estudo de mecanismo de dano.

Esta pesquisa foi realizada in loco nas dependências da planta industrial da refinaria Gabriel Passos (REGAP), localizada na cidade de Betim, em Minas Gerais. Portanto, os casos reais de falhas em equipamentos e tubulações, denominados neste estudo de “ocorrências operacionais” são casos reais relatados nesta respectiva refinaria de petróleo, mas podem ser extrapolados para as demais refinarias do sistema PETROBRAS, devido as condições atuais do petróleo processado no país e as tecnologias empregadas no processo de refino brasileiro.

4. PROCESSOS DE REFINO DE PETRÓLEO

4.1. A constituição do petróleo

O petróleo é um combustível fóssil que corresponde a uma substância oleosa cuja densidade é inferior à da água e é inflamável. É considerado um dos principais recursos naturais utilizados como fonte de energia da atualidade (GURGEL, 2018).

O petróleo, apesar de já ser conhecido anteriormente, passou a ser explorado em meados do século XIX e utilizado em larga escala a partir da criação dos motores movidos a gasolina ou a óleo diesel (MARIANO, 2001). Na década de 1970, o petróleo representava o carro chefe da economia, correspondendo a quase 50% do consumo mundial de energia e mesmo que atualmente seu uso esteja dando lugar a fontes alternativas de energia, ainda é uma das fontes de energia mais utilizadas no mundo (SPEIGHT, 2015).

A figura 1 representa o esquema de formação do petróleo.

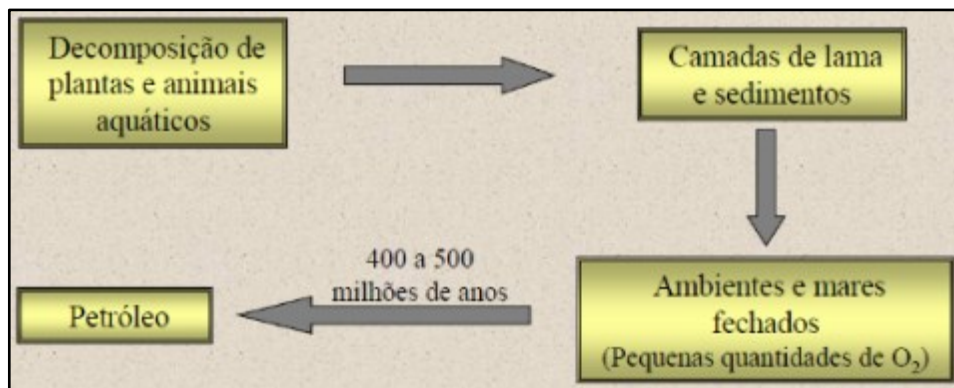


Figura 1 – Esquema de formação do petróleo.
Fonte: Gurgel, A., 2018.

A importância do petróleo em nossa sociedade, tal como está atualmente organizada, é extensa e fundamental. O petróleo não é apenas uma das principais fontes de energia utilizadas pela humanidade. Além de sua importância como fornecedor de energia, os seus derivados são a matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo, e, deste modo, têm um papel cada dia mais presente e relevante na vida das pessoas (SPEIGHT, 2015).

O petróleo é originado a partir da decomposição de matéria orgânica, especialmente, dos plânctons. As bactérias em ambientes com baixo teor de oxigênio realizam a atividade de decomposição que acaba por se acumular em camadas do subsolo que se encontram em bacias sedimentares, no assoalho oceânico, no fundo dos mares ou de lagos e sob condições específicas de pressão. Ao longo dos anos, esses depósitos sofrem diversas modificações até se transformarem no que corresponde à substância oleosa, o petróleo.

Segundo Bizzi, *et al* (2003), no Brasil, a história da pesquisa petrolífera remonta a meados do século XIX. A partir de então, na exploração do petróleo brasileiro, sucederam-se diversos períodos e diversas fases, fortemente condicionadas pela evolução do conhecimento geológico, pelo aumento continuado da demanda por derivados de petróleo, pela disponibilidade de recursos financeiros, pela variação dos preços internacionais e eventuais “choques” provocados por sua elevação e, mais recentemente, pelas mudanças na regulamentação do setor e pela entrada de novos *players* no mercado.

A figura 2 representa o esquema da indústria do petróleo.

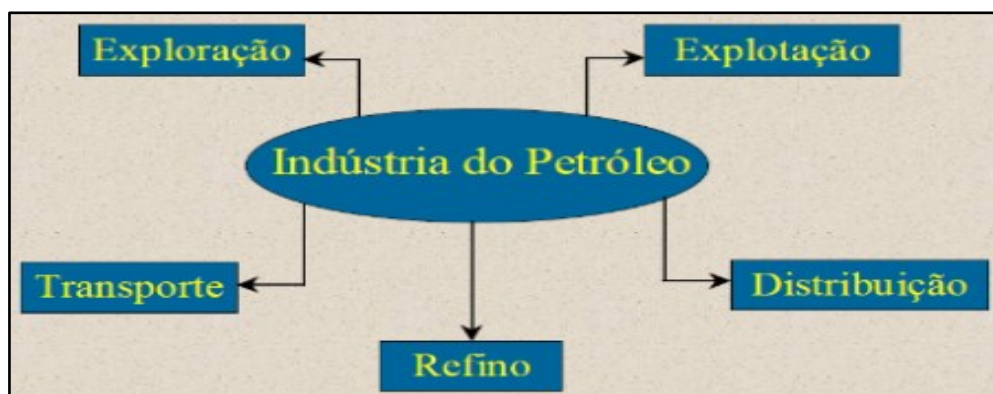


Figura 2 – Esquema da indústria do petróleo.
Fonte: Gurgel, A., 2018.

Este trabalho aborda o segmento do refino da indústria do petróleo.

A figura 3 representa o esquema geológico de formação do petróleo.

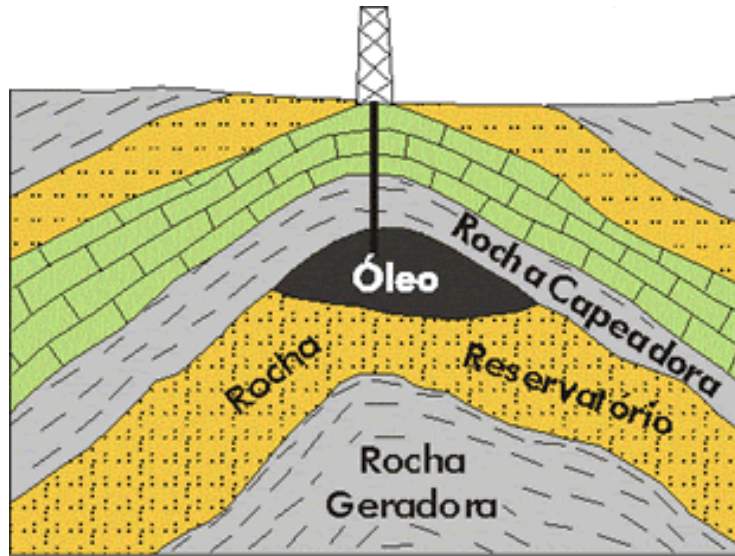


Figura 3 – Esquema geológico de formação do petróleo.
Fonte: Teixeira, W. et al, 2020.

A rocha onde o petróleo se forma é chamada de rocha geradora. Dela, ele migra para cima até ficar aprisionado na rocha reservatório (se não chegar até à superfície), de onde é extraído. As rochas geradoras mais comuns são folhelhos negros (FARAH, 2012). As rochas geradoras são formadas por sedimentos depositados com matéria orgânica, algas e plâncton sem sofrer o processo de oxidação.

A figura 4 apresenta em detalhes produto denominado de petróleo.



Figura 4 – Produto denominado de petróleo.
Fonte: <https://jornalggn.com.br/petroleo>, 2020.

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o petróleo é constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, além destes, apresenta compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre. A composição exata dessa mistura varia significativamente em função do seu reservatório de origem.

Para Guimarães (2006), o petróleo não é uma substância pura, mas uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos onde predominam os hidrocarbonetos, que, por si só, tem pouquíssimas aplicações práticas, servindo quase que tão somente como óleo combustível. Para que o petróleo tenha seu potencial energético plenamente aproveitado, bem como sua utilização como fonte de matérias-primas, é importante que seja realizado seu desmembramento em cortes ou frações, sendo objeto do processamento (FARAH, 2012).

4.2. O Processamento do Petróleo

Conforme Mariano (2001), o refino do petróleo consiste na série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para a obtenção desses derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas, e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação.

Estas frações são então processadas através de uma outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis. Nesse contexto, a etapa de refino é o coração da indústria de petróleo, pois sem a separação em seus diversos componentes, o petróleo em si, possui pouco ou nenhum valor prático e comercial (NEIVA, 1983).

O encadeamento das várias unidades de processo dentro de uma refinaria é o que se denomina esquema de refino. O esquema de refino consiste em processos de separação, processos de conversão, processos de tratamento, e, ainda, processos auxiliares.

A figura 5 representa o esquema do processo de refino do petróleo.

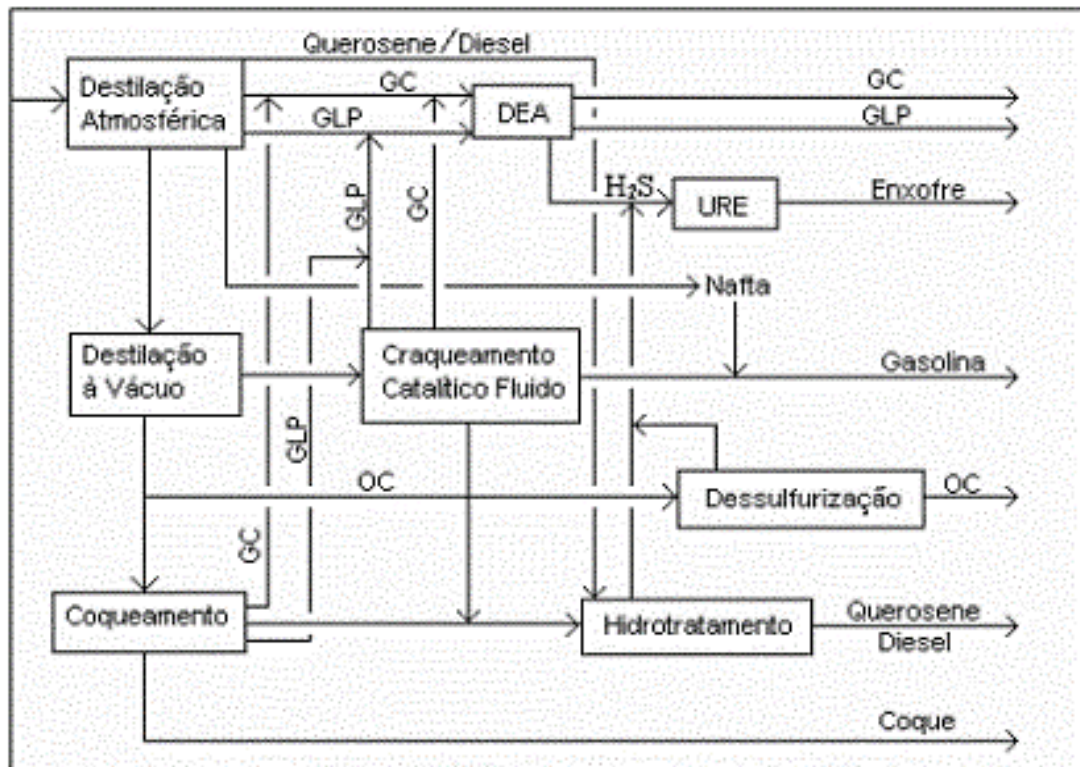


Figura 5 – Esquema de refino do petróleo.
Fonte: Abadie, E., 2003.

Dessa forma, as refinarias de petróleo são um complexo sistema de operações múltiplas; as operações que são usadas em uma dada refinaria dependem das propriedades do petróleo que será refinado, assim como dos produtos desejados. Por essas razões, as refinarias podem ser muito diferentes (NASCIMNETO; MORO, 2011).

Além de o petróleo ser uma mistura extremamente complexa de diversos compostos, não existem dois petróleos idênticos. Sendo assim, suas diferenças vão influenciar de forma decisiva os rendimentos e a qualidade das frações que serão obtidas de cada petróleo.

Nascimento e Moro (2011) afirmam que o petróleo, de fato, é uma matéria-prima extremamente rica e diversificada, pois o número de componentes chega a mais de 40 mil substâncias. Em função dessa grande complexidade, na indústria de refino de petróleo, a maior parte do processamento se baseia em informações físico-químicas relativamente simples, tais como viscosidade, densidade (° API ou grau API) e curva de destilação.

A figura 6 representa o esquema de processamento do petróleo, composto pelas fases de dessalinização, separação, conversão e tratamento de uma refinaria de petróleo.

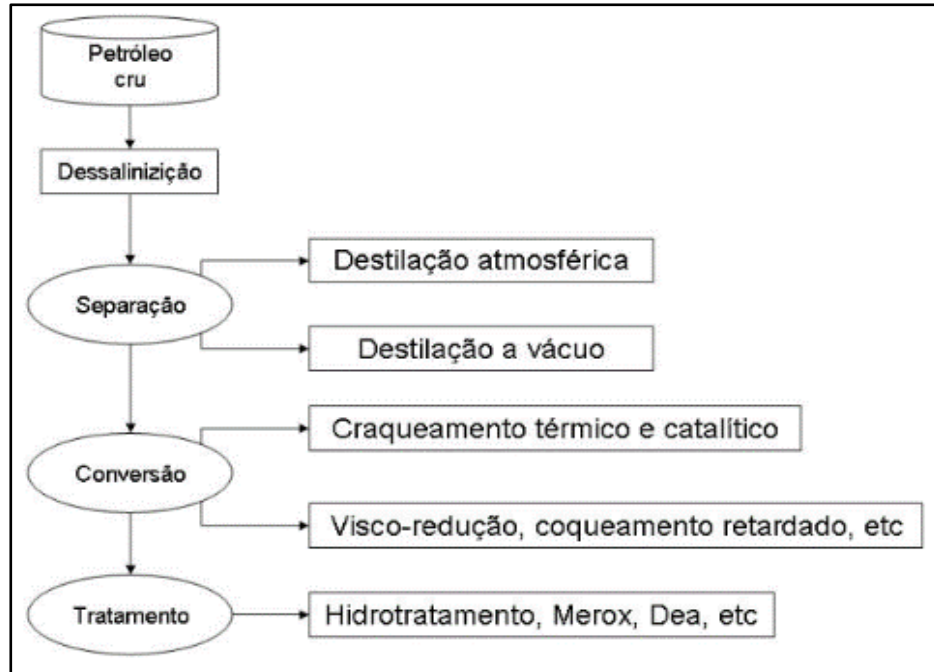


Figura 6 – Esquema de processamento do petróleo.
Fonte: Abadie, E., 2003.

Além disso, é preciso que determinada refinaria atenda à demanda de seu mercado, tanto qualitativa quanto quantitativamente, e que opere de modo a processar a gama de tipos de petróleo que lhe servem de matéria-prima da forma mais econômica e racional possível (MEYERS, 1986).

O modo pelo qual o processamento de petróleo ocorre varia significativamente de uma refinaria para outra, não apenas pelas razões acima, mas também pelo fato de que mesmo os mercados de uma dada região estão sempre se modificando com passar do tempo.

Além disso, os avanços na tecnologia dos processos propiciam o surgimento de novas técnicas de refino de alta eficiência e rentabilidade, que ocupam o espaço dos processos mais antigos, de menores eficiências e maiores custos operacionais, que assim sendo, entram em obsolescência.

O Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) classifica o petróleo segundo os subprodutos gerados após o refino, conforme na tabela 1.

Tabela 1
Classes de petróleo e suas principais características.

Classes de Petróleo	Características do Petróleo
Classe parafínica	Corresponde aos óleos leves e de baixa viscosidade. O teor de resina e asfalto é inferior a 10%.
Classe parafino-naftênica	Corresponde aos óleos com viscosidade e densidade moderada. O teor de resina e asfalto é de 5 a 15%.
Classe naftênica	Corresponde aos óleos menos representativos em relação ao volume total de petróleo. Sua origem está relacionada à alteração bioquímica dos óleos parafínicos e parafino-naftênicos.
Classe aromática intermediária	Corresponde aos óleos pesados. O teor de resina e asfalto é de 10 a 30%. Esse normalmente é encontrado no Oriente Médio e na Venezuela.
Classe aromático-naftênica	Corresponde aos óleos originados a partir dos processos de degradação de óleos parafínicos. O teor de resina e asfalto é de mais de 35%. Geralmente encontrados na África Ocidental.
Classe aromático-asfáltica	Corresponde aos óleos originados a partir dos processos de biodegradação. O teor de resina e asfalto é de mais de 35%.

Fonte: DNPM, 2020.

A produção de derivados de petróleo envolve os processos (PETROBRAS, 2020):

- Armazenamento – é a etapa inicial do refino do petróleo, sendo marcada pelo envio do óleo bruto através de oleodutos, ou por navios petroleiros. Inicialmente o óleo é armazenado em tanques de recebimento.
- Destilação – é o processo de separação dos derivados: o petróleo é aquecido em altas temperaturas até evaporar. Esse vapor volta ao estado líquido conforme resfria em diferentes níveis dentro da torre de destilação.
- Conversão – é o processo que transforma as partes mais pesadas e de menor valor do petróleo em moléculas menores, dando origem a derivados mais nobres, aumentando o aproveitamento. O derivado resultante é chamado de nafta de petróleo ou simplesmente de nafta.
- Tratamentos – são os processos voltados para adequar os derivados à qualidade exigida pelo mercado, em especial com a remoção de contaminantes, como o enxofre, na unidade de hidrotreatamento. Na unidade de hidrodessulfurização, ocorre a retirada das frações pesadas existentes; e, na unidade de coqueamento, ocorre a transformação do resíduo em matéria-prima para a indústria siderúrgica, o coque.

Na década de 70, o petróleo processado era o árabe, ocorrendo a mudança do tipo de petróleo processado com a entrada do pré-sal. O petróleo da bacia de Campos possuía características como uma maior concentração de ácidos naftênicos e sulfeto de hidrogênio em relação aos petróleos processados quando da construção da Refinaria Gabriel Passos.

O pré-sal é uma sequência de rochas sedimentares formadas há mais de 100 milhões de anos, no espaço geográfico criado pela separação do antigo continente Gondwana. Mais especificamente, pela separação dos atuais continentes Americano e Africano, que começou há cerca de 150 milhões de anos.

Entre os dois continentes formaram-se, inicialmente, grandes depressões, que deram origem a grandes lagos. Ali foram depositadas, ao longo de milhões de anos, as rochas geradoras de petróleo do pré-sal. Como todos os rios dos continentes que se separavam correram para as regiões mais baixas, grandes volumes de matéria orgânica foram ali depositados (PETROBRAS, 2020).

À medida que os continentes se distanciavam, os materiais orgânicos então acumulados nesse novo espaço foram sendo cobertos pelas águas do Oceano Atlântico, que então se formava. Dava-se início, ali, à formação de uma camada de sal que atualmente chega a 2 mil metros de espessura. Essa camada de sal depositou-se sobre a matéria orgânica acumulada, retendo-a por milhões de anos, até que processos termoquímicos transformassem a camada orgânica em hidrocarbonetos (petróleo e gás natural) (PETROBRAS, 2020).

O pré-sal encontrado no Brasil é uma grande reserva de petróleo e de gás natural encontrada em águas profundas, a mais de sete mil metros abaixo do nível do mar, sob uma extensa camada de sal que atinge até dois mil metros de espessura. Essa reserva brasileira localiza-se em uma faixa litorânea de aproximadamente 800 quilômetros de extensão que compreende os estados do Espírito Santo e Santa Catarina (PETROBRAS, 2020).

Essa região é chamada de pré-sal em decorrência de uma escala de tempo geológico, ou seja, de seu período de formação. As temperaturas dos locais onde se encontra essa reserva petrolífera são altas, entre 80 °C e 100 °C.

A figura 7 mostra a representação esquemática da camada de pré-sal no território brasileiro.

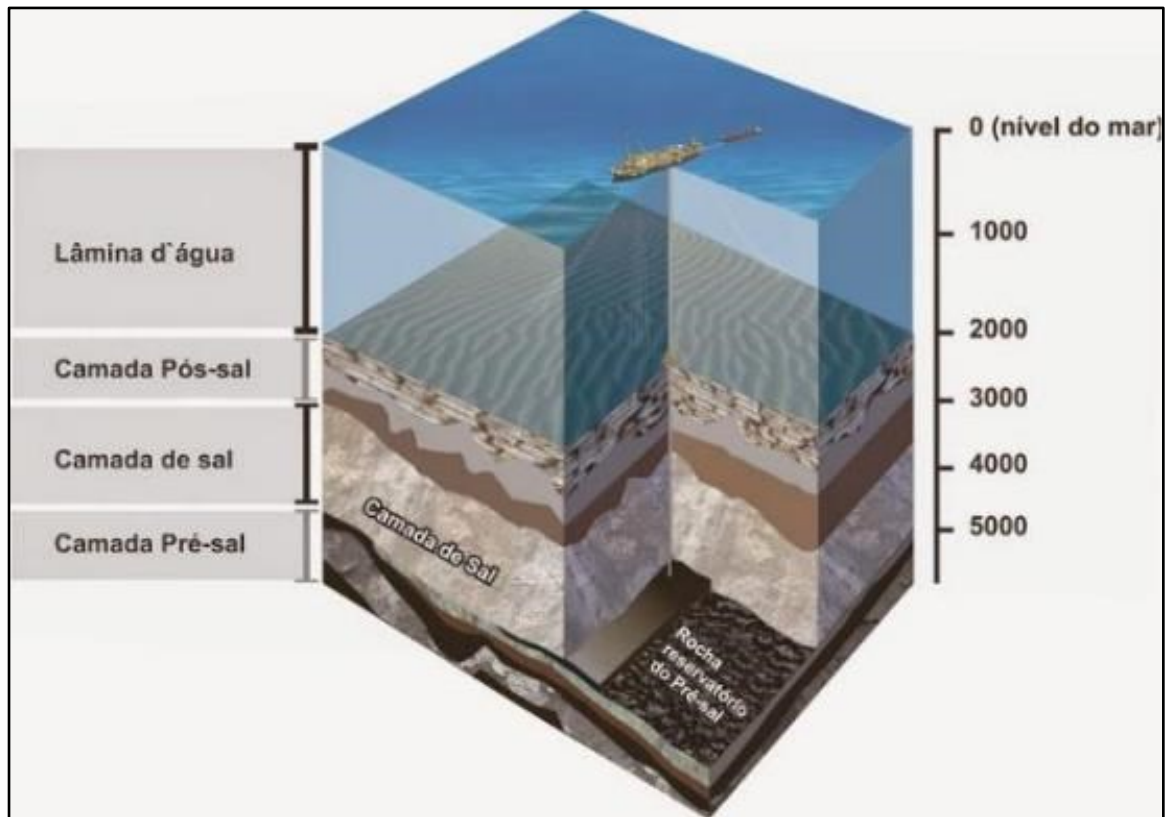


Figura 7 – Representação da camada de pré-sal no território brasileiro.
 Fonte: <https://www.comunicabaciadesantos.com.br>, 2020.

De forma análoga à década de 1990, quando houve um aumento da participação do petróleo cru extraído na Bacia de Campos com elevada acidez naftênica, acarretando adaptações nas unidades de refino para adequá-las a essa característica, o aumento recente da participação de petróleo cru extraído da camada do pré-sal introduz novamente a necessidade de adequações do processo de refino às características inerentes a esse petróleo (PETROBRAS, 2020).

É frequente a obtenção de relatos nas refinarias indicando eventos de elevação da perda de carga nos sistemas de efluentes da reação causados pela deposição de sais de bissulfeto de amônio nos trocadores de calor, que são geralmente associados à alta severidade da operação de unidades de hidrotreamento e à qualidade da dessalgação do petróleo cru. Assim, o próximo capítulo irá abordar o mecanismo de dano a equipamentos por ação do bissulfeto de amônio.

5. CORROSÃO POR BISSULFETO DE AMÔNIO

5.1. Introdução

A corrosão por bissulfeto de amônio (NH_4HS) é uma corrosão geralmente agressiva e na forma alveolar, ocorrendo em pequenas ou grandes extensões de equipamentos ou tubulações de fluxos efluentes de reatores de unidades de hidrotreatamento e em unidades que utilizam água ácida (API RP 571, 2011).

Os materiais afetados são principalmente o aço carbono que é menos resistente ao ataque químico pelo bissulfeto de amônio. Os aços inoxidáveis da série 300, os aços duplex, as ligas de alumínio e ligas à base de níquel são mais resistentes, dependendo da concentração e da velocidade do escoamento do bissulfeto de amônio NH_4HS . A seleção de materiais de construção para resistir a este tipo de corrosão baseia-se principalmente em descobertas empíricas que dependiam fortemente de avaliações da experiência operacional (API RP 571, 2011).

Os fatores críticos do processo envolvem a concentração de NH_4HS , pressão parcial de H_2S , velocidade e/ou turbulência do escoamento, pH, temperatura, e a composição química da liga. A corrosão aumenta com o aumento da concentração de NH_4HS e o aumento da velocidade. Abaixo de 2% em massa, as soluções geralmente não são corrosivas. Acima de 2% em massa de NH_4HS , as soluções são cada vez mais corrosivas (ALVISI, 2007).

Em reatores de hidrotreatamento, o nitrogênio na carga de alimentação é convertido em amônia e reage com sulfeto de hidrogênio para formar NH_4HS . Esse composto se precipita da fase gasosa na corrente do efluente do reator a temperaturas abaixo de (66°C), dependendo da concentração de NH_3 e H_2S , e pode causar incrustação e obstrução, a menos que seja lavado e diluído com água de lavagem.

A deposição de sais de NH_4HS em tubos de trocadores de calor levam à corrosão sob depósito e a incrustação dos tubos, afetando a troca térmica do equipamento.

Unidades ou equipamentos afetados, são as unidades de hidrotreamento, sendo que os equipamentos mais afetados são os cabeçotes dos trocadores de calor (resfriadores a ar), as tubulações de entrada e saída dos resfriadores a ar, bem como tubos deste trocador de calor, os vasos separadores e suas tubulações e as linhas de hidrocarbonetos de vasos separadores de efluentes do reator.

Já nas unidades de água ácida, os equipamentos mais afetados são os equipamentos e tubulações pertencentes ao sistema de topo da torre retificadora (torre stripper), tanto da fase de retificação do H_2S como da retificação do NH_3 , trocadores de calor, vasos de pressão acumuladores, filtros, tubulações e bombas a jusante das torres.

Em relação a aparência ou morfologia do dano, a perda de espessura pode ser considerada generalizada, devido a ocorrência da corrosão na forma alveolar em extensas áreas superficiais do equipamento. A forma de corrosão alveolar é caracterizada pela formação de pequenas cavidades (alvéolos) que iniciam na superfície da peça metálica, e que podem chegar a perfurar toda a espessura do material.

Baixas velocidades de escoamento podem resultar em grande deposição, ocasionado uma corrosão extremamente localizada, se água de lavagem não estiver disponível em volume suficiente para dissolver os sais de bissulfeto de amônio precipitados. O bissulfeto de amônio corrói rapidamente tubos de latão e outras ligas de cobre.

Prevenção e/ ou mitigação deste processo corrosivo, geralmente envolvem ações como o uso de escoamentos nos equipamentos e tubulações deverão ser simétricos e hidraulicamente equilibrados, evitando-se a presença de regiões que possibilitem a estagnação de produtos. O projeto da unidade deverá ser cuidadosamente revisado, pois as velocidades e condições do processo podem mudar, o que interfere nas concentrações de NH_4HS do processo.

Manter as velocidades dos escoamentos dentro das diretrizes da indústria petrolífera, entre 3 m/s e 6 m/s para o aço carbono (dados empíricos). O aço carbono pode ser suscetível a altas taxas de corrosão acima de cerca de 8% em massa de concentração de NH_4HS .

Uso de ligas mais resistentes (por exemplo, a liga Incoloy e aços inoxidáveis duplex) a velocidades acima de 6 m/s, sendo o aço inoxidável duplex composto pela combinação de dois tipos de microestrutura: ferrita e austenita. Sua principal característica é a alta resistência à corrosão em meios agressivos devido a sua habilidade em se passivar.

Projetar e manter a injeção de água de lavagem em excesso suficiente para garantir que uma quantidade adequada de água permaneça como líquido para diluir os sais de NH_4HS . Titânio e ligas Incoloy têm sido usados em trocadores de calor do sistema de topo em unidades de águas ácidas.

Inspeção e monitoramento, geralmente envolvem ações como, a implantação de um plano de ação deve incluir contribuições de engenheiros de processo, engenheiros de materiais e engenheiros de corrosão para determinar as áreas específicas de vulnerabilidade. A amostragem em campo do teor de bissulfeto de amônio nas unidades operacionais.

Varredura por ultrassom de áreas de alta e baixa velocidade de escoamento. Uso do ensaio não destrutivo de ultrassom pela técnica IRIS (sistema de inspeção de rotação interna) em tubos dos trocadores de calor, aplicação do ensaio não destrutivo de correntes parasitas em tubos de trocadores de calor. A monitoração dos pontos de injeção de água de lavagem e medição do fluxo desta água para garantir uma diluição adequada dos sais de bissulfeto de amônio.

Como resultado das reações de hidrotreatamento, nas unidades de hidrotreatamento das refinarias de petróleo, a produção de sulfeto de hidrogênio e de amônia a partir de contaminantes removidos dos fluxos de hidrocarbonetos, são inerentes a todo processo de refino de petróleo.

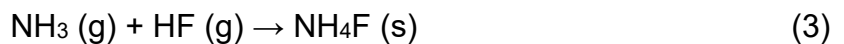
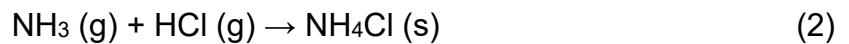
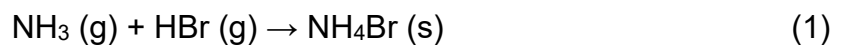
O tipo de sal formado na seção de alta pressão das unidades de hidrotreatamento de diesel e gasolina está associado aos contaminantes presentes na carga dessas unidades de processamento.

Conforme (ALVISI; LINS, 2008), as cargas apresentam compostos de enxofre e nitrogênio que reagem com hidrogênio, formando sulfeto de hidrogênio (H₂S) e amônia (NH₃), respectivamente. Aditivos utilizados em correntes de petróleo como neutralizadores podem adicionar traços de compostos nitrogenados (HIRATA, 2009). Ambos os contaminantes gasosos podem se combinar formando o sal bissulfeto de amônio NH₄HS.

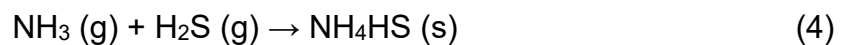
Conforme (LIN; LAGAD, 2017), algumas cargas podem ainda conter compostos à base de halogênios (bromo, cloro e flúor), que na presença de NH₃ podem formar os respectivos halogenetos de amônio NH₄Br, NH₄Cl e NH₄F.

Alguns aspectos envolvidos no mecanismo de formação de sais de amônio na seção de alta pressão de unidades de hidrotreatamento, são (LIN; LAGAD, 2017):

Estes sais são formados pela combinação da amônia formada nas reações de hidrodesnitrogenação na seção de reação com os íons brometo, cloreto e fluoreto presentes nas cargas da unidade, segundo as equações 1, 2 e 3:



Este sal (bissulfeto de amônio) é formado pela combinação do NH₃ e H₂S gerados nas reações de hidrodesnitrogenação e hidrodessulfurização como apresentado na equação 4.



A figura 8 mostra o diagrama esquemático dos mecanismos envolvidos na formação de sais de cloreto de amônio e de bissulfeto de amônio (os mais comuns em refinarias de petróleo). Também vale para HBr e HF. Observa-se o equilíbrio termodinâmico do sistema vapor-água-sal, responsável pela deposição de sais de cloreto de amônio e bissulfeto de amônio.

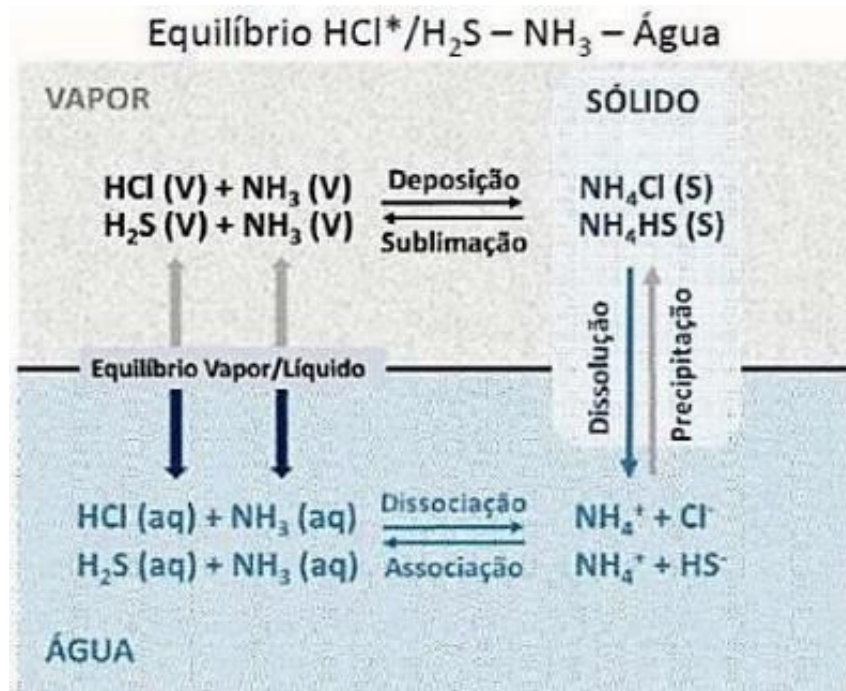


Figura 8 – Diagramas dos mecanismos de formação de sais de amônio.
 Fonte: PETROBRAS, 2018.

Segundo (ALVISI, 2007), em relação à concentração de contaminantes, esta é função do teor de contaminantes na carga e da severidade do processo de hidrotreatamento (quanto maior a severidade, maior a concentração de H₂S e NH₃). A pressão parcial dos contaminantes na fase vapor é dada pela equação 5, o que influencia na temperatura de formação do sal formado (ALVISI, 2007).

$$P_{\text{ParcialContaminante}} = P_{\text{Total}} \times \text{fração molar Vapor contaminante} \quad (5)$$

O (API RP-932B, 2004) apresenta as equações (6 a 9) para estimativa da temperatura de precipitação destes sais.

$$T_{\text{NH}_4\text{Br}}(^{\circ}\text{F}) = \frac{-40835}{\ln(Kp_{\text{NH}_4\text{Br}}) - 38,9} - 460 \quad (6)$$

$$T_{\text{NH}_4\text{Cl}}(^{\circ}\text{F}) = \frac{-38150}{\ln(Kp_{\text{NH}_4\text{Cl}}) - 39,7} - 460 \quad (7)$$

$$T_{\text{NH}_4\text{F}}(^{\circ}\text{F}) = \frac{-31352}{\ln(Kp_{\text{NH}_4\text{F}}) - 40,8} - 460 \quad (8)$$

$$T_{\text{NH}_4\text{HS}}(^{\circ}\text{F}) = \frac{-19589}{\ln(Kp_{\text{NH}_4\text{HS}}) - 41,6} - 460 \quad (9)$$

Segundo (LIU X. *et al*, 2020), uma falha ocorrida em um trocador de calor do sistema de resfriamento a ar da unidade de hidrotreatamento de uma refinaria de petróleo, operando a uma temperatura de 130°C e submetido a pressão atmosférica. Observou-se que o processo corrosivo foi induzido por depósitos de sais de bissulfeto de amônio.

Se o sistema de lavagem for deficiente, ocorrerá uma deposição de grande quantidade deste sal nas paredes dos tubos do trocador, assim ocasionando incrustações.

Para (AKPANYUNG *et al*, 2019), a corrosão por sais de bissulfeto de amônio é uma forma de corrosão localizada e destrutiva, sendo um problema em unidades de refino de petróleo. Os efeitos destrutivos dos depósitos de sal de bissulfeto de amônio apenas são observáveis em temperaturas acima do ponto de condensação da água.

A seleção adequada dos materiais metálicos empregados nos equipamentos destas unidades operacionais é de fundamental importância, devido a produção durante o processo de refinamento do petróleo dos sais de bissulfeto de amônio, que podem levar a extensas incrustações nos tubos de trocadores de calor, causando assim quedas de pressão operacional e perda de rendimento em equipamentos de troca térmica (AKPANYUNG *et al*, 2019).

Os principais compostos corrosivos encontrados no sistema de refino de petróleo bruto são HCl, H₂S, cloretos inorgânicos e orgânicos tais como cloreto de amônio, cloreto de amina e compostos de enxofre. Portanto, diversas formas de corrosão são observadas com base nas diferentes fontes geradoras de petróleo (reservatório de origem) (ZHU *et al*, 2016).

Embora o uso da água de lavagem possa ser capaz de reduzir os problemas de incrustação e deposição de sais de bissulfeto de amônio causador da corrosão, percebe-se que o uso inadequado desta água de lavagem, uso com vazão insuficiente, inadequados pontos de injeção, tipo de injeção (contínua ou intermitente) poderá não resolver o problema da deposição dos sais de bissulfeto de amônio e conseqüentemente a incrustação nos equipamentos (ZHU *et al*, 2016).

Segundo (BECK *et al*, 2019), hidrogênio, sulfeto e amônio são os principais componentes presentes na água ácida. Em unidades apropriadas, a água ácida é processada para a remoção do H₂S e NH₃.

A combinação de H_2S e NH_3 em águas ácidas produzirá bissulfeto de amônio NH_4HS que é tipicamente associado a problemas de corrosão.

Em concentrações altas de NH_4HS , cerca de 10% em massa, associado a velocidades altas de escoamento, acaba por promover altas taxas de corrosão em equipamentos e tubulações (BECK *et al*, 2019).

Normalmente, os sais de NH_4HS são formados a uma determinada temperatura para uma dada concentração de NH_3 e H_2S . O processo corrosivo aumenta com o aumento da concentração de NH_4HS e o aumento da velocidade do escoamento do fluxo.

No entanto, a concentração de 8% de NH_4HS foi amplamente aceita pela indústria de refino como um limite superior, e para o controle da velocidade da corrente foi adotado o valor de menos de 6,0 m/s para atingir o controle de corrosão do aço carbono como aceitável conforme relatado pela norma norte-americana API RP 571 (BECK *et al*, 2019).

Para (ZHU *et al*, 2016), as falhas por corrosão são rotineiramente observadas em unidades de hidrotreamento de refinarias de petróleo, especialmente com o aumento do processamento de petróleo com maior valor de acidez, ou maior grau API, com teores mais ácidos, incluindo uma grande quantidade de nitrogênio, cloreto e enxofre.

Deste modo, o risco da ocorrência de falhas em operação de equipamentos, principalmente os tubos de trocador de calor aumentam consideravelmente, quando processado tal petróleo.

O fluxo efluente dos reatores de hidrotreamento possui algumas espécies químicas como NH_3 , HCl e H_2S , que conforme os teores de nitrogênio, cloreto e enxofre no petróleo bruto, tendem a aumentar os teores dos compostos, NH_3 , HCl e H_2S , o que conseqüentemente, formando-se mais sais de bissulfeto de amônio na corrente de processo (ZHU *et al*, 2016).

Segundo (GROVSMAN, 2017), o sulfeto de hidrogênio e amônia são formados pela decomposição do enxofre orgânico na própria matéria-prima a ser processada. Estes dois produtos elementos se combinam para formar sais de bissulfeto de amônio que podem solidificar e precipitar à medida que o efluente do reator é resfriado.

Para (TRESSE, 2019), problemas causados por sais de bissulfeto de amônio são frequentemente diagnosticados incorretamente em uma refinaria de petróleo. Eles impactam não apenas as unidades de hidrotreatamento, mas também outras unidades (DAMIN, 1978).

Às vezes, os métodos empregados para controlar os teores de sais simplesmente movem o problema para outros sistemas na refinaria. Os problemas corrosivos com os sais de bissulfeto de amônio podem ser identificados a partir de seus efeitos típicos nas unidades de hidrotreatamento (DAMIN, 1978).

Conforme (TRESSE, 2019), durante uma inspeção visual em equipamentos com ataque por sais de bissulfeto de amônio, geralmente, observa-se a presença de produtos granulados, de depósito fino, impregnante e de coloração esbranquiçada, característica dos sais de amônio em trocadores quando abertos para manutenção.

Os sais simplesmente se depositarão nos tubos do trocador de acordo com a sua solubilidade, causando inicialmente incrustação nos tubos e posterior corrosão sob depósito. De qualquer forma, haverá perda na transferência de calor do equipamento e, eventualmente, queda de pressão no sistema (TRESSE, 2019).

Segundo (LORDO, 2007), os fatores que afetam a corrosividade em unidades de hidrotreatamento em refinarias de petróleo são os níveis elevados de H_2S e NH_3 , causando a corrosão pela deposição de sais ácidos de bissulfeto de amônio.

Os processos corrosivos geralmente se iniciam pelo fluxo efluente dos trocadores de calor, pois trata-se de ponto de condensação da água, mas a corrosão pode continuar a jusante destes trocadores afetando outros equipamentos como vasos de pressão, bombas e tubulações (MAZEEDI, 2018).

A tabela 2 mostra a forma de corrosão pelos sais de amônio em unidades de hidrotreatamento de petróleo.

Tabela 2
Formas corrosivas dos sais de amônio em unidades de hidrotratamento.

Substâncias	Formas	Características corrosivas
NH ₄ Cl – Cloreto de amônio	Deposição de sais e Sais dissolvidos	A incrustação do sal potencializa o ataque por HCl. Os cloretos aceleram o ataque pelo cloreto de amônio.
NH ₄ HS – Bissulfeto de amônio	Deposição de sais e Sais dissolvidos	Concentrações acima de 2% (em massa) é frequentemente corrosiva. Concentrações acima de 8% (em massa) devem ser evitadas.

Fonte: Lordo, S. A., 2007, p. 21.

Conforme (LORDO, 2007), nos projetos dos equipamentos para unidades de hidrotratamento devem ser evitadas as zonas mortas, ou zonas com recirculação de fluidos, evitando os locais de estagnação de fluidos, devido a concentração de sais corrosivo em pequena área do material, elevando-se as taxas de corrosão.

A velocidade da corrente para a limitação da corrosão a ser adotada é menor que 6,0 m/s para o aço carbono e inferior a 10 m/s para aços liga. Também deve ser projetado um sistema com água de lavagem com adequada capacidade de remoção dos sais corrosivos, evitando-se a incrustação e deposição (LORDO, 2007).

Para (ALVISI; LINS, 2008), as refinarias de petróleo produzem compostos inorgânicos que podem se precipitar como sal ácido. O sal ácido de bissulfeto de amônio é higroscópico e nesta condição muito agressivo ao aço carbono, aço liga e aço inoxidável, que são materiais de construção típicos da unidade de hidrotratamento, promove a obstrução dos tubos, bem como a corrosão.

À medida que o efluente do reator de hidrotratamento é resfriado por meio dos trocadores de calor subsequentes, o sulfeto de hidrogênio na fase gasosa e a amônia se combinam para formar sais de bissulfeto de amônio (API RP 571, 2011).

O processo de deposição deste sal de bissulfeto de amônio nos equipamentos leva a ocorrência de uma forma extremamente agressiva de corrosão relatada na indústria petrolífera (API RP 571, 2011).

5.2. Desenvolvimento Experimental

Segundo informações extraídas do manual de operação da unidade a função básica desta unidade é o tratamento das correntes de águas ácidas provenientes das unidades de hidrotreatamento de diesel II.

Reduzindo a concentração de contaminante sulfeto de hidrogênio (H_2S) e amônio (NH_3) para níveis suficientemente baixos que permitam a reutilização das águas recuperadas nas unidades de processamento ou que sejam descartadas sem perigo para o meio ambiente.

O sulfeto de hidrogênio removido da água ácida será enviado como um gás rico em H_2S para a unidade de recuperação de enxofre. A amônia removida da água ácida será enviada para um incinerador, como um gás rico em NH_3 (QADRI, 2019).

No caso de parada da unidade de recuperação de enxofre ou indisponibilidade do incinerador, estes gases serão encaminhados para queima na tocha química da refinaria ou sistema de tocha.

Segundo informações extraídas do manual de operação da unidade de tratamento de águas ácidas da refinaria Gabriel Passos, inicialmente a água ácida é recolhida da unidade de hidrotreatamento de diesel II sendo armazenada em um tanque.

Posteriormente a água ácida é aquecida em um trocador de calor tipo casco e tubos sendo enviada para a torre retificadora de H_2S para a liberação do gás rico em sulfeto de hidrogênio pelo topo desta torre.

O H_2S então é enviado para a unidade de recuperação de enxofre para posterior tratamento. Esta fase é chamada de retificação de H_2S . O principal equipamento é a torre de retificação ou torre *stripper* de H_2S .

A água retificada em H_2S é retirada pelo fundo da torre retificadora de H_2S sendo enviada à torre retificadora de NH_3 , onde o pH da corrente é reajustado com soda cáustica para deslocar o equilíbrio no sentido da formação do gás de amônia (PETROBRAS, 2020).

Nesta segunda torre retificadora por meio do aquecimento em trocadores de calor e pela diminuição de pressão interna, o gás rico em amônia é separado da fase aquosa sendo enviado para o topo da torre retificadora de amônia. Esta fase é chamada de retificação de NH_3 .

Segundo informações extraídas do manual de operação da unidade U-613 de tratamento de águas ácidas da refinaria Gabriel Passos (PETROBRAS, 2020), a corrente de água ácida é aquecida antes de ser enviada à torre retificadora de H_2S .

Esta torre opera com um valor de pressão que possibilita a retificação do H_2S em detrimento de NH_3 (7,9 kgf/cm²).

Esta torre é provida de 16 bandejas. As bandejas de 1 a 7 são em aço inox duplex SS32750, enquanto as bandejas 8 a 16 são de aço carbono.

O produto de topo da torre é rico em H_2S , sendo resfriado no trocador de calor do sistema de topo, gerando uma corrente que é enviada para um vaso de pressão.

A temperatura deste vaso será controlada em 90 °C e nunca deverá ser inferior a 80 °C para não permitir a precipitação de sais de bissulfeto de amônio.

A corrente de fundo da torre é enviada para o trocador por diferencial de pressão onde é aquecido, retornando parcialmente vaporizado para a torre.

O fluido de aquecimento é o vapor de média pressão que, após a troca de calor no trocador, vai para o sistema de condensado de média pressão da refinaria.

O controle de pressão na torre retificadora de H_2S é essencial para o compromisso entre remover o máximo de H_2S contido na carga e o mínimo de NH_3 possível, possibilitando o envio do gás de topo da torre retificadora para a unidade de recuperação de enxofre.

Segundo informações extraídas do manual de operação da unidade U-613 de tratamento de águas ácidas da refinaria Gabriel Passos (PETROBRAS, 2020), a torre retificadora de NH_3 possui 05 leitos de recheios, em anéis tipo "*pall-ring*" em aço inoxidável 304, operando numa pressão de (1,5 kgf/cm²) para assegurar a máxima remoção de NH_3 e ao mesmo tempo evitar perdas significativas de água. As temperaturas operacionais da torre são: 119°C no topo da torre e 127°C no fundo.

A corrente no topo da torre é rica em NH_3 , sendo resfriado no primeiro condensador da retificadora de amônia, trocando calor com a carga da unidade e posteriormente é resfriado no segundo condensador com água de refrigeração industrial.

A água retificada, retirada do fundo da torre retificadora de amônia, praticamente isenta de contaminantes.

A torre retificadora de H_2S , possui 16,53 metros de comprimento, por diâmetro interno aproximado de 1,07 metros. O casco da torre é fabricado em aço carbono na especificação ASTM A-516 grau 70N na espessura nominal de 12,5mm acrescido de 3,0mm de revestimento tipo "clad" na especificação ASTM A-265.

Possui 16 bandejas, na especificação ASTM A-240 tipo 304, um aço inoxidável austenítico. Trabalha com a pressão de operação em cerca de 7,9 Kgf/cm^2 e temperatura normal de operação de 171 °C e volume de 15,24 m^3 .

A torre retificadora de NH_3 , possui 43,96 metros de comprimento, por diâmetro interno aproximado de 1,20 metros.

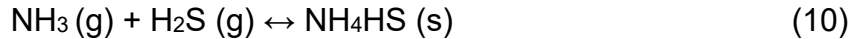
O casco da torre é fabricado em aço carbono na especificação ASTM A-516 grau 70N na espessura nominal de 12,5 mm.

Possui leitos com recheios na especificação ASTM A-516 grau 70N. Trabalha com a pressão de operação em cerca de 1,5 Kgf/cm^2 e temperatura normal de operação de 127 °C e volume de 43,86 m^3 .

5.3. Resultados e Discussão

As precipitações de sais de bissulfeto de amônio envolvem fluxos gasosos contendo H_2S e NH_3 e pode precipitar na forma de sais ácidos. Com a diminuição da temperatura da corrente da unidade de hidrotreamento, a quantidade de amônio e sulfeto de hidrogênio necessária para a precipitação diminui (SHARGAY, 1999).

A reação de formação do NH_4HS ocorre entre a amônia e sulfeto de hidrogênio é dada pela equação 10 (ALVISI; LINS, 2008).



O bissulfeto de amônio tende a se precipitar em pontos de temperaturas mais baixas, assim, é mais provável que o bissulfeto de amônio se precipite em áreas de temperaturas mais baixas do que o ponto de orvalho do vapor (API RP 932B, 2004), sendo um sal muito higroscópico; portanto, a presença de água livre não é um requisito para que a corrosão ocorra. Assim, para remover ou solubilizar o sal precipitado é necessário evitar a precipitação.

Conforme (BARANWAL; RAJARAMAN, 2019), nas indústrias de refino de petróleo, a corrosão por sais de bissulfeto de amônio é uma das principais causas de falhas de equipamentos e tubulações. Apesar do conhecimento adquirido até o momento através de seu estudo, percebe-se que as ocorrências de falhas em equipamentos, por corrosão, ainda causam diversos tipos de danos operacionais e econômicos em diversas plantas de processamento de petróleo.

O aço carbono é menos resistente a este tipo de corrosão podendo estar suscetível a altas taxas de corrosão, quando empregado nestas soluções (STEPNOWSKI, 2002).

Na corrente de processo, o bissulfeto de amônio NH_4HS é geralmente um pó cristalino branco que contém uma alta concentração de H_2S e é bem conhecido por causar problemas de corrosão em torres retificadores e em trocadores de calor em unidades de águas ácidas e em resfriadores dos efluentes do reator em unidades de hidrotreamento de petróleo (NACE 06576; 06577, 2006).

Em reatores de hidrotreamento, o enxofre orgânico e os compostos de nitrogênio são convertidos em sulfeto de hidrogênio e amônia. Quando o efluente é resfriado, os gases se combinam para formar o sal de bissulfeto de amônio.

Este tipo de corrosão tem sido a causa de vários e grandes acidentes e são motivos para paradas não programadas dispendiosas (NACE 06576; 06577, 2006).

A NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) criou um grupo técnico de trabalho para a investigação da corrosão em sistemas de efluentes da seção de reação associadas as unidades de hidrotreamento em refinarias de petróleo, em equipamentos construídos em aço carbono.

Tal estudo limitou a velocidade do escoamento nos tubos do resfriador a cerca de 6,0 m/s) e as concentrações de NH_4HS a limites inferiores a 2%. Nesta situação a corrosão do aço carbono é considerada leve ou insignificante (NACE 06576; 06577, 2006).

A publicação da (NACE 07576, 2007), afirma que embora essas regras práticas empíricas tenham servido bem à indústria de refino por muitos anos, era evidente que não havia dados de corrosão suficientes para compreender totalmente e prever a corrosividade pelo bissulfeto de amônio.

Neste sentido, as publicações (NACE 06576, 2006) e (NACE 06577, 2006), indicaram que a corrosão por sais de bissulfeto de amônio é comum em unidades de água ácida das refinarias de petróleo.

Em relação ao trocador de calor condensador de topo da torre retificadora de NH_3 , o casco possui 5,69 metros de comprimento por um diâmetro interno de 500 mm, espessura de 12,5mm na metalurgia ASTM A516 grau 60, o feixe tubular possui comprimento de 4,88 metros, possui 204 tubos com diâmetro de 19,05 mm, e espessura de parede de 1,25 mm na metalurgia ASTM A789 UNS S32750, um aço inoxidável duplex.

A figura 9 mostra a presença de sais de bissulfeto de amônio impregnados na superfície do espelho do trocador de calor.



Figura 9 – Sais de bissulfeto de amônio no espelho do trocador de calor.
Fonte: PETROBRAS, 2019.

A figura 10 mostra a corrosão do casco pelo lado interno do trocador de calor.



Figura 10 – Corrosão na superfície interna do casco do trocador de calor.
Fonte: PETROBRAS, 2019.

Foram plugueados ou tamponamento de 157 tubos. O plugueamento é o processo da inserção de plugues metálicos nas extremidades dos tubos.

Foi realizada a retubulação completa do feixe de tubos deste trocador, devido a vida remanescente ser inferior a uma campanha operacional.

A figura 11 mostra o processo corrosivo do feixe tubular do trocador de calor.



Figura 11– Processo corrosivo no feixe tubular do trocador de calor.
Fonte: PETROBRAS, 2019.

A figura 12 mostra o severo processo corrosivo por sais de bissulfeto de amônio no feixe.



Figura 12 – Processo corrosivo no feixe tubular do trocador de calor.
Fonte: PETROBRAS, 2019.

A figura 13 mostra o plugueamento ocorrido nos tubos do trocador de calor.



Figura 13 – Plugueamento ocorrido nos tubos do trocador de calor.
Fonte: PETROBRAS, 2019.

5.4. Conclusões do Capítulo

Segundo Manual de Monitoração da Corrosão do Refino da (PETROBRAS, 2019), visando minorar a corrosão em unidades de água ácida utiliza-se água de lavagem, a partir do ponto passível de condensação de água, em quantidade suficiente para fazer uma lavagem efetiva.

A injeção de água em quantidades insuficientes pode agravar o processo corrosivo, para isso deve ser medido o teor de sal na água ácida drenada nos equipamentos. Um outro ponto importante é a qualidade da água que deve ser bem controlada, para que seu efeito benéfico não se inverta.

A injeção de água de lavagem é uma solução de processo para minimizar/retardar os fenômenos corrosivos envolvidos via solução aquosa de NH_4HS , NH_4Br , NH_4Cl e NH_4F e por erosão devido à presença de cristais salinos não dissolvidos (TAKASHINA, 2013).

A injeção deve ser empregada em região anterior à precipitação dos sais (região a montante), a saber (OLIVEIRA, L. V, 2018): NH_4HS (s) – temperatura típica de injeção acima de 140 °C. Em relação a origem da água de lavagem, as fontes mais comuns de água de lavagem no refino e suas principais características são descritas a seguir (OU, G., 2011):

- Água desmineralizada (água de caldeira sem o pacote de aditivos químicos): Em geral utilizada apenas na primeira lavagem, pois o custo de utilizar esta água como injeção contínua é muito elevado;
- Condensado do sistema de vapor: Em geral utilizada apenas para na primeira lavagem, pois não existe volume suficiente para comportar injeção contínua nos sistemas de lavagem;
- Água retificada: oriunda da unidade de tratamento de águas das refinarias e sem injeção de solução de soda para ajuste de pH (solução mais empregada).

Conforme (JAMBO, 2005), o teor máximo de NH_4HS na solução aquosa, para unidades com baixo teor de contaminantes, considerar 2% em massa. Para o caso de

unidades com alto teor de contaminantes, 4% em massa. A vazão de água de lavagem deve ser ajustada em função das condições reais de operação.

Vazões abaixo da recomendada podem acelerar os processos corrosivos, enquanto o contrário pode levar à dificuldade de separação entre as fases água e óleo (JAMBO, 2005).

A solução de processo através da injeção de água de lavagem em vazão suficiente para diluir significativamente a solução de NH_4HS impacta fortemente os balanços térmicos e hidráulicos da unidade, pois a vazão requerida pode ser muita alta, dependendo do teor de contaminantes na carga da unidade.

A velocidade máxima recomenda pelo (API RP 571, 2011), para o aço carbono a velocidade máxima é de 6,0 m/s, para o aço inoxidável 9,0 m/s. A velocidade mínima para evitar depósitos de sais de bissulfeto de amônio, é de 3 m/s.

Em relação ao número de pontos de injeção de água de lavagem, destacam-se dois tipos (PETROBRAS, 2018):

- Ponto único de injeção: A vazão de água deve ser injetada integralmente num único ponto. Não se deve fazer a divisão de fluxo entre os dois pontos. A injeção deve atender uma distância mínima que garanta a homogeneização da mistura.

- Múltiplos pontos de injeção: No caso de resfriadores a ar (*Air Coolers*), além do ponto de injeção único principal e alternativo, podem-se prever múltiplos pontos de injeção, divididos pelas diferentes seções do equipamento (PETROBRAS, 2018).

Dependendo do projeto de cada unidade operacional, os múltiplos pontos de injeção podem ser utilizados em operação normal ou como alternativa para caso de obstruções em regiões específicas, identificados através da diferença de temperatura entre as diferentes seções do equipamento (SAVELSKI, 2009).

As ações mitigadoras em relação ao processo de corrosão por sais de bissulfeto de amônio envolvem, a monitoração dos teores de contaminantes como o H_2S e NH_3 em pontos a montante e a jusante nos equipamentos analisados. Tratamento da água de lavagem utilizada na injeção para diluição dos sais de bissulfeto de amônio. Aumento da vazão da água de lavagem utilizada para diluição dos sais de bissulfeto de amônio. Promoção de melhorias no processo de dessalgação do petróleo bruto.

6. DEGRADAÇÃO DO CONCRETO REFRAATÁRIO

6.1. Introdução

Este capítulo aborda os dados operacionais de temperatura e pressão obtidos durante seis anos de produção ininterrupta do conjunto conversor da unidade de craqueamento catalítico fluidizado de uma refinaria de petróleo brasileira, em particular a seção de riser do vaso separador, até à parada de manutenção geral da unidade, ocorrida em 2020.

O craqueamento catalítico é responsável pela quebra das frações de alta massa molecular do petróleo, produzindo frações leves mais profícuas. O conversor é revestido internamente com refratário do tipo aluminossilicato, resistindo às altas temperaturas necessárias no processo de craqueamento, bem como as altas velocidades de deslocamento da mistura formada pelo catalisador, vapor de água e hidrocarbonetos, potenciais fontes de erosão dos concretos refratários.

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura dos refratários degradados indicaram a presença do elemento carbono nos sítios intersticiais da matriz da massa refratária, com a ocorrência de fissuras internas e superficiais. O refratário degradado apresentou uma redução da massa específica em (17 %), da dimensão linear (0,21 %) e da resistência à abrasão de 20,0 a 4,1 cm³.

A impregnação do concreto refratário por coque promoveu um aumento do valor da resistência à compressão de 10,0 para 12,25 MPa, ou seja, um aumento de 18% nesta propriedade.

A crescente necessidade de combustíveis e produtos petroquímicos com elevado grau de pureza e custos competitivos fazem da unidade de craqueamento catalítico de leito fluidizado uma das unidades mais importantes numa refinaria de petróleo (SPEIGHT, 2020).

Isto porque promove a conversão de cargas pesadas de menor interesse comercial, portanto menor rentabilidade, tais como diesel pesado e resíduos atmosféricos, em produtos de grande interesse, tais como gás de petróleo liquefeito, gasolina e propileno (SADEGBEIGI, 2020).

O principal equipamento deste tipo de unidade é denominado conjunto conversor, sendo o local onde se realizam as reações de quebra das cadeias de hidrocarbonetos do petróleo.

A unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) possui equipamentos que estão geralmente sujeitos às condições de operação severas, tais como temperaturas elevadas e contato com altas velocidades de escoamento.

O equipamento da unidade de craqueamento é construído utilizando materiais típicos da indústria de refinação de petróleo, tais como aços de carbono, este equipamento é revestido internamente com camadas de concreto com propriedades refratárias.

Os refratários são considerados uma mistura de um ou mais agregados refratários, de granulometria adequada, com um ligante hidráulico ou químico (SADEGBEIGI, 2020). Na unidade de craqueamento, a aplicação de refratário tem uma característica fundamental, e deve resistir a uma mistura envolvendo hidrocarbonetos, vapor de água e catalisador, que é uma mistura de zeólita, ligante, matriz e enchimento (LIU, *et al*, 2020; MAMUDU, *et al*, 2020).

O conjunto conversor de uma unidade de craqueamento catalítico depende diretamente das condições de integridade física do concreto refratário que o reveste.

A impregnação por coque nas camadas do concreto refratário que revestem principalmente a região de riser foi identificada como uma das fontes de danos que mais prejudicam o processo, causando ocasionalmente paradas e perdas de produção e conseqüentemente um impacto financeiro e perda de rendimento no processo de quebra das moléculas do petróleo (QUEIROGA, *et al*, 2013).

São normalmente necessárias intervenções como a colocação de arrefecimento localizado externamente ao costado do conversor, desta forma, induzindo-se forçadamente a troca de calor local nos pontos quentes localizados pela mudança da cor termocrômica, ou tinta indicadora de alta temperatura.

Os autores identificaram dois tipos de coque, o solúvel nos poros intersticiais do catalisador e o insolúvel-estruturado na matriz do catalisador (RODRIGUES, *et al*, 2020).

Por este motivo, é relevante a importância da análise dos dados operacionais nesta unidade de processamento e a sua comparação com as condições estruturais dos concretos refratários utilizados nos revestimentos internos do equipamento.

O objetivo do capítulo é fornecer curvas de temperatura e pressão das condições de operacionais da unidade de cruzamento catalítico durante seis anos de funcionamento ininterrupto e correlacionar com a degradação do equipamento utilizando uma inspeção termográfica e visual após a parada do equipamento para manutenção, com o suporte dos ensaios de caracterização do refratário degradado.

6.2. Desenvolvimento Experimental

A unidade de craqueamento catalítico (figura 1) com o conjunto conversor (figura 2), em particular o recipiente separador, entrou em funcionamento em 1983.

O vaso separador foi fabricado em aço carbono na especificação ASTM A-516 grau 70, e tem uma pressão de projeto de 3,5 Kgf/cm², uma pressão de funcionamento de 3,00 kgf/cm², uma temperatura de funcionamento de 565 °C, e uma espessura nominal de 12,7 mm.

A figura 14 mostra uma visão parcial de uma unidade de craqueamento catalítico fluidizado numa refinaria de petróleo.



Figura 14 – Unidade de craqueamento catalítico fluidizado.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A figura 15 mostra o desenho esquemático do conjunto conversor de uma unidade de craqueamento catalítico fluidizado numa refinaria de petróleo, com ênfase na seção de riser.

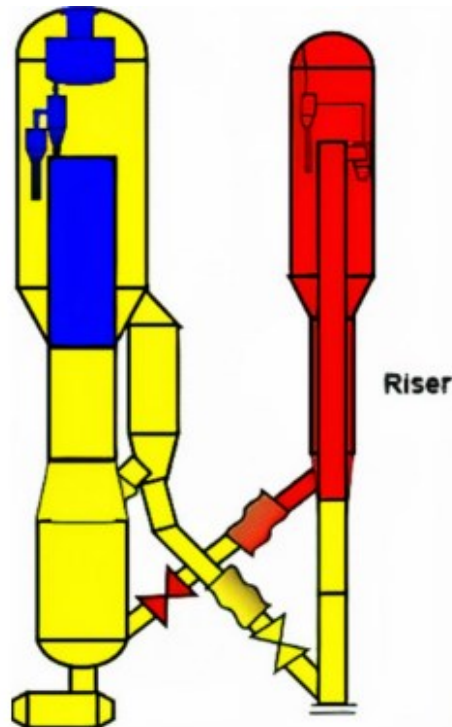


Figura 15 – Desenho do conversor da unidade de craqueamento catalítico.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

O riser é um tubo vertical com dimensões típicas de 0,6 m a 1,8 m de diâmetro e altura variando entre 22 m e 50 m, coberto por refratário com elevada resistência à erosão, atuando numa gama de temperaturas entre 650 °C e 800 °C, no qual a mistura de óleo, catalisador e vapor de água é injetada e convertida em hidrocarbonetos leves (SPEIGHT, 2020).

A região interna do riser é coberta por um denso refratário comercial fundível enquadrado no tipo de anti erosão classe C, de acordo com a Norma Petrobras de refratários.

A tabela 3 apresenta os parâmetros químicos do concreto refratário aplicado ao revestimento interno do riser do conjunto conversor fornecido pelo fabricante.

Tabela 3
Composição química do concreto refratário.

Composição	Teores (% em peso)
Al ₂ O ₃ - Mínimo	40,0 ± 0,5
SiO ₂ - Máximo	50,0 ± 0,5
CaO - Máximo	12,0 ± 0,5
Fe ₂ O ₃ - Máximo	1,5 ± 0,5

Fonte: PETROBRAS, 2020.

Os valores apresentados na tabela 1 estão dentro dos parâmetros normais de composição química para as massas refratárias que são empregadas nos equipamentos da unidade de craqueamento catalítico, que é o refratário do tipo aluminossilicato (90,0 % em peso).

A sua composição é equilibrada para apresentar excelente resistência a altas temperaturas, bem como resistência a altas velocidades de deslocamento da mistura formada pelo catalisador do tipo zeólita, vapor de água e hidrocarbonetos (BRADY, 2017).

A tabela 4 apresenta os parâmetros físicos do refratário aplicado no revestimento do costado interno riser do conjunto conversor fornecido pelo fabricante.

Tabela 4
Parâmetros físicos do concreto refratário.

Composição	Teores (% em peso)
Temperatura – Máximo (°C)	1.200,0 ± 1,0
Massa Específica (g/cm ³)	2,60 ± 1,0
Resistência à Compressão (mPa)	10,0 ± 0,5
Condutividade Térmica (W/m. K)	1,29 ± 0,2
Perda por Abrasão – Máximo (cm ³)	20,0 ± 0,5

Fonte: PETROBRAS, 2020.

A figura 16 mostra a localização das amostras do concreto refratário retiradas do equipamento durante a parada geral de manutenção da unidade de craqueamento catalítico, como mostra a seta vermelha.



Figura 16 – Amostras do concreto refratário retiradas do riser do conjunto conversor.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

O processo de remoção de amostras envolveu inicialmente a seleção de áreas indicativas de temperatura elevada ao realizar o teste de termografia digital.

Uma câmara termográfica marca Flir, modelo GF-309, distância do objeto 2 m, emissividade de 0,85, gama de temperaturas -40 °C a 1.500 °C, precisão ± 1 °C para gama de temperaturas de 0 °C a 100 °C ou ± 2% da leitura para gama de temperaturas acima de 100 °C e resolução de 320 x 240 foi utilizada.

Com a utilização de um martelo hidráulico manual, marca Makita, modelo GSH27VC, 110V, potência de 2 KW com ponta de encaixe em aço, foram removidos extensos blocos de material refratário da parede interna do revestimento do equipamento.

As áreas centrais destes extensos blocos foram selecionadas para um corte meticuloso, evitando assim a interferência mecânica do processo de remoção, o que poderia afetar os resultados dos ensaios de laboratório.

A massa específica foi avaliada de acordo com a norma ASTM C 134 utilizando a escala digital Mitutoyo, modelo SF400, capacidade de medição de 10.000 g, e um calibrador digital digimétrico, escala até 150 mm, modelo 100-001A.

A amostra foi lavada e seca num forno a 105 ± 5 °C durante 24 horas ou mesmo constância de massa. A amostra foi imersa em água à temperatura ambiente durante pelo menos 24 horas, a amostra foi seca superficialmente com um pano molhado e a massa da amostra foi medida.

A amostra foi colocada num recipiente para a determinação da massa da superfície seca submersa; a amostra foi seca numa estufa a 105 ± 5 °C durante 24 horas ou mesmo a constância da massa e a massa da amostra foi medida.

A determinação da resistência à compressão à temperatura ambiente foi realizada de acordo com a norma ASTM C133, utilizando a máquina de ensaio digital de compressão manual, fabricante Solotest, capacidade 20.000 Kgf, valor de divisão de 10,0 Kgf.

A determinação da variação linear dimensional permanente foi realizada de acordo com a norma ASTM C 113, utilizando o termômetro digital de infravermelho Kiltherm, modelo KM-300, capacidade de medição: -50 °C a 420 °C, resolução 0,1 °C, e um forno digital Jung, modelo 39225, gama nominal: 0 °C a 250 °C, resolução: 0,1 °C. Foram feitas três medições do comprimento da amostra com uma precisão de 0,1 mm.

A variação dimensional linear da amostra após a queima é feita comparando-a com as dimensões da amostra seca. A determinação da resistência à abrasão à temperatura ambiente foi efetuada de acordo com a norma ASTM C704/704M.

O concreto refratário foi analisado utilizando o EVO - MA10 - detector Bruker XFLASH 6I10 microscópio electrónico acoplado com espectrômetro dispersivo de energia de raios X.

6.3. Resultados e Discussão

A figura 17 mostra a distribuição da temperatura no riser do conjunto conversor da unidade de craqueamento catalítico durante o período operacional de seis anos, o eixo temporal foi dividido em faixas trimestrais.

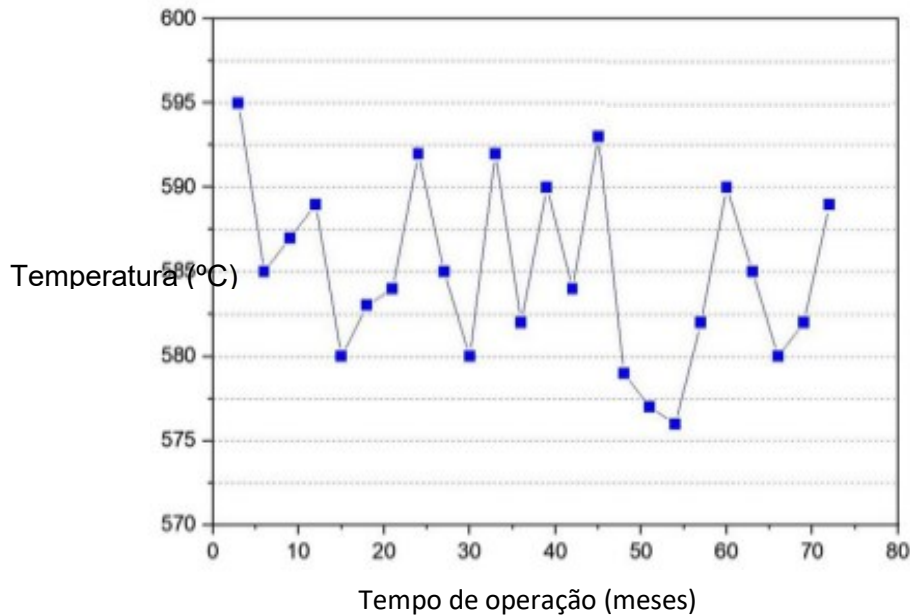


Figura 17 – Distribuição da temperatura do conjunto conversor.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A temperatura máxima de funcionamento da massa refratária é da ordem de 1.200 °C (tabela 2), contudo a temperatura média de funcionamento do equipamento apresentou valores da ordem de 585 °C e a temperatura máxima observada foi de 594 °C, portanto inferior ao limite do fabricante.

Desta forma, nota-se que o refratário não foi submetido a temperaturas acima da recomendação do projetista da unidade.

A faixa de oscilação de temperatura de funcionamento do riser permaneceu entre aproximadamente 577 °C a 594 °C, além disso apresentou uma variabilidade em torno da temperatura de 585 °C.

O que é adequado para as reações de craqueamento de moléculas de alta massa de hidrocarbonetos petrolíferos; a literatura indicou que a temperatura recomendada para esta reação de craqueamento é de 565 °C (ANDRÉS, *et al*, 2020).

A variação observada na temperatura de funcionamento do equipamento é uma função direta da injeção de vapor de água para a reação, e uma maior injeção de vapor tenderá a reduzir a temperatura de funcionamento, o contrário também é observado.

Como já mencionado, a análise do comportamento temporal da temperatura no conjunto conversor não apresenta valores próximos ou superiores a 1.200 °C, uma condição necessária para a degradação do refratário, sendo que a temperatura mais elevada observada na série temporal foi em torno de 594 °C.

Pode-se ver que a temperatura de operação do conjunto de conversor, especialmente na seção do riser de uma unidade de craqueamento catalítico, é variável ao longo do período.

Foi observado que ao longo de seis anos de operação do equipamento, uma variação de cerca de 30 °C na faixa de temperaturas, através deste resultado é possível inferir que o processo mostrou estabilidade na temperatura durante o período analisado.

A figura 18 mostra a distribuição da pressão do riser do conjunto conversor da unidade de craqueamento catalítico durante um período operacional de seis anos, mais uma vez, o eixo temporal foi dividido em faixas trimestrais.

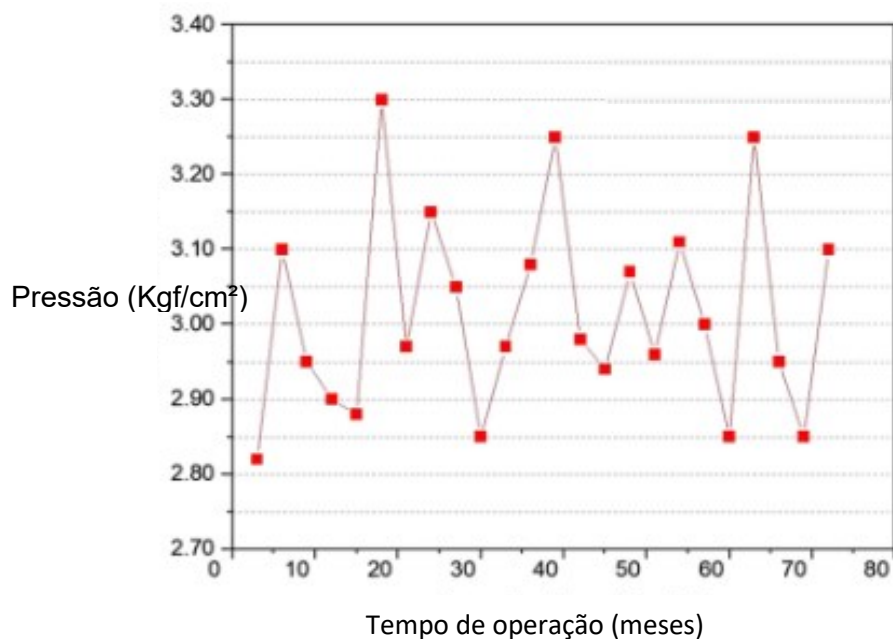


Figura 18 – Distribuição da pressão do conjunto conversor.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A pressão de operação do riser oscilou entre aproximadamente 2,82 Kgf/cm² até 3,30 Kgf/cm², além de apresentar uma variabilidade em torno da pressão de 3,00 Kgf/cm², tal pressão também se mostrou adequada para as reações de quebra das moléculas de hidrocarbonetos de elevada massa.

A literatura (QUEIROGA, *et al*, 2013; RODRIGUES, *et al*, 2020) indicou que a pressão ideal para esta reação é de 1,50 Kgf/cm² a 3,00 Kgf/cm². A variação observada na pressão de operação do equipamento é uma função direta da velocidade das partículas da mistura da carga de hidrocarbonetos com o vapor de água e com o catalisador.

Pode-se ver que a pressão de operação do conjunto conversor, especialmente na seção do riser de uma unidade de craqueamento catalítico, é variável ao longo do período analisado neste trabalho. Observou-se que ao longo de seis anos de operação do equipamento uma variação de cerca de 0,45 Kgf/cm² de amplitude de pressão.

Contudo este valor representava cerca de 14 % do valor máximo observado da temperatura, inicialmente poder-se-ia inferir que a variação da pressão de funcionamento poderia prejudicar o processo de decomposição das macromoléculas de hidrocarbonetos.

Mas este resultado não representa uma influência sobre este processo físico-químico, uma vez que é basicamente influenciado pela temperatura de funcionamento como se viu anteriormente.

Durante a operação do equipamento, foi observado o aparecimento de pontos quentes no lado do riser na seção de regeneração do conversor da unidade de craqueamento catalítico. Desde o aparecimento do primeiro ponto quente no riser, as temperaturas nestes pontos foram monitorizadas, utilizando a técnica termográfica.

A necessidade de arrefecimento localizado foi percebida através da utilização de um dispersor de água.

Desta forma, a temperatura local permaneceu na faixa dos 150 °C, uma vez que a temperatura limite prevista para o casco era de 200 °C, devido à degradação das propriedades mecânicas a altas temperaturas do aço de carbono, o seu material de fabricação (ANDRÉS, *et al*, 2020; TENG, 2014).

A figura 19 mostra os dispersores de água instalados próximos aos pontos de elevada temperatura detectados ao longo do costado do riser.



Figura 19 – Dispersores de água instalados próximos do costado do riser.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

O primeiro ponto quente identificado no equipamento foi observado através da visualização do processo de calcinação da tinta termocrômica (uma tinta vinílica especial que indica alta temperatura) atingindo temperaturas próximas dos 400 °C.

A figura 20 mostra uma comparação entre os pontos quentes observados com a calcinação da tinta indicadora de temperatura elevada (figura 20A), como a seta vermelha indicada e a imagem termográfica da mesma região com a indicação do ponto quente (figura 20B), a localização da falha do revestimento refratário.

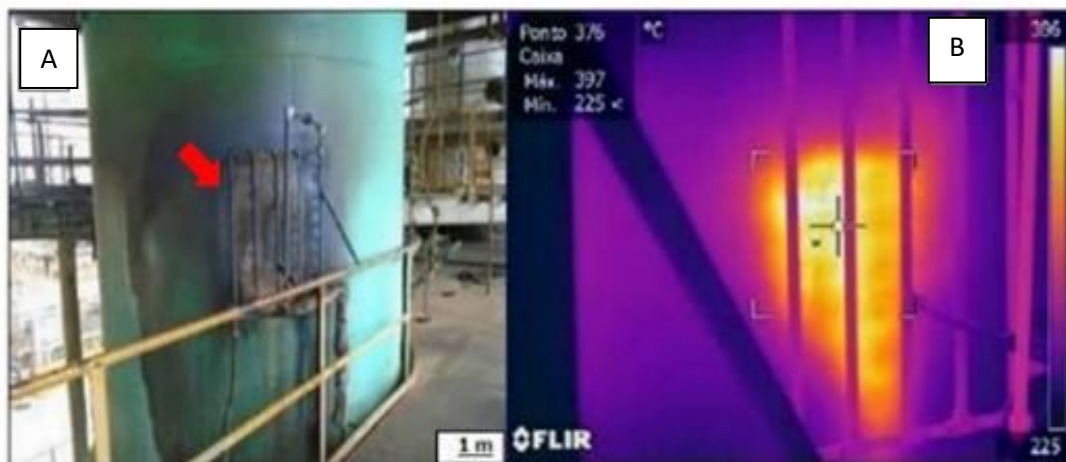


Figura 20 – Inspeção termográfica realizada no costado do riser.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

O ponto mais claro no centro da figura 7b, o local da temperatura máxima exposta, correspondia a cerca de 376 °C. Este equipamento não tinha pontos de controle para medir a espessura para avaliar a taxa de corrosão na região do aço-carbono.

A integridade do revestimento do equipamento era garantida pelo bom desempenho do refratário interno do equipamento.

O costado metálico da seção de regeneração do conversor foi construído com uso do material aço-carbono, uma liga do tipo solução sólida intersticial, entre os elementos ferro, carbono e elementos de liga adicionais, tais como manganês e silício.

Em aplicações industriais onde a resistência à oxidação não é relevante, o aço-carbono com baixo teor de carbono (0,10-0,20) pode ser utilizado até temperaturas da ordem dos 480 °C a 500 °C, ou seja, o material foi devidamente especificado pelos engenheiros de projeto da unidade.

A figura 21 mostra a redução da temperatura do riser do conversor de craqueamento catalítico fixado após a instalação do jacto de dispersão de água de arrefecimento.

Esta solução temporária foi responsável pela realização da troca de calor na região indicada do refratário fundível, permitindo assim uma operação adequada do equipamento dentro das gamas de concepção até à conclusão da paragem geral de manutenção do equipamento.

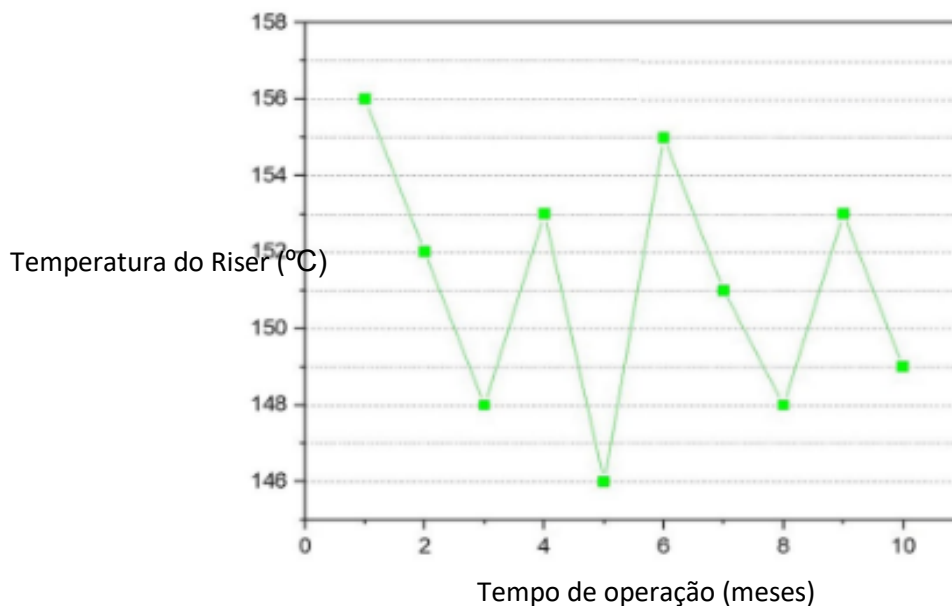


Figura 21 – Variação da temperatura após arrefecimento localizado.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A distribuição temporal observada na figura 8 começou em março de 2019, e finalizou em dezembro de 2019. A redução média da temperatura na superfície do costado foi de 5 °C, após a introdução da injeção de água na parede do equipamento.

Desta forma, foram atingidos os valores máximos de temperatura de projeto para o material. A temperatura máxima observada no material, neste caso, foi de 156 °C.

Historicamente, esta região de elevação sofreu erosão e pequenas quedas de refratários, e durante a parada geral de manutenção programada, ocorrida em 2019, foi adotada a substituição completa da massa refratária em uma área aproximada de 15 m², com a substituição da ancoragem metálica danificada pelo aço inoxidável austenítico AISI 304.

O objetivo da correlação é determinar o grau de relação entre duas variáveis. Se a variável aponta, representada num plano cartesiano (X, Y) ou gráfico de dispersão, apresentar uma dispersão ao longo de uma linha imaginária, dizemos que os dados apresentam uma correlação linear.

A análise de regressão linear é utilizada para prever o valor de uma variável com base no valor de outra. A variável que se pretende prever é chamada variável dependente. A variável que é utilizada para prever o valor de outra variável é chamada variável independente.

A análise de regressão linear da espessura remanescente ou útil da camada de concreto refratário foi realizada (figura 22) na parada de manutenção ocorrida em janeiro de 2014, começando com o valor de 25,0 mm, em relação à data de observação do ponto de elevada temperatura; após 62 meses de operação contínua do equipamento, ocorreu a degradação completa da espessura do refratário.

A figura 9 indica a relação entre a espessura do refratário e o tempo de operação do equipamento, apresentando um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9901, indicando um elevado nível de correlação entre as variáveis analisadas, para um nível de 95 % de confiança.

A equação obtida da correlação é indicada (equação 11), sendo Y a espessura do refratário e X o tempo de operação.

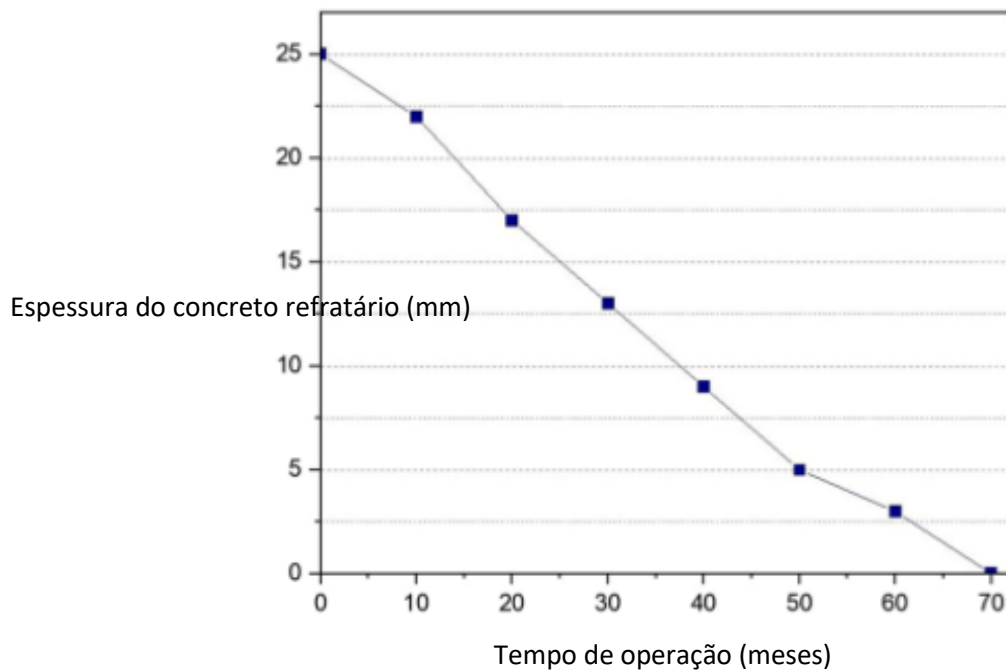


Figura 22 – Regressão linear da perda de espessura do concreto refratário.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

$$Y = 0.40984 X + 25.40984 \quad (11)$$

A figura 23 mostra a camada refratária recoberta por uma espessa camada de coque, que degradava as propriedades de ligação química dos constituintes aglomerantes de massa refratária, favorecendo o processo de difusão de carbono na estrutura do concreto refratário, e causando a degradação dos seus constituintes, como indicado pela seta vermelha (ANDRÉS, *et al*, 2020; TENG, 2014).



Figura 23 – Camada de coque recobrimo o revestimento refratário.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

Durante o processo de transformação de óleos pesados em hidrocarbonetos leves, na fase de craqueamento, forma-se o coque. Este coque é impregnado nos poros do refratário, causando a sua redução de sua porosidade em torno de 22% no refratário curado, para 7% após o processo de coqueificação, dando origem a uma microestrutura densa de um composto (refratário e coque).

Como resultado desta densificação, a resistência mecânica aumenta de 93 MPa para 145 MPa e a condutividade térmica aumenta em 37%, causando uma perda térmica em sistemas revestidos com este tipo de material (PUCHEGGER, *et al*, 2007).

Neste ambiente de coqueificação, foram observados vários danos em materiais refratários, que provocaram a interrupção das refinarias de petróleo, causando grande prejuízo financeiro para as empresas do ramo petroquímico.

Estes danos, largamente atribuídos ao coque, manifestam-se das seguintes formas: lascagem, descasque, expulsão do interior da malha hexagonal e trincamento do refratário (TESSIDER-DOYER, *et al*, 2006; LLOYD, 2011).

O refratário antierosão mostrou uma perda de espessura em vários hexágonos, com exposição do revestimento e ligeira erosão da malha metálica, como mostra a figura 24. Todo o revestimento antierosivo foi recuperado nas seções e a espessura foi recuperada por sobreposição, sendo as malhas metálicas hexagonais e os grampos de ancoragem substituídos.

A figura 24 mostra a demolição do revestimento refratário degradado da secção do regenerador da unidade de craqueamento catalítico fluidizado, sendo indicado pela seta vermelha. Observar-se a malha hexagonal e a sua conseqüente degradação estrutural (CABRELON, *et al*, 2012).

O refratário era frágil, facilmente destacável do interior da malha metálica de ancoragem, observou-se também a presença de áreas fissuradas adjacentes à região com maior queda no refratário.

Esta região interna do riser do conjunto conversor da unidade de craqueamento catalítico era exatamente a mesma região indicativa de temperatura elevada durante o teste de termografia.



Figura 24 – Exposição das malhas metálicas hexagonais.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A malha de ancoragem do tipo hexagonal apresentou um processo altamente corrosivo, devido à desagregação das camadas refratárias inseridas no seu interior. O material da malha apresentava uma matriz quebradiça devido à fragilidade provocada no seu material, com perda de resistência mecânica.

Os elementos químicos presentes na carga de óleo processada nesta refinaria, como será explicado mais adiante, como o enxofre, provocam a permeação de gases contaminantes e nocivos ao substrato metálico dos equipamentos da empresa de refinação de petróleo.

A figura 25 mostra a disposição dos clips de ancoragem do refratário ao longo do lado do riser.



Figura 25 – Processo corrosivo nos grampos de ancoragem do riser.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A figura 12 mostra os grampos do tipo "V" instalados ao longo do costado do riser, após a remoção da massa refratária antiga e danificada. A presença de corrosão generalizada do material metálico é notada.

Este processo de perda de resistência do material das braçadeiras de ancoragem ocorreu, provavelmente devido a atmosfera de operação na qual o equipamento ficou exposto, sendo uma prática comum durante a fase de manutenção deste equipamento, a substituição completa das braçadeiras e malhas de ancoragem (MOTOKI; YOSHIMIZU, 2001).

A figura 26 mostra a reaplicação da camada refratária no riser da unidade de craqueamento catalítico fluidizado analisado.

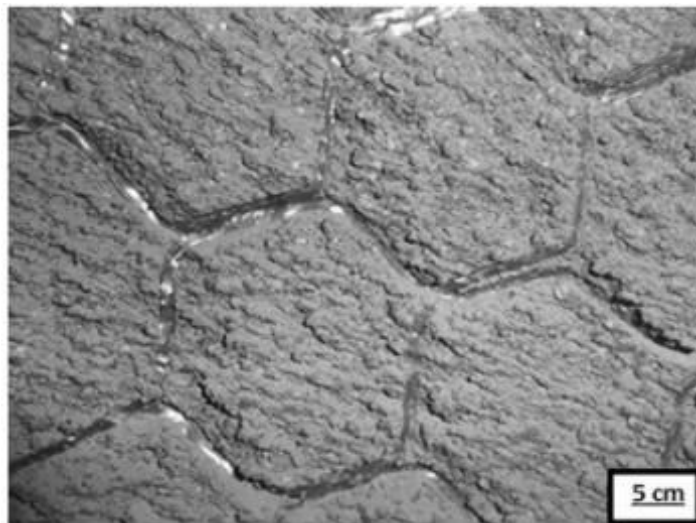


Figura 26 – Reaplicação da massa refratária no costado do riser.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

O processo de reaplicação da camada refratária na parede interna do riser foi efetuado por pulverização. Em geral, o refratário é um material de ligação com alta resistência a altas temperaturas. Os produtos refratários caracterizam-se por suportar temperaturas baixas e altas sem mostrar qualquer tipo de deformação ou fusão, o que os torna ideais para uso industrial.

Durante o processo de manutenção do revestimento refratário, este foi reaplicado por mistura de acordo com a indicação do fabricante e o tempo de cura da massa indicada foi rigorosamente adotado (MOTOKI; YOSHIMIZU, 2001).

Foram efetuados ensaios de qualificação em amostras que foram testadas. Toda a malha de arame hexagonal e grampos de ancoragem foram substituídos.

A técnica de aplicação utilizada para a massa refratária foi por projeção com subsequente compactação manual (BRADT, 1988).

Quando introduzido nos interstícios microestruturais dos refratários, o coque, modifica seu comportamento termomecânico de forma significativa. O comportamento apresentado pelas amostras ensaiadas em função da temperatura de operação do riser do conjunto conversor da unidade de craqueamento catalítico fluidizado que tinha uma camada de refratário impregnada por coque é consideravelmente diferente do refratário apenas curado ou seco, especialmente em relação aos ciclos térmicos operacionais (BRADT; CUNHA-DUNCAN, 2003).

A tabela 5 mostra os resultados obtidos do ensaio de massa específica realizado nas seguintes condições, a seco e a temperatura de 110 °C, de acordo com a norma ASTM C134.

Tabela 5
Resultados do ensaio de massa específica (SMT).

Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Comprimento	5,14	4,52	5,08
Largura	5,63	5,05	4,90
Altura	3,13	2,57	3,28
Tamanho	90,58	58,66	81,65
Peso	192,0	128,0	178,8
SMT (Kgf/cm ²)	2,12	2,18	2,18
Média (Kgf/cm²)		2,16	

Fonte: PETROBRAS, 2020.

As amostras 1, 2 e 3 representaram três regiões distintas selecionadas durante a inspeção visual do refratário, após a abertura do equipamento para manutenção, cada local escolhido apresentou cerca de 100 mm x 100 mm de dimensão.

Houve uma redução no valor do parâmetro de massa específica, das amostras de refratário deteriorado, quando comparado com o valor da massa específica de refratário novo.

A incorporação de coque na microestrutura da massa refratária causa, em termos de propriedades físico-mecânicas, alguma controvérsia.

Em trabalhos (CARDOSO, *et al*, 2014; CROWLEY, *et al*, 1997), observou-se que o enchimento dos poros com coque melhora consideravelmente as propriedades mecânicas do refratário, ao formar um corpo misto composto por agregados, matriz e estrutura de poros preenchidos com coque, fato não observado nos resultados dos ensaios realizados (LEE, *et al*, 2011).

Pode notar-se uma redução da massa específica de cerca de 0,44 g/cm³ ou cerca de 17%. Uma explicação é que o efeito do enchimento dos poros matriciais com coque foi superado por trincamentos e vazios presentes no refratário degradado mesmo pela erosão.

A tabela 6 mostra os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão realizado sob o estado seco a temperatura de 110 °C, de acordo com a norma ASTM C133.

Tabela 6
Resultados do ensaio de resistência à compressão a seco a 110 °C.

Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Comprimento	5,25	4,82	5,18
Largura	5,73	4,75	4,80
Superfície (cm ²)	28,9	22,8	24,9
Carga	5250	6240	4230
Resistência à Compressão (Kgf/cm ²)	181	273	170
Média (Kgf/cm²)	125 Kgf/cm² ou 12,25 MPa		

Fonte: PETROBRAS, 2020.

Nos trabalhos (CABRELON, *et al*, 2012; CROWLEY, 2004), desde o início do processo de coqueificação percebe-se um aumento do módulo elástico, principalmente devido ao enchimento dos poros pelo coque.

Analisando a evolução da resistência à compressão em função do tempo de operação do refratário, verifica-se que a exposição à atmosfera de hidrocarbonetos provocou a sua elevação a valores consideravelmente superiores aos do único material curado, devido à saturação da estrutura porosa com o coque (BUGAJSKI, *et al*, 2005).

A impregnação pelo coque promoveu um aumento no valor da resistência à compressão de 10,0 MPa para 12,25 MPa, ou seja, um aumento de 18% nesta propriedade.

A tabela 7 mostra os resultados obtidos do ensaio de resistência à compressão realizado nas seguintes condições, queimado e a temperatura de 815 °C, de acordo com a norma ASTM C133.

Tabela 7
Resultados do ensaio de resistência à compressão queimado a 815 °C.

Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Comprimento	5,24	4,82	5,18
Largura	5,73	4,75	4,80
Superfície (cm ²)	30,0	22,9	24,9
Carga	5510	6500	4900
Resistência à Compressão (Kgf/cm ²)	184	284	197
Média (Kgf/cm²)	221 Kgf/cm² ou 21,67 MPa		

Fonte: PETROBRAS, 2020.

Comparando os valores das propriedades de resistência à compressão da amostra refratária seca (110 °C) com as amostras ensaiadas curadas (815 °C), observou-se um aumento da resistência à compressão de 74%, e corroboraram os valores encontrados no trabalho (PETERSEN, 2002), que indicaram a tendência de aumento da resistência à compressão quando o material refratário curado é submetido a um processo de combustão numa atmosfera com hidrocarbonetos, ocorrendo um processo de desidratação e destruição das ligações hidráulicas.

A tabela 8 mostra os resultados do ensaio de variação dimensional linear realizado sob a condição de queimado a temperatura de 815°C, de acordo com a norma ASTM C113.

A redução de 0,21% na dimensão linear deve-se à evaporação sofrida pela amostra durante o processo de calcinação dos elementos constituintes do concreto refratário.

Tabela 8
Resultados da variação dimensional linear a 815 °C.

Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Comprimento a 110°C	59,65	50,08	54,27
Largura a 815°C	59,55	49,95	53,82
Varição Linear (%)	-0,17	-0,26	-0,20
Média (Kgf/cm²)		-0,21%	

Fonte: PETROBRAS, 2020.

A tabela 9 mostra os resultados da resistência à abrasão de amostras queimadas a temperatura de 815 °C, de acordo com a norma ASTM C704/704M.

Tabela 9
Resultados da resistência à abrasão a 815 °C.

Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Comprimento	8,49	8,27	7,68
Largura	8,90	8,45	8,12
Altura	2,95	2,73	2,86
Tamanho	222,90	214,33	210,15
Peso	603	617	631
Peso Final	592	573	603
Perda	11,0	12,3	14,1
Abrasão (cm ³)	4,1	3,8	4,3
Média (Kgf/cm²)		4,1	

Fonte: PETROBRAS, 2020.

Nota-se a ocorrência de elevada perda da resistência à abrasão na amostra analisada, uma redução de 20,0 cm³ para 4,1 cm³, cerca de 500 % (RODRIGUES; PANDOFELLI, 2002; REDDY, *et al*, 2016). Este comportamento pode ter sido causado pela elevada perda de água do refratário, causando um processo de desidratação dos elementos da matriz e aditivos.

A redução desta propriedade pode, ao longo do tempo, proporcionar erosão nas partículas da parede do casco do riser, um processo localizado na região da falha do revestimento (BROSNAN, 2004). Todos estes resultados físicos podem ser diretamente refletidos no comportamento mecânico do material.

A figura 27 mostra a composição química da amostra de concreto refratário ensaiado, obtida com a técnica de microscopia de energia dispersiva.

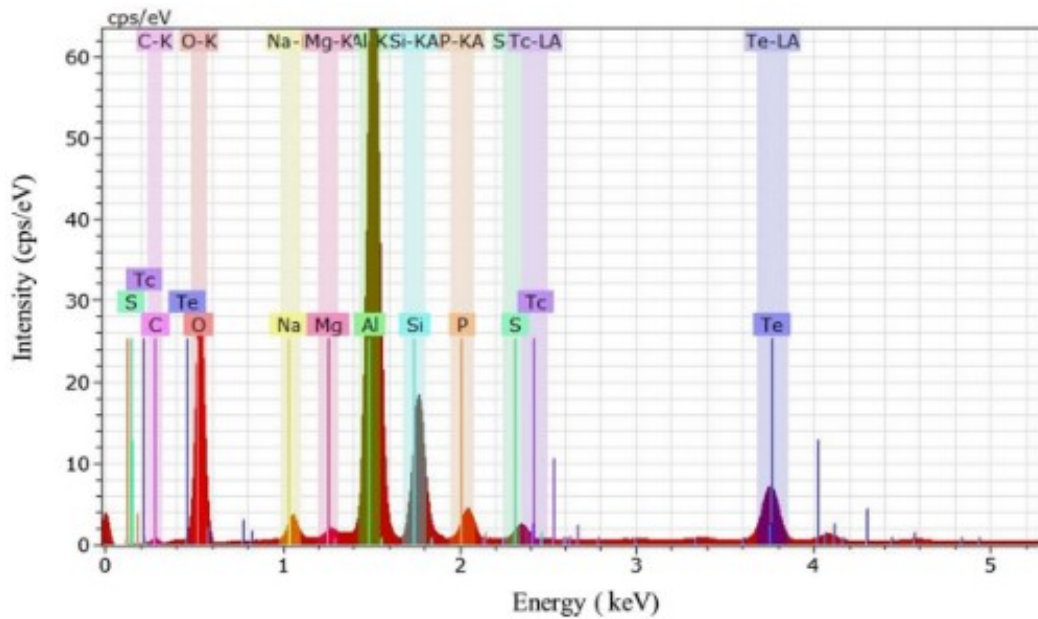


Figura 27 – Espectroscopia de energia dispersiva do concreto refratário do riser.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A espectroscopia de raios X dispersiva de energia é uma técnica analítica que permite a caracterização química ou análise elementar dos materiais. Isto permite analisar a composição de um determinado volume de amostra que tenha sido excitada pela fonte de energia.

Assim, a espectroscopia de raios X de dispersão de energia é uma técnica analítica utilizada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra.

As fases dos elementos químicos constituintes presentes nas amostras analisadas foram investigadas qualitativamente, com o objetivo de identificar a formação de alguma estrutura cristalina diferente em alguma fase estudada, o que poderia fornecer subsídios para interpretar o aparecimento de danos, tal como proposto na literatura (MARAF, *et al*, 2017; LUZA, *et al*, 2020).

Notou-se uma elevada concentração de alumínio, seguida de carbono e silício. Os conteúdos preponderantes de alumínio e silício já eram esperados devido à especificação do tipo de betão utilizado, contudo a ocorrência de conteúdos de carbono reforça a indicação de contaminação por este elemento na matriz de massa refratária (RESTREPO, *et al*, 2020).

A análise da caracterização química das amostras revelou pouca informação sobre como o tempo de residência numa atmosfera de coqueificação influencia as fases mineralógicas do material.

O carbono foi incluído na análise apenas para mostrar que tem picos coincidentes com o oxigênio, o que dificultaria a sua identificação, já mencionada nos trabalhos (BARREIRO, *et al*, 2020; RODRÍGUEZ, *et al*, 2019).

A figura 28 mostra uma imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura, observando-se duas regiões distintas: inicialmente, observa-se a matriz refratária de alumínio-silício fundido representada pelas regiões brancas, e no fundo, as regiões negras, representadas por depósitos de carbono nos interstícios da matriz de ligação.

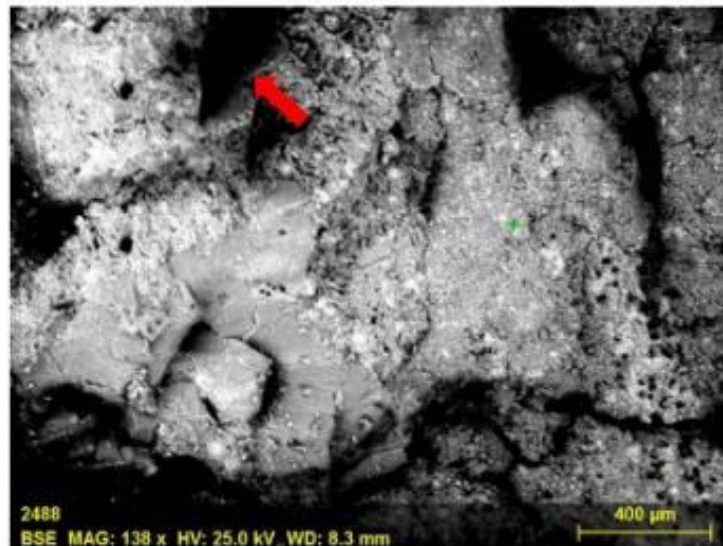


Figura 28 – Deposição de coque nos interstícios da matriz refratária.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

Desta forma, a suspeita do mecanismo de degradação da massa refratária é confirmada pela contaminação dos resíduos de coque, causando a perda de resistência mecânica, com o destacamento da camada refratária do equipamento.

Note-se, como indicado pela região da seta vermelha, um poro da matriz refratária siliciosa e luminosa preenchido com algo mais escuro do que as regiões da matriz (regiões claras), o que prova a presença do elemento carbono, base da formação do coque, no interior dos poros da matriz da massa refratária deteriorada, esta mesma conclusão foi obtida em trabalhos anteriores (SPEIGHT, 1999; SERRA, *et al*, 2012).

A figura 29 mostra um processo de trincamento ocorrido na matriz refratária. A presença de carbono nos interstícios do material causou uma fragilização dos constituintes da massa de ligação (RIGAUD, 2011).

Assim, houve uma perda de resistência mecânica, o que acaba por facilitar o processo de aparecimento e propagação de fissuras através da matriz (indicado pela seta vermelha), o que, com o tempo e a severidade do processo de coqueificação refratária, tende a promover o colapso da camada refratária expondo o material de base (geralmente aço carbono) a temperaturas de operação elevadas.

Nesta região da amostra analisada, observa-se a presença de microfissuras, como a seta vermelha indicava, o que tornaria evidente que o coque teria gerado tensões suficientes para causar danos microscópicos ao material (MEDDAH, *et al*, 2015).

Contudo, não é claro se estas fissuras são diretamente causadas por uma ação de pressão do coque ou por algum efeito termomecânico, e são necessários mais estudos a este respeito. O detalhe no canto superior direito apenas mostra a presença de resíduos de coque dentro do poro, como a seta vermelha indicava.

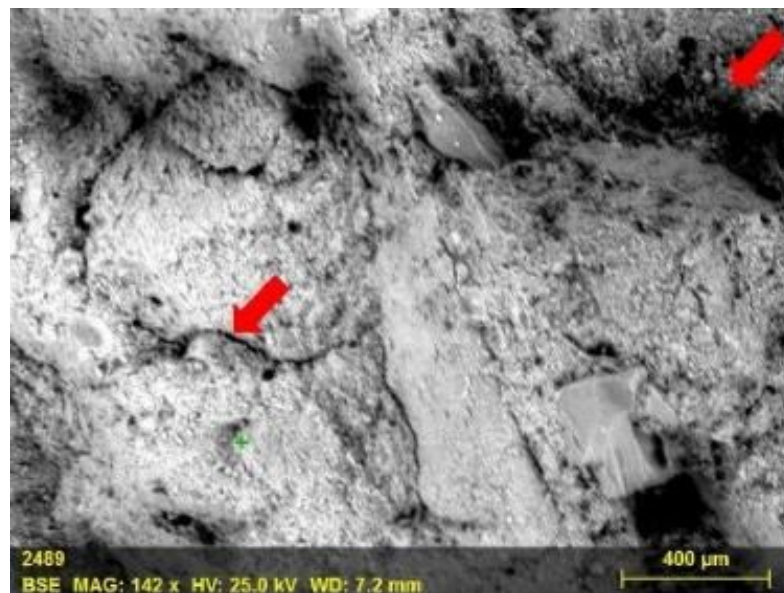


Figura 29 – Ocorrência de um processo de trincamento na matriz refratária.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

Ao introduzir o coque nos interstícios microestruturais dos refratários, o seu comportamento termomecânico muda significativamente.

O comportamento apresentado pelas amostras ensaiadas em função da temperatura de operação do riser do conjunto conversor da unidade de craqueamento catalítico fluidizado que tinha uma camada de refratário impregnada com coque é consideravelmente diferente do refratário apenas curado ou seco, especialmente em relação aos ciclos térmicos operacionais.

Em geral, sabe-se que a grafitização ocorre em aços de carbono e aços de baixa liga (com silício e molibdênio) sujeitos a serviços a altas temperaturas (entre 427 °C e 593 °C), causando perda de resistência mecânica, ductilidade e resistência à fluência (MAHAPATRA, 2020).

Estes valores são atingidos quando ocorrem danos na camada de revestimento de refratário no equipamento da unidade de craqueamento catalítico fluidizado.

O início do processamento do óleo das bacias de pré-sal na REGAP ocorreu em 2007, e, após mais de 14 anos, vários problemas de corrosão podem ser registrados nas refinarias de petróleo, tais como a presença de níveis mais elevados de contaminantes de sais de enxofre em cargas enviadas para refino, formação de sais de amônio em unidades de tratamento de subprodutos.

Nas unidades de craqueamento catalítico, após 2007, ocorreu uma maior severidade operacional, o que causou maiores danos ao concreto refratário (BARREIRO, *et al*, 2018).

Foi identificado um aumento da temperatura de operação em cerca de 40 °C a 50 °C, em comparação com as temperaturas de processamento do petróleo da Bacia de Campos, que tinham uma temperatura média de processamento de cerca de 500 °C a 530 °C.

Relativamente aos dados de pressão até à entrada do pré-sal, este equipamento funcionou no limite inferior de projeto, cerca de 1,5 Kgf/cm², e após o processamento da carga do pré-sal, a pressão de operação aumentou de 2,50 Kgf/cm² para 3,0 Kgf/cm².

Alguns dos problemas mais complexos na exploração do pré-sal envolvem as condições físicas e químicas severas a que o equipamento será submetido e a resistência à corrosão de materiais selecionados é um fator de importância primordial, tendo já sido relatados problemas em várias unidades de refino no Brasil.

O petróleo do pré-sal tem níveis mais elevados de compostos tais como enxofre, dióxido de carbono, e é atualmente considerado um tipo pesado de petróleo, contendo longas cadeias de carbono na sua composição (POIRIER, *et al*, 2017).

O pré-sal é uma sequência de rochas sedimentares formadas há mais de 100 milhões de anos com a separação do antigo continente Gondwana nos atuais continentes sul-americano e africano.

Este fato faz com que as refinarias petrolíferas brasileiras precisem de operar as suas instalações de processamento em condições mais severas, tanto em relação à temperatura como à pressão.

Esta severidade acaba por estimular a ocorrência do processo de coqueificação nos sítios ativos do refratário, degradando a sua composição e resistência mecânica, gerando fissuras, descolamentos e quedas do material de ancoragem.

Para a indústria petrolífera, os danos nos refratários são um problema grave, especialmente quando em presença de ambiente aquoso e em contacto com gases dissolvidos (CO_2 , H_2S e O_2). Em casos de exploração em campos de pré-sal, o controle da corrosão é ainda mais crítico, porque o petróleo bruto é extraído com elevada salinidade e elevado teor de CO_2 a altas pressões e temperaturas.

Os problemas mais relatados nas inspeções de concreto refratário envolveram o aparecimento de trincamento e destacamento do refratário ao longo de todo o riser, obstrução por coque nos bicos ao longo do riser, danos no refratário que recobre o costado interno do riser, e perda de espessura da camada de revestimento até 1/3 da sua espessura original de projeto (REICHERT, *et al*, 2020).

Importante destacar que as antigas unidades de processamento, antes da descoberta da camada pré-sal, não estavam metalurgicamente adaptadas à nova realidade de processamento do parque de refino brasileiro, fato que ocorreu com a construção de novas unidades de hidrotreatamento para produtos médios.

6.4. Conclusões do Capítulo

Este capítulo apresentou as condições operacionais, especificamente, a temperatura e a pressão de um conversor de uma unidade de craqueamento catalítico fluidizado de uma refinaria de petróleo, sendo que os valores de temperatura e pressão estavam dentro do esperado na literatura para a ocorrência das reações de quebra das moléculas de hidrocarbonetos.

O aparecimento de manchas do tipo “esbranquiçadas” na chaparia metálica externa ocorreu ao longo do riser da seção de regeneração do conversor catalítico, que tinha sido previamente revestida com uma tinta termocrômica, desta forma os pontos de elevada temperatura serão visualmente sinalizados pela calcinação deste revestimento termoindicador.

Como este fato operacional ocorreu cerca de 10 meses antes da parada de manutenção da unidade, a solução de engenharia temporária adotada foi a implementação de dispersores de água no local, juntamente com a realização periódica do ensaio não-destrutivo de termografia até a possibilidade de parada operacional do equipamento para manutenção.

A injeção do jato de água nestes locais tinha o objetivo de reduzir a temperatura local para uma temperatura operacional aceitável a níveis do material constituinte, neste caso, aço-carbono, evitando a perda de resistência mecânica.

Durante a parada geral de manutenção da unidade de craqueamento catalítico fluidizado em 2020, amostras retiradas do concreto refratário nas respectivas áreas do equipamento com a indicação de elevação de temperatura das imagens termográficas foi confrontado, uma vez que a presença de trincamento do refratário, corrosão dos grampos de ancoragem, corrosão das malhas hexagonais, e oxidação do costado interno do equipamento.

As condições operacionais observadas situavam-se dentro dos padrões de concepção da planta. A presença de elementos como o carbono nos sítios intersticiais da matriz da massa refratária e a presença de fissuras foram identificadas através da utilização da microscopia eletrônica de varredura.

Assim, o processo de coqueificação do concreto refratário que possivelmente promove a perda de resistência mecânica das fases constituintes, permitindo a propagação de trincas através do meio, causando a perda de aderência entre o refratário e o material metálico do equipamento.

O processo desencadeado pela formação do coque ocorre por meio da impregnação dos poros do refratário, dando origem a um material combinado (refratário e coque) com características diferentes do original.

A massa específica do refratário reduziu em 17% sendo provavelmente causada pelo efeito de fendilhamento dos poros da matriz com a inserção do coque.

A impregnação do refratário pelo coque promoveu um aumento no valor da resistência à compressão de 10,0 a 12,25 mPa, ou seja, um aumento de 18% nesta propriedade.

Comparando-se os valores das propriedades de resistência à compressão do refratário à seco (110 °C) com as amostras ensaiadas e curadas (815 °C), percebe-se um aumento da resistência compressiva em 74%.

A redução de 0,21% na dimensão linear do concreto refratário deve-se à evaporação sofrida pela amostra durante o processo de calcinação dos elementos constituintes do refratário. Há uma grande perda da resistência à abrasão do concreto, uma redução de 20,0 para 4,1 cm³, cerca de 500%.

Este comportamento pode ter sido causado pela elevada perda de água do refratário, causando um processo de desidratação dos elementos da matriz e dos aditivos.

A solução utilizada na mitigação dos problemas foi a de remoção do concreto restante contaminado pela formação do coque e a aplicação de uma nova massa de refratário, refratário ao equipamento analisado.

7. CORROSÃO POR DEA CONTAMINADA

7.1. Introdução

Este capítulo apresenta uma análise de falhas realizada em tubos de um permutador de calor. Os permutadores de calor estão entre os equipamentos mais comuns numa indústria de refino de petróleo, uma vez que a transferência de calor é um dos processos mais importantes e comuns nas indústrias químicas e petroquímicas.

O equipamento analisado foi o condensador do sistema de topo da torre de regeneração de dietanolamina da unidade de hidrotreatamento da nafta de uma refinaria de petróleo.

O feixe tubular consiste em 78 tubos na especificação ASTM A213 grau 316L, com 19,05 mm de diâmetro e 1,65 mm na espessura da parede. Os tubos são submetidos ao fluxo aquoso de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dietanolamina (DEA) em o exterior e água de arrefecimento no interior. Após a parada geral programada ocorrida em julho de 2011, após seis anos de operação contínua, foi observada a perda de espessura em vários tubos. O resultado da análise de falhas indicou que, através de inspeção visual, o processo corrosivo ocorreu do exterior para o interior dos tubos.

O teste de corrente parasita indicou um processo corrosivo ativo com uma taxa de corrosão de 0,16775 mm/ano.

A inspeção ultrassônica realizada através do sistema de inspeção interna rotativa (IRIS) confirmou a perda de espessura e a presença de tubos perfurados, com a consequente perda de contenção.

A corrosão por aminas com a presença de H_2S foi identificada como o mecanismo básico de falha, agravada devido uma concentração de DEA superior a 20% (em peso) no equipamento analisado. Em outubro de 2019, os tubos deste permutador foram substituídos e a solução proposta para atenuar o problema foi diluir a solução com água de lavagem, para obter concentrações de solução de aminas inferiores a 5% em massa nos tubos de feixe do permutador de calor.

Os permutadores de calor estão entre os equipamentos mais comuns numa indústria de refino de petróleo, uma vez que a transferência de calor é um dos processos mais importantes e comuns nas indústrias químicas e petroquímicas (ALI, M. *et al*, 2020).

Os permutadores de calor são geralmente encontrados em forma tubular e de placa. A seleção de material para este tipo de equipamento envolve várias considerações importantes, tais como resistência à corrosão, condutividade térmica, resistência mecânica, peso e custo.

Talvez o maior desafio hoje em dia seja a obtenção de uma elevada confiabilidade no serviço devido à exposição a ambientes agressivos numa vasta gama de parâmetros operacionais (ALI, M. *et al*, 2020).

O permutador mais utilizado nas indústrias de processamento é o tipo casco-tubo, com um dos fluidos a passar pelos tubos, e o outro através o espaço entre o casco e os tubos.

Na indústria petrolífera, os permutadores de calor são normalmente utilizados para aquecimento de petróleo ou arrefecimento de gás. No caso do petróleo, o principal objetivo do seu aquecimento é facilitar a remoção de impurezas, uma vez que este aumento de temperatura promove melhor separação de gás em óleo de alta viscosidade, para além de melhorar a separação da água no óleo (PATIL, *et al*, 2017).

O hidrotratamento é um processo de refino de petróleo que consiste na inserção de gás hidrogênio, sob condições apropriadas. pressão e temperatura, nas correntes derivadas dos cortes da destilação do petróleo.

Para cumprir as especificações do mercado, a legislação ambiental, em geral, a gasolina e o gasóleo são submetidos ao processo de hidrotratamento, que remove contaminantes, especialmente enxofre e seus compostos, e estabiliza o combustível através de reações de hidrogenação catalítica (PARKASH, 2003; SPEIGHT, 2015).

O tratamento da dietanolamina é um processo específico utilizado para remover o sulfeto de hidrogênio das frações do gás, que consiste na utilização de soluções com a etanolamina (mono, di e tri) que têm a propriedade de se combinarem com sulfeto de hidrogênio, através de solubilização seletiva, formando produtos estáveis a temperaturas próximas a do ambiente (GARY, *et al*, 2007).

Os produtos formados, quando submetidos a aquecimento, decompõem-se, regeneram-se a solução original e a libertação de gases previamente absorvidos, que podem então ser enviados para as unidades de recuperação de enxofre da refinaria de petróleo.

As aminas, como a monoetanolamina em meio aquoso, são amplamente utilizadas para remover o dióxido de carbono nos fluxos gasosos (MACINNES, *et al*, 2017). A monoetanolamina é a amina mais utilizada, mas está atualmente a ser substituída pela dietanolamina, com maior poder regenerativo e baixo custo, o que permite ganhos de desempenho e absorção inicial (GHALIB, *et al*, 2020; PASHAEI, *et al*, 2020). Há relatórios que indicam a utilização de misturas de aminas para aplicações específicas (AGHEL, *et al*, 2020).

Geralmente, tais processos de remoção de contaminantes por aminas ocorrem a pressões e temperaturas ambientes. O pico da absorção pelas aminas ocorre cerca de 20 % a 40 % (em peso) da concentração de aminas (GHALIB, *et al*, 2020; AGHEL, *et al*, 2020). A dietanolamina é um composto químico orgânico, que é simultaneamente uma amina secundária e um álcool e tem a seguinte forma molécula - $C_4H_{11}NO_2$.

A dietanolamina atua como uma base fraca. Há relatos de várias aplicações de aminas para absorção, tais como nas refinarias de petróleo para remover H_2S em unidades de água ácida e colunas stripper (YILDIRIM, *et al*, 2012). Em indústrias petroquímicas, as aminas são utilizadas para absorver os óxidos de etileno.

Em geral, as aplicações envolvendo o processamento de petróleo são aplicadas aminas respectivamente na remoção ou extração de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio na corrente de gás.

Nas aminas, em geral, as alcanolaminas têm pelo menos um grupo hidroxil e um grupo amina no seu produto químico estrutura. Os grupos hidroxil aumentam a solubilidade na água e reduzem a pressão de vapor das alcanolaminas.

O grupo amina em soluções aquosas fornece a alcalinidade necessária para o processo de absorção de gás ácido. DEA soluções sem gases ácidos induzem menores taxas de corrosão do que a água (GARCIA-ARRIAGA, *et al*, 2010).

As soluções de aminas fracas não são geralmente corrosivas porque ou têm baixa condutividade e ou pH elevado, mas uma acumulação excessiva de sais de aminas estáveis ao calor acima de 2% pode gerar processos de corrosão (API RP 571, 2011).

A figura 30 mostra a fórmula estrutural da dietanolamina mais utilizada no processo de remoção de gases ácidos.

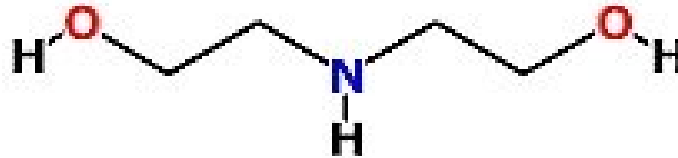


Figura 30 – Estrutura química da dietanolamina.

Fonte: Disponível em <https://maestrovirtuale.com/aminas-estrutura-propriedades-tipos-usos-exemplos/>. Acesso em mai. 2022.

Durante o processo de remoção de gás ácido, o H₂S reage com o grupo hidroxil, sendo uma reação extremamente rápida. Em geral, o processo de absorção de aminas ocorre de acordo com as reações de equilíbrio, indicada na equação (12), (GARCIA-ARRIAGA, *et al*, 2010):



A reação geral de desidrogenação da dietanolamina é endotérmica (estimada em 12 Kcal/mol de DEA) e proporciona taxas de reação razoáveis e seletividade a temperaturas entre 140 °C e 200 °C (HICKMAN, *et al*, 2015).

A figura 31 mostra o permutador de calor do sistema superior da torre regeneradora.



Figura 31 – Trocador de calor do sistema de topo da torre regeneradora de DEA.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A figura 32 mostra a torre de regeneração da DEA. A pressão operacional é de 1,2 Kg/cm², a 177 °C, com uma capacidade de 10,4 m³, comprimento de 15,200 mm, material da ASTM SA-264 (estrutura em aço carbono ASTM SA-516 grau 70 + revestimento interno em aço inoxidável austenítico ASTM SA-240, 317L).



Figura 32 – Torre regeneradora da DEA.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

As falhas nos permutadores de calor ocorrem devido a defeitos introduzidos principalmente durante as etapas de fabricação, manuseio, expedição e armazenamento (ASM, 2002).

Uma variedade de ensaios não destrutivos pode ser utilizada para detectar falhas em permutadores de calor, tais como uma simples inspeção visual dos seus componentes e a aplicação de técnicas de controle, tais como o ensaio de correntes parasitas, ensaios hidrostáticos, ensaios por líquidos penetrantes, ensaios por partículas magnéticas, radiografia industrial, termografia, ensaios ultrassônicos e análise metalográfica (ALI, M. *et al*, 2020).

Os modos mais comuns de falha em permutadores de calor incluem fadiga, fluência, corrosão, oxidação, e ataque por hidrogênio. As causas de falha incluem deposição de sal, defeitos de processos de soldagem e vibrações.

A seleção inadequada do material e o funcionamento em condições anormais influenciam a ocorrência destes fenômenos, causando danos no casco e nos tubos dos permutadores de calor (CORTE, *et al*, 2015).

Estes danos são externalizados pela ocorrência de fissuras, trincas, perda de espessura, perda de resistência mecânica do material, com a consequente limitação do funcionamento do unidades de produção, perda de lucro cessante, e possível ocorrência de acidentes, danos ao meio-ambiente e perda de vidas.

Em geral, a corrosão por amina refere-se à corrosão generalizada ou localizada que ocorre principalmente no aço-carbono como nas unidades de tratamento de aminas; este tipo de corrosão não é causado diretamente pela amina em si, mas pela dissolução de gases ácidos como o ácido carbônico e o H_2S como produtos de degradação.

Este tipo de corrosão depende da amina concentração, contaminantes, temperatura, e taxa de fluxo. A morfologia da corrosão é normalmente uniforme, mas a presença de turbulência, a corrosão pode ser localizada.

Nos aços de carbono, esta velocidade de escoamento é limitada a cerca de 0,92 a 1,82 m/s numa solução rica em aminas e 6,09 m/s numa solução pobre em aminas.

Os gases ácidos são extremamente necessários na indústria de refino de petróleo, que podem causar danos ao equipamento devido à corrosão (VAIDYA, *et al*, 2009).

Além disso, a degradação da DEA e a formação de sais termoestáveis levam a graves problemas de corrosão (IOFA, *et al*, 1964).

Além disso, os problemas de corrosão dos aços expostos a soluções de DEA e H₂S podem ser agravados pela presença de oxigênio.

A presença de oxigênio numa planta de tratamento de aminas deve ser evitada, uma vez que a degradação da DEA pode ser produzida com a subsequente diminuição da eficiência do processo de remoção e o aumento dos problemas de corrosão (GARCIA-ARRIAGA *et al*, 2010).

Os ensaios não destrutivos mais utilizados para monitorizar a corrosão em permutadores de calor em aço inoxidável é o ensaio de correntes parasitas.

Este método é sensível à corrosão localizada, corrosão geral, e trincamento em superfícies internas e externas dos tubos (ANGELO, *et al*, 2016).

A técnica pode ser utilizada para controlar as fases de produção ou para detectar discontinuidades do produto em serviço, tais como trincas por fadiga ou alterações nas propriedades mecânicas e físicas do material.

O IRIS (*Internal Rotation Inspection System*) é um sistema não destrutivo de ensaio por ultrassom.

O ensaio IRIS, utiliza o princípio convencional de pulso-eco ultrassônico, permite a medição de espessuras, identificação de corrosão, abrasão e trincas em tubos de pequeno diâmetro (tubos de calor permutadores e caldeiras, tubos nas indústrias química, petroquímica e de energia nuclear).

A sonda produz resultados muito precisos e detalhados e podem ser utilizados com segurança nos estudos de avaliação da integridade e nos cálculos de vida útil restante (STEWART, *et al*, 2013).

7.2. Desenvolvimento Experimental

Os dados analisados foram obtidos a partir de relatórios de inspeção e manutenção desenvolvidos durante as atividades de parada de manutenção da unidade. A figura 33 mostra o feixe tubular analisado.

A análise inicial das falhas nos tubos foi realizada através de inspeção externa e interna. A análise de falha inicial dos tubos foi realizada por inspeção externa e interna.

A análise química dos tubos foi realizada por fluorescência de raios-X, utilizando o analisador de liga Niton Analyzers, modelo XL3t-800 Thermo Scientific.



Figura 33 – Feixe tubular objeto de falha.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

Alguns tubos foram cortados nas regiões de corrosão para observar a seção transversal e permitir uma análise metalográfica. As amostras foram devidamente preparadas com polimento em pasta de diamante e revelados com solução ácida. Ensaio não destrutivo foram realizados inicialmente o ensaio por corrente parasita e depois usando-se o ensaio de inspeção por rotação interna ou IRIS.

A análise foi baseada na investigação de uma amostra através de interações entre a radiação eletromagnética e os tubos, analisando os raios-X emitidos em resposta à incidência de partículas carregadas.

O ensaio não-destrutivo de correntes parasitas foi realizado utilizando o equipamento Olympus Nortec 600 com sondas com uma norma de teste de aço 316L.

A medição ultrassônica da espessura foi realizada utilizando o ensaio IRIS, realizado com equipamento PAT, centralizador de 14 mm de diâmetro, tubo de aço padrão 316L, transdutor do tipo normal, tubo de ensaio tipo sonda, turbina de 12 mm de diâmetro, velocidade sônica de 5.790 m/s, ganho primário de 24 dB, espelho de turbina de 45°, 15 MHz frequência do transdutor, e acoplamento em água desmineralizada, conforme indicado na figura 34.



Figura 34 – Ensaio IRIS nos tubos do trocador de calor.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

O IRIS (*Internal Rotation Inspection System*) é uma técnica de ensaio não destrutivo por ultrassom que consiste em uma sonda inserida num tubo inundado com água. À medida que a sonda se desloca, os dados são exibidos e registrados.

Todas as medições efetuadas durante a varredura circunferencial completam do tubo são mostradas na tela do computador, produzindo imagens em tempo real, permitindo o mapeamento de não-conformidades detectadas.

Após a inspeção visual inicial, foram retirados os tubos localizados na parte superior do permutador de calor para análises internas e metalográficas.

As amostras foram extraídas do feixe tubular que tinha 78 tubos, com um diâmetro de 19,05 mm, espessura de parede de 1,65 mm e um comprimento total de 6,096 mm. Estas amostras foram cortadas a um comprimento de 300 mm e seccionadas longitudinalmente.

As análises metalográficas foram realizadas através do embutimento em resina acrílica e polimento com lixas de até 1000 mesh. O polimento final foi efetuado com 5 microns e 10 microns de pasta de diamante e água destilada foi utilizada para a limpeza final e as amostras de aço foram secas com ar quente.

O reagente utilizado na análise metalográfica foi a solução de ácido oxálico a uma concentração de 10% (em peso), foi utilizado um equipamento de microscópio de medição Unimet Union 9000.

7.3. Resultados e Discussão

A composição química dos tubos foi comparada com a especificação do aço ASTM 316L e podem ser visualizados na tabela 10.

Tabela 10
Resultados da composição química dos tubos do trocador de calor.

Amostras	C	Mn	Cr	Ni	Mo
Tubo Furado	-	1,76	16,81	10,95	2,05
Especificação da norma ASTM A-213 grau 316L	0,03	2,00	18,00	14,00	3,00

Fonte: PETROBRAS, 2020.

Os níveis medidos da composição química estão dentro das faixas de especificação do padrão ASTM A213 grau 316L.

A figura 35 mostra a superfície externa dos tubos em seção longitudinal, após ensaio visual.

Uma extensa área de corrosão é observada na face externa dos tubos do feixe do trocador de calor, local do contato do tubo metálico com o fluido do casco (H₂S + DEA).



Figura 35 – Região externa dos tubos do trocador de calor.
Fonte: PETROBRAS, 2020.

A figura 36 mostra a superfície interna dos tubos. Visualmente, a superfície interna dos tubos permanece inalterada, sem evidências de processo corrosivo, o fluido dentro dos tubos é água de resfriamento.

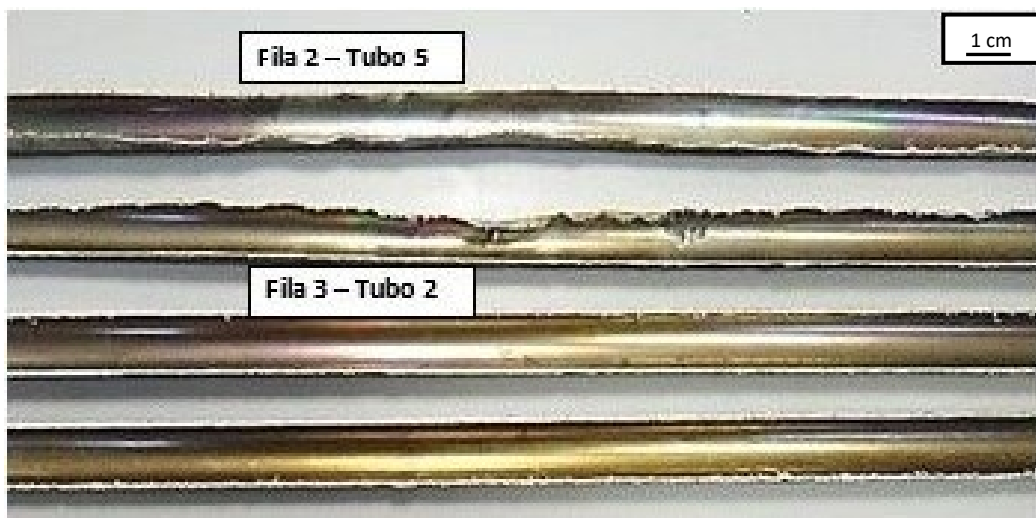


Figura 36 – Região interna dos tubos do trocador de calor.
Fonte: PETROBRAS, 2020.

A figura 37 mostra o detalhe de um furo encontrado em um dos tubos na região superior do feixe do trocador de calor, localizado no tubo de número 4 da fila 2 do feixe tubular.



Figura 37 – Corrosão detectada nos tubos do trocador de calor.
Fonte: PETROBRAS, 2020.

Em relação ao ensaio de correntes parasitas, notou-se um aumento do processo corrosivo do material, com perdas de espessura mais significativas e até mesmo com a detecção de tubos com perda de contenção.

Nenhum processo de trincamento foi observado nos tubos, mas sim um processo de corrosão com perda de massa.

A tabela 11 apresenta a descrição dos resultados obtidos após a realização do ensaio não destrutivo de correntes parasitas nos tubos do trocador de calor.

Tabela 11
Resultados do ensaio de correntes parasitas do trocador de calor.

Classe	Perda de Espessura	Número de Tubos
1	0% a 20%	24
2	21% a 40%	19
3	41% a 60%	11
4	61% a 80%	14
5	81% a 100%	10 (furos)
Total de Tubos Inspeccionados		78

Fonte: PETROBRAS, 2020.

O conceito de classe de inspeção está relacionado à percepção do grau de perda de espessura observado nos tubos inspecionados pela técnica de correntes parasitas. Esta é uma classificação realizada pela empresa terceirizada que presta o serviço de fiscalização.

A classe número 1 inclui perdas de espessura de até 20% da espessura nominal do tubo, a classe número 2 inclui perdas de espessura da ordem acima de 20% e abaixo de 40%; a classe número 3 inclui perdas de espessura da ordem acima de 40% e abaixo de 60%, a classe número 4 inclui perdas de espessura da ordem acima de 60% e abaixo de 80% e, finalmente, a classe número 5 inclui perdas de espessura da ordem acima de 80% até a completa ruptura ou furo do tubo.

A menor espessura residual era de 0,45 mm; assim, foi identificada uma perda por corrosão de 1,20 mm de espessura.

Desta forma, o feixe tubular deste permutador de calor foi classificado com uma vida útil restante de um ano de operação, considerando uma taxa de corrosão calculada para esta situação de 0,1677 mm/ano. Não foram observados processos de trincamento nos tubos, mas sim processos de corrosão com perda de massa.

A figura 38 mostra o desenho esquemático usado para o ensaio IRIS nos tubos do trocador de calor. A representação é em um nível percentual de perda de espessura da parede do tubo, onde uma perda de 100% indica que o tubo perdeu contenção e está perfurado e uma porcentagem de 0% indica que o tubo está sem perda de espessura.

O ensaio IRIS indicou a localização dos furos ao longo do comprimento do feixe tubular do trocador de calor, em relação ao comprimento total de 6.096 mm.

O ensaio também indicou a espessura restante ou remanescente da parede para cada tubo e, por fim, o percentual de perda de espessura, considerando a espessura da parede utilizada no projeto do equipamento, ou cerca de 1,65mm.

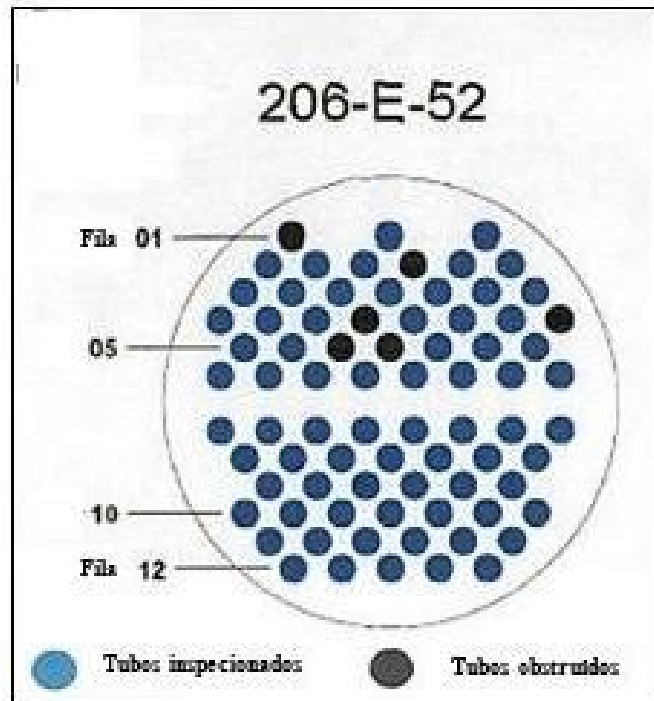


Figura 38 – Desenho do ensaio ultrassônico para medição da espessura.
Fonte: PETROBRAS, 2020.

Como ação mitigadora, foi indicado a instalação do sistema de água de lavagem para diluir a concentração da corrente de DEA contaminada no sistema de topo da torre regeneradora, o que possivelmente mitigará o processo corrosivo e o ataque ao material metálico dos tubos do trocador de calor, como também uma rotina operacional de monitoração da concentração de DEA no trocador de calor analisado.

A concentração de tubos com perda de espessura foi a mais elevada na região da passagem superior do tubo feixe, uma região localizada na entrada do fluido $H_2S + DEA$, no exterior dos tubos; onde o ensaio indicou a origem do processo corrosivo, ou seja, a corrosão "de fora para dentro", devido à agressividade ação do fluido no material metálico dos tubos.

Em valores de pH inferiores a 6,5, como é o caso da solução de DEA e H_2S que possui pH 5, nota-se o aumento da taxa de corrosão (PERINI, *et al*, 2013).

O efeito deletério foi observado na ação do íon bissulfureto, atacando a camada protetora de cromo e óxido de ferro no aço inoxidável austenítico 316L, provavelmente formando sulfeto de ferro e óxidos de cromo.

Após análise da estrutura metalográfica das amostras extraídas do feixe tubular, de especificação ASTM A-213 grau 316L e aplicando as recomendações da norma ASTM A-262 prática A, a foi observada a presença de uma estrutura típica para este aço, com limites bem definidos dos grãos, como mostra a figura 39.

A observada o processo corrosivo foi causado pelo fluido DEA e H₂S que atacou a superfície de aço inoxidável do feixe tubular do permutador de calor.



Figura 39 – Micrografia das amostras do tubo do trocador de calor.
Fonte: PETROBRAS, 2020.

Nota-se que o ataque metalográfico foi adequadamente realizado, os contornos dos grãos estão relevados, mostrando um aço de matriz eminentemente austenítica, com a presença de perlita e cementita.

7.4. Conclusões do Capítulo

Os ensaios não-destrutivos de verificação da integridade dos tubos de troca térmica utilizados confirmaram a presença de corrosão localizada no aço inoxidável com perda de contenção por furos ou perfurações em tubos de permutadores de calor de sistemas de topo do condensador da torre retificadora da unidade de hidrotreatamento de nafta de petróleo.

Os ensaios visuais internos e externos aos tubos, determinação da composição química dos tubos, os ensaios de corrente parasita, os ensaios de medição da espessura por ultrassom nos tubos e a análise metalográfica foram utilizados com sucesso para avaliar o processo de corrosão em tubos de um permutador de calor do sistema de topo da torre de regeneração da unidade de hidrotreatamento de uma refinaria de petróleo.

O fluido na região exterior dos tubos é uma mistura de H_2S + DEA num meio aquoso e na região interior é a água de arrefecimento, os tubos são compostos de aço inoxidável austenítico da especificação ASTM A213 grau 316L.

O processo de corrosão localizada ocorreu no exterior dos tubos, principalmente na região da passagem superior do feixe de tubos, uma região localizada na entrada do fluido de processo.

Os resultados dos ensaios indicaram uma perda considerável da espessura da parede dos tubos com origem em a região externa dos tubos, devido ao mecanismo de corrosão por DEA e H_2S presente nos processos com concentração superior a 20% (em peso) de DEA.

Não foi observado qualquer processo de trincamento nos tubos, apenas corrosão do tipo alveolar com a ocorrência de furos localizados no material.

O feixe tubular foi substituído durante a parada geral programada para manutenção, e foi proposta uma rotina para medir e monitorizar a concentração de DEA no fluxo a montante do permutador de calor.

A instalação do sistema de água de lavagem diluiu a concentração do fluxo de DEA para níveis inferiores a 5% (em peso).

8. CORROSÃO NAFTÊNICA

8.1. Introdução

Os ácidos naftênicos são uma mistura de ácidos carboxílicos que estão presentes na composição de muitos óleos brutos. Tais ácidos causam corrosão naftênica em unidades de processamento e refino de petróleo, principalmente em unidades de destilação, principalmente em torres de destilação a vácuo.

Este capítulo analisou o processo de inspeção realizado durante uma paragem programada de manutenção em 2019 numa torre de destilação a vácuo de uma refinaria de petróleo brasileira, que processa cerca de 6.500 metros cúbicos de petróleo bruto por dia.

O processo de formação, os materiais mais afetados, os parâmetros operacionais mais relevantes, as formas de mitigar este tipo de danos, e as imagens obtidas do processo corrosivo do ácido naftênico nas diferentes regiões ou seções da torre de destilação a vácuo foram apresentadas e discutidas.

Assim, espera-se que este capítulo contribua para a discussão deste mecanismo corrosivo extremamente ativo na indústria de refino de petróleo.

A corrosão por ácidos naftênicos é uma forma de corrosão observada a altas temperaturas que ocorre em unidades de destilação e particularmente em torres de destilação a vácuo (API RP 571, 2011; ALVISI; LINS, 2011). Em geral, os materiais afetados são aços de carbono, aços de baixa liga, aços inoxidáveis austeníticos série 300, aços inoxidáveis ferríticos série 400, e ligas à base de níquel (API RP 571, 2011).

A corrosão pelo ácido naftênico é geralmente uma função do teor de ácido naftênico (DIAS, *et al*, 2020), temperatura, teor de enxofre na carga de óleo, taxa de fluxo [4], e composição da liga metálica empregada [1].

A gravidade da corrosão aumenta com o aumento do índice de acidez total (IAT) do óleo processado nas refinarias. O IAT é uma medida de acidez (teor em ácido orgânico) determinada por vários métodos de ensaio, conforme descrito na norma ASTM D664 (DIAS, *et al*, 2020).

Contudo, é um tipo de corrosão associada a correntes de hidrocarbonetos a alta temperatura que não contêm uma fase aquosa livre (ALVISI; LINS, 2011).

As unidades, sistemas, ou equipamento comumente afetados pela corrosão naftênica envolvem tubos de fornos de aquecimento de carga que alimentam unidades de destilação a vácuo (ALVISI; LINS, 2011), linhas de transferência de petróleo bruto, tubulações da seção de fundo da torre de destilação a vácuo, tubulação de resíduos da torre de vácuo, e gasóleo pesado (API RP 571, 2011).

Os sistemas de tubulação são particularmente susceptíveis em áreas de alta velocidade de fluxo que causam fluxo turbulento (XIAOFEI, *et al*, 2020), alterações na direção do fluxo, tais como partes internas de bombas, válvulas, cotovelos, tês e redutores, bem como áreas de cordões de soldas e poços de termopares.

O interior das torres de destilação a vácuo é principalmente afetado por este mecanismo de dano, e seus elementos internos são frequentemente expostos à condensação de altas correntes contendo ácidos naftênicos.

Neste capítulo, foram apresentadas as condições de funcionamento da pressão, temperatura da torre de destilação e o número de acidez total do petróleo bruto processado. As condições de funcionamento foram correlacionadas com as falhas identificadas na torre de destilação de vácuo durante uma parada geral de manutenção.

8.2. Desenvolvimento Experimental

A torre de destilação a vácuo analisada neste capítulo apresenta os seguintes requisitos de projeto; relativamente ao material de revestimento ASTM SA-285 grau C, um material amplamente aplicado na construção de recipientes de pressão de pressão para a indústria petrolífera, com uma espessura de parede de 25 mm, a região de revestimento inferior é construída em aço ASTM SA-515 grau 60 com uma camada de revestimento de 3,2 mm de espessura de aço ASTM SA-240 TP 405.

A região interior do invólucro inferior da torre de vácuo é revestida com aço inoxidável do tipo ferrítico, e tem uma temperatura de projeto de 750 °F (399 °C) e projeto de vácuo total e pressão de funcionamento de 20 mmHg.

A unidade de destilação a vácuo entrou em funcionamento em setembro de 1982, processando basicamente fluxos de resíduos de vácuo, que são pré-aquecidos numa bateria de pré-aquecimento de carga. A figura 40 mostra uma vista externa da torre de destilação de vácuo de uma refinaria de petróleo.



Figura 40 – Torre de destilação a vácuo.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A configuração da torre de destilação a vácuo é composta por três secções: a primeira secção trata da parte superior da torre, bandejas internas de numeração de 01 a 08, que processa o gasóleo leve, a região intermédia da torre processa dois tipos de fracções de óleo, sendo as bandejas internas de numeração 09 a 15 a destilação do gasóleo pesado e as bandejas internas de numeração de 16 a 18 secção de reciclagem do gasóleo e finalmente a secção inferior da torre processará o chamado resíduo de vácuo, que posteriormente será enviado para a unidade de coqueamento retardado.

Nota-se que, em geral, nas torres de destilação, o fluxo entra normalmente lateralmente para o lado através de um ou mais pontos de injeção, e devido à diferença de densidade entre as fases de líquido e vapor, o fluxo desce em cascata pelos pratos ou bandejas (fluxo descendente), enquanto o vapor sobe num fluxo ascendente, entrando em contato com o fluxo a ser destilado.

A pressão operacional foi medida utilizando um manómetro digital, marca Instrutherm. A temperatura operacional foi medida com termómetros digitais. A análise química para confirmar a metalurgia do equipamento monitorizado foi realizada com o Thermo Scientific Niton XI3t, um analisador de fluorescência de raios X.

Para determinar o teor total de enxofre da carga de petróleo, foi utilizada a norma americana ASTM D4294-21, que se baseia na técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X dispersiva de energia. Nesta técnica, a amostra a ser examinada é colocada num cilindro que é depois irradiado por um tubo de raios X.

A radiação de raios X excitada característica é medida e a contagem cumulativa desta é comparada com as contagens obtidas anteriormente para os padrões de calibração fornecidos pelo fabricante. Quanto à reatividade, o enxofre é queimado para formar SO₂. Os hidrocarbonetos saturados são desidrogenados quando aquecidos com enxofre, e depois podem ocorrer reações com alcenos.

Reações de enxofre com monóxido de carbono ou cianetos levam à formação do tiocianato, respectivamente. Quando o enxofre é tratado com sulfitos, gera tiosulfato. Vale a pena destacar que a medição do teor total de enxofre não diferencia entre enxofre reativo e não reativo. Para esta análise, foi utilizado um instrumento analisador de enxofre HORIBA, modelo SLFA-2800.

8.3. Resultados e Discussão

Em geral, o processo corrosivo pelos ácidos naftênicos é uma grande preocupação para as refinarias de petróleo. Dependendo da sua origem de formação, os óleos podem apresentar diferentes concentrações de ácidos naftênicos corrosivos, o que acaba por impor às refinarias de petróleo a adopção de ações dispendiosas, tais como adaptações metalúrgicas no equipamento ou a adição de inibidores de corrosão no processo. Assim, o estudo da corrosão pelos ácidos naftênicos é de grande interesse (LIU, J, *et al*, 2016).

Os ácidos orgânicos podem estar presentes no petróleo bruto (antes das etapas de processamento). Portanto, a presença de conteúdos de ácido naftênico na carga bruta aumenta consideravelmente a corrosão nas seções de alta temperatura das unidades de destilação nas refinarias de petróleo e, portanto, as falhas neste equipamento têm um elevado impacto potencial na segurança do processo e na confiabilidade operacional (ALVISI; LINS, 2011; LIU, J, *et al*, 2016).

A literatura afirma que o ácido naftênico é o nome genérico utilizado para todos os ácidos orgânicos presentes no petróleo bruto, um óleo que ainda não foi submetido a processos de tratamento para obter produtos de maior valor acrescentado.

A maioria da literatura afirma que os ácidos naftênicos têm a fórmula química $R-(CH_2)_nCOOH$, onde R é um anel ciclopentano.

O ciclopentano ou pentametileno é um hidrocarboneto alicíclico altamente inflamável com fórmula química C_5H_{10} , constituído por um anel com cinco átomos de carbono, cada um apresentando dois átomos de hidrogénio, acima e abaixo do plano, este anel é responsável pelo odor característico do petróleo.

A estrutura típica do ciclopentano apresenta mais de uma configuração espacial, sendo a mais estável a configuração denominada de envelope. Também se pode mencionar o ciclohexano (um composto orgânico formado por 6 átomos de carbono, e 12 átomos de hidrogénio, de fórmula - C_6H_{12}). Várias investigações têm visado estudar a corrosão por ácidos naftênicos no petróleo.

O tiofeno é um composto constituído por 4 átomos de hidrogénio e um átomo de enxofre ligado a 4 átomos de carbono, formando um pentágono regular, e por isso pode ser considerado uma molécula cíclica. Compostos análogos ao tiofeno são furano e pirrol, que têm os seus heteroátomos sendo oxigénio e azoto em vez de enxofre, respectivamente.

Devido à sua estrutura anelar e ao facto de ter um elemento que não o carbono no anel (mais comumente oxigénio, enxofre ou azoto), o tiofeno é um composto heterocíclico. O tiofeno é um composto aromático, embora os cálculos teóricos indiquem que o grau de aromaticidade é menor que o do benzeno (HAU, 2009).

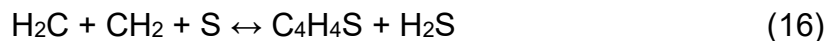
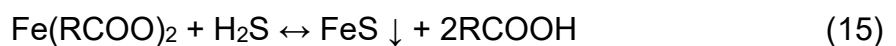
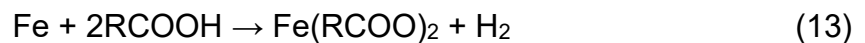
Dada a sua configuração electrónica, pertence ao grupo heterocíclico aromático, porque os electrões pertencentes à segunda ligação são capazes de se mover em torno do anel.

Os ácidos carboxílicos, que incluem os ácidos naftênicos, encontram-se no óleo ou porque o depósito não sofreu catagênese suficiente ou porque não foi suficientemente degradado pelas bactérias.

No entanto, os ácidos do petróleo e a fase do ácido naftênico não incluem apenas ácidos alcanóicos cíclicos ou acíclicos, notando-se a presença de fenóis, tiofenos e piroles (DEYAB, *et al*, 2007).

Os ácidos naftênicos são geralmente medidos pelo Índice de Acidez Total (IAT) (geralmente medido pela quantidade de hidróxido de potássio, em mg, para neutralizar um grama de petróleo bruto) (ISMAIL, *et al*, 2020).

Normalmente, nas instalações de refino de petróleo, a corrosão naftênica é também acompanhada pela ação da corrosão por compostos de enxofre. Assim, a corrosão a alta temperatura do aço em instalações de processamento é geralmente representada pelas equações (13 a 16) (JIN, *et al*, 2016).



Os ácidos naftênicos formam naftenato de ferro solúvel em petróleo, como indicado na equação (1). O elemento de ferro presente em equipamento industrial ou tubagem pode reagir com sulfureto de hidrogénio (H_2S) presente na carga de petróleo bruto, conforme equação (2), que é o processo de sulfidação.

O produto de corrosão é chamado sulfureto de ferro (FeS), que tem a característica de não ser solúvel em petróleo, apresentando um crescimento na superfície do aço [10].

A reação entre o sulfureto de hidrogênio e o naftenato de ferro é geralmente observada em condições de equilíbrio; contudo, cinicamente, a precipitação do sulfureto de ferro é muito mais rápida do que a reação inversa, de modo que o naftenato de ferro solúvel reage com o sulfureto de hidrogênio em solução, como indicado na equação (3) (JIN, *et al*, 2016).

O ácido naftênico e os sulfuretos coexistem frequentemente em simultâneo no petróleo bruto durante o processo de refinação. A corrosão com ácido naftênico tornou-se um grande desafio para as refinarias de petróleo.

A corrosão por compostos de enxofre e ácidos naftênicos tem sido extensivamente estudada em laboratórios, mas o efeito dos tiofenos, que estão amplamente presentes no petróleo bruto, é frequentemente ignorado devido à sua não corrosividade.

Os tiofenos mostram um efeito inibidor na corrosão do ácido naftênico, embora não pare significativamente a sulfidação do material, destaca-se que os ácidos naftênicos podem degradar o aço ao gerar naftenatos de ferro sob uma camada de adsorção de tiofeno e ao produzir magnetita (PENG, *et al*, 2019).

O enxofre é um elemento químico presente nos óleos brutos e é encontrado sob várias formas como uma série de compostos diferentes e a maioria deles são compostos altamente corrosivos devido à reatividade de grupos funcionais relevantes.

O processo químico e os produtos de corrosão podem assumir muitas formas, devido à variedade de grupos funcionais. Entre os vários compostos de enxofre que já foram identificados a operar em refinarias de petróleo, destacam-se o enxofre elementar, mercaptanos, sulfóxidos e tiofenos (ALUVIHARA; PREMACHANDRA, 2019).

A corrosão com ácido naftênico é geralmente considerada como não deixando produtos de corrosão na superfície do aço.

Contudo, nota-se que uma camada protetora de óxido é formada em corrosão ácida sob condições de fluxo estagnado. As misturas de compostos ácidos e de enxofre formam uma camada protetora constituída por uma camada contendo oxigênio sob uma camada de sulfureto (PENG, *et al*, 2018).

A reação entre o sulfureto de hidrogênio e o naftenato de ferro é geralmente descrita como em equilíbrio; contudo, a precipitação do sulfureto de ferro é muito mais rápida do que a reação inversa, de modo que o naftenato de ferro solúvel reage com o sulfureto de hidrogênio em solução.

É geralmente aceito na literatura que o sulfureto de ferro é protetor, atuando como uma barreira de permeação, mas as condições que contribuem para a sua formação e estabilidade não são bem compreendidas (PENG, *et al*, 2016).

Nas refinarias de petróleo, a corrosão em alta temperatura que ocorre na fase não aquosa é predominantemente realizada por ácidos carboxílicos (também conhecidos como ácidos naftênicos) e sulfidação.

Apesar da grande quantidade de estudos de laboratório e da experiência de campo, o mecanismo de corrosão por ácidos naftênicos e sulfidação não é totalmente compreendido, pelo que os modelos em domínio público são mais empíricos do que mecanicistas.

Estudos recentes indicam que a corrosão a alta temperatura por ácidos naftênicos e sulfidação depende da difusão de ferro em estado sólido através de incrustação interna (PENG, *et al*, 2018).

Portanto, a corrosão naftênica e a corrosão com enxofre ocorrem simultaneamente em unidades de destilação de petróleo (JIN, *et al*, 2018). Esta interação depende fortemente do tipo de petróleo que está a ser processado numa refinaria. Desde 2009, a percentagem de óleo pesado proveniente de reservas de pré-sal tem vindo a aumentar, o que acaba por afetar a corrosividade do equipamento e das instalações da refinaria.

Foi realizado um estudo para determinar o efeito sinérgico entre a corrosão naftênica e a corrosão com enxofre em condições de alta temperatura do petróleo bruto. Numa unidade de destilação a vácuo, foram investigados materiais metálicos de aços carbono-manganês e aços inoxidáveis austeníticos da série 316 com teor de molibdênio (AMIR, *et al*, 2018).

A literatura relata que o enxofre acelerou a corrosão naftênica abaixo de um valor limiar de teor de enxofre presente no petróleo de 0,28% em peso, mas bloqueou a corrosão naftênica acima desse valor (AMIR, *et al*, 2018).

A figura 41 mostra o comportamento da pressão de operacional da torre de destilação de vácuo durante o período de funcionamento de seis anos (2013-2019). A pressão de operação nos primeiros cinco anos (2013-2018) situou-se na faixa entre 20 até 30 mmHg, e no último ano de operação da torre de destilação de vácuo houve um aumento da pressão para a faixa de 30 a 40 mmHg.

A condição de vácuo total não ocorre na torre de destilação de vácuo, e o desenho da torre prevê uma pressão operacional em torno de 30 mmHg.

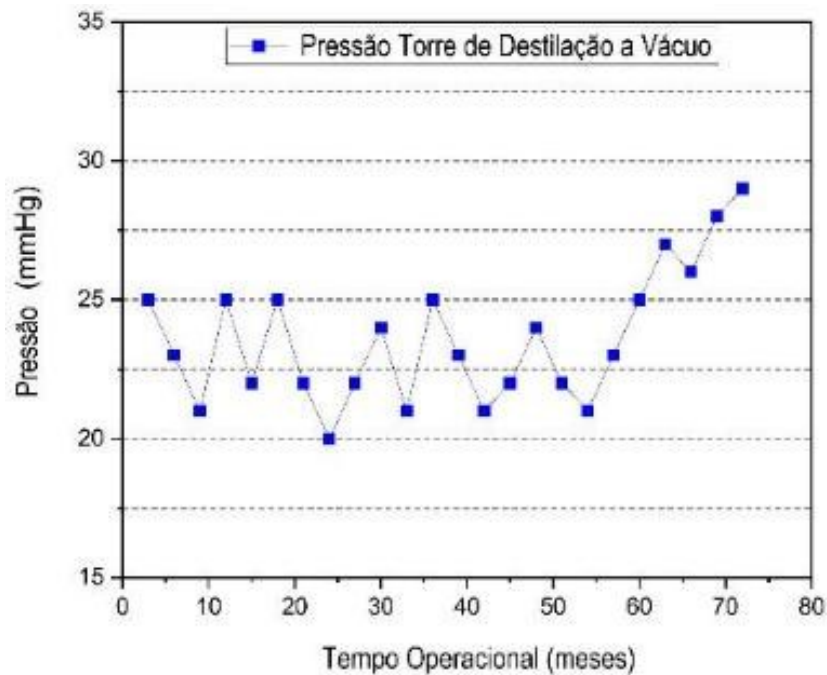


Figura 41 – A pressão operacional da torre de destilação a vácuo.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

O controle da baixa pressão na torre de destilação a vácuo é feito no topo, pelo que se espera um pequeno aumento de pressão em toda a sua estrutura, sendo notado principalmente na região inferior, onde há uma elevada incidência de corrosão naftênica, mas a pressão neste local ainda se mantém abaixo da pressão atmosférica local.

Assim, o aumento da pressão pode agravar a corrosão naftênica, embora a literatura não considere o efeito da pressão sobre a corrosão naftênica.

A principal variável controlada na torre para prever a formação de corrosão do ácido naftênico é o controle da temperatura e a composição do índice de acidez total do óleo processado e os cortes dos produtos separados.

A figura 42 mostra a temperatura da torre de destilação de vácuo em seis anos (2013-2019). A temperatura de operação no período (2013-2014) mostrou alguma instabilidade, mas este fato foi observado por um tempo reduzido, com um nível estável da temperatura de operação da torre de destilação de vácuo a ser obtido à volta de 350 °C.

A corrosão com ácidos naftênicos ocorre normalmente em fluxos a temperaturas entre 200 °C e 400 °C (HASS, *et al*, 2014), mas tem sido relatada a temperaturas inferiores a 177 °C (PATRICK, 2015). A gravidade do processo corrosivo aumenta com a temperatura de funcionamento até cerca de 400 °C.

Slavcheva *et al*, (1999), mostram que à medida que a temperatura aumentou de 204 °C para 371 °C, a taxa de corrosão de um equipamento devido à corrosão naftênica quadruplicou. Contudo, este tipo de corrosão tem sido relatado em fluxos de gasóleo a temperaturas próximas de aproximadamente 427 °C (PATRICK, 2015).

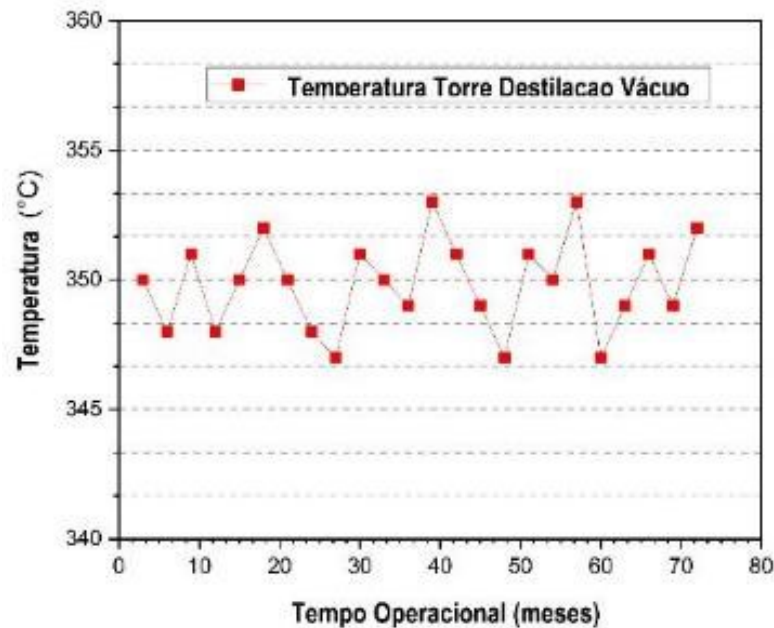


Figura 42 – A temperatura operacional da torre de destilação a vácuo.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A morfologia da corrosão naftênica é tradicionalmente de natureza localizada, com a formação de pites ou perfurações na parede metálica do material induzida por fluxos de alta velocidade.

Sob as condições de condensação presentes nos fluxos de baixa velocidade de fluxo, muitas ligas, incluindo aços ao carbono, aços de baixa liga, e aços inoxidáveis ferríticos da série 400, podem apresentar perda uniforme de espessura (ZHANG, *et al*, 2016).

A tabela 12 descreve as condições de funcionamento da torre de destilação a vácuo, dados de construção e montagem, dados das inspeções efetuadas, acidez total, tipo de corrosão observada e tempo de falha.

Os dados apresentados apenas consolidam as informações obtidas a partir dos relatórios de inspeção da parada de manutenção, os desenhos técnicos de construção e montagem da instalação industrial, e as informações contidas nos manuais de operação da unidade de destilação de petróleo.

Tabela 12
Informações operacionais da torre de destilação a vácuo.

Pressão operacional média (mmHg)	Temperatura operacional média (°C)	Material	IAT
22,5	350	ASTM SA-285 grau C	0.82 mg KOH/g

Fonte: PETROBRAS, 2022.

A figura 43 mostra uma imagem obtida durante a inspeção interna da região intermédia da torre de destilação a vácuo. Observou-se uma relevante corrosão localizada e uma perda de contenção da parede metálica da torre (lateral). Na figura 4, o ataque desigual do equipamento ocorreu com perda total da espessura do material.

Os elementos internos e o lado de uma torre de destilação a vácuo podem sofrer, a vários níveis, um ataque corrosivo de intensidade variável pelos ácidos naftênicos, e a agressividade deste ataque deve-se ao fato de a concentração de ácido não estar distribuída uniformemente na corrente de hidrocarbonetos ao longo da torre, variando com o tipo de corte de extração, mas a corrosividade é proporcional à concentração de ácidos naftênicos nesta corrente.



Figura 43 – Corrosão naftênica na região intermédia da torre.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A região superior da figura 4 mostra as características macroscópicas da corrosão por ácidos naftênicos, ou seja, em geral, quando o petróleo bruto e/ou produtos petrolíferos são processados numa refinaria a temperaturas de 230 °C a 370 °C, e se formam cavidades e pequenos canais na superfície do equipamento. Esta superfície não tem produtos de corrosão.

Os ácidos naftênicos reagem com o metal para formar produtos de corrosão que são solúveis em hidrocarbonetos, contribuindo para o aumento da perda de espessura do equipamento.

Assim, não há formação de película protetora e, conseqüentemente, os níveis de corrosão podem atingir valores elevados, como se vê na figura 4, com conseqüente perda de contenção operacional, na região indicada pela seta vermelha.

A figura 44 mostra a corrosão severa dos suportes da torre de destilação na região inferior, na região indicada pela seta vermelha. Os suportes dos elementos internos (bandejas) foram montados em aço carbono ASTM SA-285 grau C, com uma espessura nominal de 25,4 mm.

Durante a inspeção visual interna destes elementos de suporte, observou-se que a espessura remanescente encontrada era de cerca de 6 mm, ou seja, numa campanha operacional da unidade (06 anos de funcionamento ininterrupto) cerca de 19 mm de espessura foram perdidos pelo corrosivo.

Os elementos de suporte foram substituídos por aço inoxidável austenítico AISI 317, devido ao fato de os aços à base de molibdênio serem mais resistentes aos ácidos naftênicos (ZHANG, *et al*, 2016).



Figura 44 – Perda de espessura nos suportes das bandejas da torre.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

Na região das bandejas, Alvisi e Lins (2011) relataram que a corrosão naftênica é auxiliada por um efeito mecânico, geralmente por abrasão, devido ao contato com os borbulhadores (parte concebida para dispersar a fase gasosa e fornecer a precipitação desta fase nas bandejas).

A formação de magnetita pode ser vista em algumas regiões mais escuras da superfície do aço carbono.

A formação de magnetita está relacionada com a presença de ácidos naftênicos em frações de petróleo bruto (LV, *et al*, 2017), porque os naftenatos de ferro podem decompor-se a altas temperaturas e formar a magnetita (NESIC; JIN, 2017).

A figura 45 mostra a corrosão severa e perda de espessura do anel de contorno que suporta os elementos internos da torre, na região indicada pelas setas vermelhas.

Este processo foi observado em toda a circunferência interna do equipamento, na interligação do lado da torre com os suportes, como já mencionado, este elemento passou pelo processo de adaptação metalúrgica, utilizando aço AISI 317 com elevado teor de molibdênio (3,5% em peso) (SLAVVCHECA, *et al*, 1999).



Figura 45 – Perda de espessura do anel de suportação da torre.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A exploração de óleos pesados com baixo grau API tornou-se uma realidade nas indústrias de refino de petróleo em todo o mundo, sendo um sinal de aviso para a indústria, devido à elevada corrosividade destes óleos.

Além disso, a sua acidez afeta o seu valor comercial, uma vez que têm um valor de mercado inferior ao do petróleo bruto convencional (menos corrosivo). Dentro deste grupo estão os óleos ácidos naftênicos.

O índice internacionalmente aceito que determina a acidez do petróleo bruto é o (IAT), que são os miligramas de KOH necessários para neutralizar a acidez num grama de óleo (ASTM D-664).

Este índice tem sido frequentemente utilizado para tentar quantificar a presença de ácidos naftênicos, uma vez que se acredita serem estes os principais fatores responsáveis pela acidez e corrosividade do petróleo.

A literatura indica que os óleos com IAT superior a 0,5 mg KOH/g podem causar graves problemas de corrosão nas operações de refino. É salientado que este é um assunto de grande importância e relevância para o estudo, por exemplo, a partir da pesquisa realizada na base de dados ScienceDirect® utilizando as palavras-chave ("ácidos naftênicos") e ("petróleo" ou "petróleo bruto"), foram encontrados 930 artigos nos últimos 10 anos.

A unidade de processamento mais vulnerável à corrosão pelos ácidos naftênicos em uma refinaria de petróleo é a unidade de destilação a vácuo. Embora os ácidos naftênicos de várias massas molares possam estar presentes no petróleo bruto, tendem geralmente a concentrar-se na faixa de massas molares que corresponde a frações de hidrocarbonetos com pontos de ebulição coincidentes com os encontrados nas instalações de destilação a vácuo (YÉPEZ, 2005).

Isto ocorre no gasóleo pesado de vácuo, que é a fração que normalmente adquire o maior índice de acidez total. A figura 46 mostra a monitorização dos valores (IAT), a variável crítica mais significativa na previsão deste tipo de corrosão, especialmente em torres de destilação.

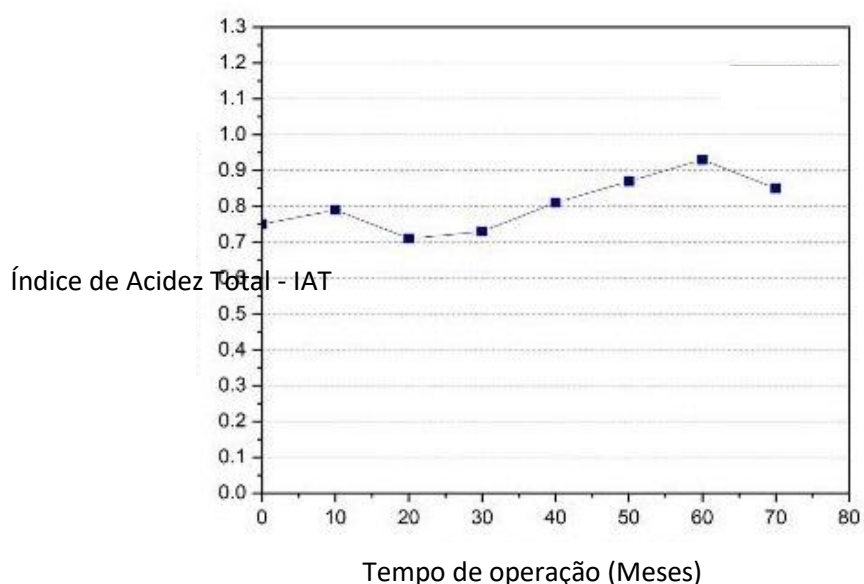


Figura 46 – Índice de acidez total em função do tempo de operação.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

O limite especificado pelo departamento de Engenharia de Processos da refinaria indicou um valor de IAT $< 1,3$ mg KOH/g, a sua determinação foi obtida de acordo com a norma ASTM D664-07.

No entanto, o IAT da carga de óleo pode ser enganador porque esta família de ácido tem uma faixa de pontos de ebulição e tende a concentrar-se em vários cortes na carga de óleo.

Portanto, o índice de acidez total é determinado pela acidez real do fluxo e não pela carga de petróleo bruto.

Os vários tipos de ácidos da família do ácido naftênico podem exibir diferentes níveis de corrosividade, e nenhum método de previsão da taxa de corrosão é amplamente aceite na literatura, devido à influência de vários fatores que regem este processo corrosivo.

Nos dois primeiros anos de operação, a torre de destilação a vácuo processou um óleo com valores médios de IAT de cerca de 0,75 mg KOH/g. No entanto, há um ligeiro aumento após este período, atingindo valores processados de, no máximo, 0,94 mg KOH/g.

Os valores aumentaram entre os dois anos e os cinco anos de operação da torre, finalmente no último ano antes da paragem geral para manutenção, houve uma pequena redução no índice para valores próximos de 0,82 mg KOH/g.

Como já exposto, o processo de corrosão naftênica está extremamente relacionado com o conteúdo de IAT da carga processada.

No entanto, a literatura (DIAS, *et al*, 2020) mostraram que este índice pode não ser um parâmetro completo para prever o comportamento de corrosão naftênica de um óleo cru. Para níveis superiores a 5000 ppm de ácidos, a taxa de corrosão naftênica variou proporcionalmente com o valor de IAT.

A prática diária nas refinarias de petróleo mostrou que para valores inferiores a 0,50 mg KOH/g, a corrosão naftênica não é geralmente identificada (DIAS, *et al*, 2020).

No presente estudo, o valor mínimo do índice registado foi de 0,70 mg KOH/g, o que indica a possível ocorrência de corrosão naftênica.

A literatura relata que considerando a corrosão naftênica em aço-carbono, para o mesmo IAT acima de 2 mg KOH/g, a taxa de corrosão aumentou de 0,30 mm/ano a 204 °C para 2,08 mm/ano a 371 °C (ALVISI; LINS, 2011).

Parte da corrosão nas unidades da refinaria é um problema atribuído aos ácidos naftênicos. Embora o mecanismo de ataque da superfície metálica por este grupo de ácidos não seja suficientemente conhecido, a literatura registra a reação destes ácidos com o ferro para formar os naftenatos de ferro.

Estes sais são solúveis em óleo e facilmente desorbitam da superfície do metal, expondo o metal a mais ataques ácidos.

A medição da quantidade total de enxofre no óleo não nos diz nada sobre a sua reatividade; contudo, os compostos de enxofre podem inibir, catalisar ou ser inertes à ação corrosiva naftênica do aço de carbono.

A relação entre IAT, teor de enxofre e atividade corrosiva tem sido objeto de alguma discussão. A presença de ácidos naftênicos de baixo peso molecular, associados ao baixo teor de enxofre, pode estar na origem dos processos de corrosão.

No entanto, há necessidade de avaliar outros fatores, tais como o teor de sal e/ou a metalurgia do material do equipamento.

A determinação da estrutura (número de anéis e carbonos e sua distribuição nas moléculas) dos ácidos naftênicos tem sido amplamente investigada, porque a corrosividade dos ácidos naftênicos depende do tipo e tamanho da estrutura destes ácidos.

A figura 47 mostra uma imagem obtida durante a inspeção interna da região inferior da torre de destilação a vácuo, onde é possível notar a perfuração do revestimento ferrítico de aço inoxidável e a exposição do substrato metálico em aço carbono estrutural.



Figura 47 – Corrosão naftênica com perfuração da camada de revestimento em aço inoxidável ferrítico.

Fonte: PETROBRAS, 2022.

As figuras 48 e 49 mostram a região inferior da torre de destilação a vácuo, na região indicada pela seta vermelha, com a presença de sulfuretos de ferro cobrindo a superfície de aço nas regiões das juntas soldadas, bem como na região não soldada metálica no lado interior da torre.



Figura 48 – Corrosão naftênica na parte inferior da torre.

Fonte: PETROBRAS, 2022.

Nas figuras 48 e 49, embora não haja exposição do substrato como na figura 8, é possível observar a acumulação de produto de corrosão em algumas regiões, a heterogeneidade da espessura da superfície, com regiões com descolamento visível da camada de sulfureto.

No fundo da torre, devido à concentração de enxofre no resíduo da destilação, o efeito sinérgico da corrosão por enxofre é acentuado, agravado pela alta temperatura e pela presença de ácidos naftênicos.



Figura 49 – Corrosão naftênica na junta soldada do costado da torre.
Fonte: PETROBRAS, 2022.

A parte inferior da torre é composta por aço estrutural ASTM SA-515 grau 60 mais um reforço de 3,2 mm de aço inoxidável ferrítico tipo 405. Esta região da torre está em contacto direto com o produto chamado resíduo de vácuo.

O resíduo de vácuo das unidades de destilação a vácuo do petróleo bruto é composto por uma mistura de hidrocarbonetos que inclui compostos aromáticos polinucleares, asfaltenos, resinas e compostos saturados (MANDAL, *et al*, 2012).

As espécies aromáticas presentes no resíduo de vácuo contêm altas concentrações de impurezas tais como enxofre, azoto, oxigénio e metais pesados (vanádio, níquel e ferro), que são conhecidos por promover a corrosão a alta temperatura (LIMA, 2011; SZKLO, 2008).

Neste caso, a corrosão do ferro por enxofre, formando sulfureto de ferro, desempenha um papel fundamental no processo de degradação do material do equipamento.

O sulfureto de ferro não protege eficazmente o equipamento devido à condição de alta temperatura, elevado valor de IAT e à presença de outros contaminantes no resíduo de vácuo.

A torre de destilação a vácuo tem geralmente o maior valor de IAT de todo o processo de refinação de petróleo e, por conseguinte, apresenta as condições de corrosão mais severas devido à combinação do elevado teor de impurezas e enxofre (MÉNDEZA, *et al*, 2018).

As reservas petrolíferas brasileiras caracterizam-se por terem um óleo pesado, com elementos agressivos capazes de promover processos corrosivos no equipamento da cadeia petrolífera (LIMA, 2011).

Entre os mecanismos de danos relacionados, a sulfidação destaca-se como um mecanismo competitivo e complementar que deve ser considerado na maioria das situações operacionais, juntamente com o processo de corrosão do ácido naftênico.

Contudo, pode-se observar que em casos de grande perda de material, é difícil distinguir entre o processo de corrosão com ácido naftênico e a corrosão com sulfureto, porque são fenómenos corrosivos altamente interativos (MÉNDEZA, *et al*, 2018).

Para instalações de processamento, sistemas ou equipamentos não concebidos para serem resistentes ao ataque do ácido naftênico, as opções possíveis para mitigar este tipo de corrosão envolvem geralmente a mistura de óleos brutos para reduzir o IAT da carga a processar.

A melhoria da metalurgia com a utilização de materiais mais resistentes a este tipo de ataque corrosivo, a utilização de inibidores de corrosão, e a possibilidade de combinar as ações acima citadas.

A utilização de ligas metálicas com maior teor de molibdénio aumenta a resistência à corrosão naftênica dos aços (STOCCO, *et al*, 2020). Para condições de processamento severas, podem ser aplicadas ligas de aço inoxidável austenítico tipo 317L ou outras ligas com maior teor de molibdénio.

A aplicação de inibidores de corrosão em aplicações a altas temperaturas têm sido relatada na literatura com sucesso moderado, mas a eficácia dos inibidores de corrosão precisa de ser cuidadosamente monitorizada (BENZIANE, *et al*, 2021).

As ligas metálicas contendo quantidades crescentes de molibdênio têm geralmente maior resistência à corrosão do ácido naftênico (WU, *et al*, 2011).

É necessário um mínimo de 2,0 % em peso a 2,5 % em peso de molibdênio, dependendo do valor do índice de acidez total da carga de petróleo bruto e dos seus cortes laterais na torre de destilação a vácuo (HASS, *et al*, 2014).

Note-se que a corrosão é mais severa em fluxos bifásicos (contendo duas fases - líquido e vapor), bem como em áreas de alta velocidade de fluxo (WONG, *et al*, 2015).

As formas de inspeção e monitorização da corrosão naftênica envolvem tradicionalmente a realização de testes ultrassônicos não destrutivos para medição da espessura, mas a medição da erosão pode ser difícil de identificar (MAHMOODIAN; QINGLI, 2017).

Além de utilizar a técnica de monitorização da corrosão com cupons de perda de massa e sondas de resistência elétrica, a literatura também relata a utilização de sondas de hidrogênio (PERKINS, 1999).

A monitorização do índice de acidez total e do teor de enxofre presente na carga de petróleo bruto e nos cortes laterais da torre de destilação deve ser implementada como uma rotina operacional (WU, *et al*, 2011).

Efeitos corrosivos consideráveis no processamento a alta temperatura em oleodutos e torres de destilação principalmente pelo ataque de ácidos naftênicos e compostos de enxofre; os compostos de enxofre podem ser corrosivos ou podem reduzir o ataque de ácidos naftênicos devido à formação de camadas de sulfureto na superfície do metal (GEORGINA, *et al*, 2004).

As atividades de manutenção e reparação consistiram na substituição completa dos suportes das bandejas, substituição do anel de suporte interno, substituição dos elementos de fixação internos, substituição da camada de revestimento na região inferior da torre de destilação a vácuo por Aço AISI 317L, com elevado teor de molibdênio, que é mais propenso a resistir a este mecanismo de dano.

Em geral, o comportamento corrosivo das estruturas de aço na indústria de refino de petróleo está relacionado com dois aspectos, o primeiro aspecto refere-se à degradação externa das estruturas devido à formação de incrustações de sulfureto na superfície do aço e perdas metálicas; o outro aspecto está relacionado com a degradação interna, ou seja, alterações na microestrutura do aço e formação de produtos de corrosão interna.

Assim, a diminuição da estabilidade dos carbonetos no aço devido à presença de enxofre na sua superfície é um indicador relevante da gravidade do processo corrosivo nestes ambientes (DETTMAN, *et al*, 2009).

Os programas de controle da corrosão são compostos por uma vasta gama de inibidores de corrosão que incluem aminas neutralizantes, filmes e inibidores de ácido naftênico.

Estes produtos ajudam a evitar danos dispendiosos devido à corrosão galvânica ou de dois metais na corrosão de deposição, desgaste, corrosão intergranular, e corrosão sob pressão.

Os inibidores de corrosão (HUCINSKA, 2006) são compostos que, quando aplicados em certas concentrações à superfície dos materiais, minimizam ou reduzem grandemente a corrosão. Enquanto fornecem proteção, não alteram as propriedades físicas, químicas, e mecânicas do substrato metálico.

A utilização de inibidores de corrosão naftênicos é um método que tem sido amplamente estudado nos últimos anos devido ao grande potencial deste mercado, mas não é amplamente utilizado devido ao seu elevado custo.

O método baseia-se na adição do inibidor ao produto nos pontos onde a corrosão naftênica é mais crítica, desta forma o inibidor irá adsorver à superfície do metal, formando uma camada adsorvida tenaz e persistente, bloqueando-a e evitando o contacto com o metal (HAYNES, 2006; DEYAB, *et al*, 2007).

Foram realizados testes utilizando ácidos gordos etoxilados numa solução 0,14 molar de ácido ciclohexanopropiónico como inibidor de corrosão para aço-carbono. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de ácidos graxos reduz o potencial de corrosão da solução, possivelmente por adsorção do inibidor entre a interface com o metal (PENG, 2018).

O controle do processo corrosivo naftênico nas refinarias de petróleo é tão difícil devido à agressividade da sua corrosão, porque depende em grande parte das propriedades químicas dos ácidos naftênicos presentes no petróleo, tais como o seu peso molecular e estrutura química (HAYNES, 2006).

A melhor forma de prevenir a corrosão naftênica é utilizando metais de metalurgia adequada, sendo os aços mais resistentes os aços inoxidáveis austeníticos da série 300L com teor de molibdênio (TRASATTI; GABETTA, 2006) superior ou igual a 2,5 % em peso, tais como os aços inoxidáveis austeníticos da classe 317L.

8.4. Conclusões do Capítulo

Este capítulo analisou o processo de corrosão por ácidos naftênicos observado numa torre de destilação a vácuo de uma refinaria de petróleo brasileira durante o encerramento da manutenção geral em novembro de 2019. A corrosão por ácidos naftênicos é uma grande preocupação para as refinarias.

A pressão de operação da torre de destilação a vácuo durante os primeiros cinco anos (2013-2018) foi entre 20 até 30 mmHg, tendo o último ano de operação da torre de destilação a vácuo foi registrado uma elevação na pressão de operação da ordem de 30 mmHg a 40 mmHg.

A pressão não é um fator relevante que promova a corrosão por ácidos naftênicos, mas a elevação da pressão contribui para que os ácidos naftênicos condensados aumentem a corrosão do aço. A temperatura de operação flutuou mantendo-se dentro de um patamar médio de 350 °C, dentro da faixa de temperaturas de corrosão naftênica.

Até aproximadamente aos dois primeiros anos de operação, a torre de destilação a vácuo processava um óleo com valores médios de índice de acidez total de cerca de 0,75 mg KOH/g.

No entanto, observa-se um ligeiro aumento após este período, atingindo valores máximos processados de 0,94 mg KOH/g.

Os valores do índice de acidez total aumentaram de dois para cinco anos de funcionamento, finalmente no último ano de funcionamento do equipamento antes da paragem geral para manutenção, houve uma pequena redução para valores próximos de 0,82 mg KOH/g.

A corrosão naftênica foi identificada na região central da torre de destilação a vácuo com perda de espessura e perfuração do costado metálico da torre.

A corrosão intensa e a perda de espessura dos suportes das bandejas da torre também foram identificadas na região inferior da torre de destilação, percebeu-se também a perda de espessura do anel limite que suporta os elementos internos da torre, provavelmente devido à condensação ácida.

O fundo da torre de destilação a vácuo mostrou heterogeneidade de espessura da superfície, com regiões com descolamento visível da camada de sulfetos, devido à concentração de enxofre nos resíduos de destilação, o efeito sinérgico da corrosão por enxofre foi acentuado, agravado pela alta temperatura e pela presença dos ácidos naftênicos.

9. CONCLUSÕES

Em uma refinaria, vários são os locais e os tipos de degradação existentes, seja pela diversidade de equipamentos de processo empregados, seja pela amplitude de produtos processados ou pela presença de materiais contaminantes.

Este trabalho analisou as ocorrências operacionais mais relevantes observadas na refinaria de petróleo Gabriel Passos – REGAP da PETROBRAS. Após analisada a literatura pertinente a cada processo corrosivo, o processo operacional de cada unidade e os mecanismos de danos atuantes nos principais equipamentos, apresenta-se as seguintes considerações finais.

Em relação à corrosão por bissulfeto de amônio na unidade de tratamento de águas ácidas, pertencente a carteira de tratamento de diesel:

O cumprimento da rotina de monitoramento dos teores de contaminantes (H_2S e NH_3) das cargas da unidade. A determinação dos teores de enxofre e nitrogênio são necessários e deve-se balancear a contaminação das cargas para não exceder as concentrações admissíveis.

A corrosão, em sua maioria, é consequência da acumulação de solução em locais de estagnação e de reciclo após parada/partida das unidades, que possam elevar a concentração de contaminantes. Tais eventos poderiam, em grande parte, ser evitados por procedimentos operacionais.

Nos locais onde a acumulação é inevitável, opções de engenharia são possíveis, tais como a adequação metalúrgica ou a alteração do arranjo estrutural dos equipamentos.

Melhoria no sistema de injeção de água de lavagem da unidade, de forma a garantir maior eficiência na remoção dos sais de bissulfeto de amônio (adequação do ponto de injeção, capacidade de injeção, quantidade de pontos e a qualidade do tratamento da água de injeção).

Em relação a degradação do concreto refratário do riser da unidade de craqueamento catalítico fluidizado:

A degradação do concreto refratário em unidade de craqueamento catalítico está associado ao fenômeno de deposição de carbono, intrínseco ao processo de craqueamento catalítico, ocasionando a formação de coque nos sítios e na superfície dos catalisadores de zeólita, e ao ataque pelo gás monóxido de carbono.

Que altera significativamente as propriedades físicas e químicas do revestimento permitindo a corrosão da massa refratária, dos pontos de ancoragem, das malhas hexagonais, com possibilidade de trincamento e destacamento do refratário, resultando em maior possibilidade de danos por *spalling*.

Os processos degradativos observados nos concretos refratários podem ser minimizados pela redução da formação de resíduos do coque nos catalisadores, assim investimentos no processo de regeneração dos catalisadores tipo zeólitas devem ser implementados.

Uma adequada e prévia preparação superficial antes da aplicação do concreto refratário, assim, como a adoção do correto tempo de cura da massa refratária são formas indicadas para se manter a coesão e aderência do concreto.

Em relação à corrosão por amina nos tubos do trocador de calor do sistema de topo da torre regeneradora de DEA da unidade de hidrodessulfurização de nafta craqueada:

A corrosão por amina é encontrada principalmente em áreas onde as fases gasosas apresentam altas concentrações de gases ácidos e onde a água pode condensar, principalmente no sistema de topo das torres regeneradoras de dietanolaminas.

Os resultados dos ensaios indicaram uma perda considerável de espessura da parede dos tubos originada na região externa dos tubos, com perda de contenção.

Não foi observado nenhum processo de trincamento nos tubos, observou-se a predominância da alveolar na superfície externa dos tubos do trocador de calor com a ocorrência de furos.

Foi proposto a instalação do sistema de água de lavagem para diluir a concentração da corrente de DEA no sistema de topo da torre regeneradora, o que possivelmente mitigará o processo corrosivo e o ataque ao material metálico dos tubos do trocador de calor.

Uma rotina para medição e monitoramento da concentração de DEA a montante e a jusante do trocador de calor foi indicada, encontra-se em estudo a aplicação de inibidores de corrosão do sistema.

Em relação à corrosão naftênica observada na torre de destilação a vácuo:

Os ácidos naftênicos constituem uma mistura indefinida de ácidos carboxílicos que estão presentes na composição do petróleo.

Tais ácidos são considerados como contaminantes, pois são responsáveis pela corrosão naftênica ácida das unidades de processamento e refino.

Sua forma de mitigação, em geral, envolvem a correta seleção de materiais, a operação adequada da unidade dentro das variáveis definidas em projeto, a realização de misturas entre óleos brutos para que ocorra a redução do índice de acidez total da carga a ser processada, melhoria da metalurgia e a utilização de inibidores de corrosão químicos.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios laboratoriais para a determinação do IAT nas cargas de petróleo recebidas da camada pré-sal e comparar os dados da corrosividade dos petróleos da Bacia de Campos;
- Desenvolver ensaios de corrosão em diferentes materiais metálicos, como nos aços inoxidáveis duplex, Monel, Inconel, aço inoxidável austenítico 317L com a exposição em eletrólitos contendo bissulfeto de amônio;
- Realizar testes de performance na dessalgadora das unidades de refino, visando um confronto das informações entre as diferentes plantas de processamento de petróleo no Brasil;
- Pesquisar técnicas mais robustas de remoção de sais, principalmente os cloretos, nas cargas de petróleo processadas atualmente;
- Propor estudos na aplicação de inibidores de corrosão nas seções da torre de destilação a vácuo, visando a viabilidade da implantação deste método de controle de corrosão.

REFERÊNCIAS

- ABADIE, E. **Processos de refino**: Craqueamento Catalítico. Curso de formação de operadores de refinaria. Petrobras: Curitiba, 2003. Disponível em: < [http://www.ifba.edu.br/professores/iarasantos/ENG%20504%20 %20Processos%20 Qu%C3%ADmicos/literaturas/Apostilas%20Petrobr%C3%A1s/processosderefino.pdf](http://www.ifba.edu.br/professores/iarasantos/ENG%20504%20%20Processos%20Qu%C3%ADmicos/literaturas/Apostilas%20Petrobr%C3%A1s/processosderefino.pdf) >
- AGHEL, B., SAHRAIE, S., HEIDARYAN, E. Carbon dioxide desorption from aqueous solutions of monoethanolamide and diethanolamine in a microchannel reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 237, p. 116-390, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116390>
- AKPANYUNG, K.V. *et al.* An overview of ammonium chloride (NH₄Cl) corrosion in the refining unit. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1378, n. 2, p. 022-089, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/2/022089>
- ALI, M., UL-HAMID, A., ALHEM, L.M., *et al.* Review of common failures in heat exchangers – Part I: Mechanical and elevated temperature failures. **Engineering Failure Analysis**, v.109, p. 104-396, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104396>
- ALVISI, P. P; LINS, V. F, C. Acid salt corrosion in a hydrotreatment plant of a petroleum refinery. **Engineering Failure Analysis**, v. 15, n. 8, p. 1035–1041, 2008. DOI: [doi:10.1016/j.engfailanal.2007.11.014](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2007.11.014)
- ALVISI, P. P. **Corrosão em meio aquoso, a altas temperaturas e a fragilização do aço em refinarias de petróleo**: mecanismos e mitigação. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. Disponível em: < https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFMG_1d8119f0ae265fbb2b70f52176623f9d >
- ALVISI, P. P.; LINS, V. F. C. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. **Engineering Failure Analysis**, v. 18, n. 5, p. 1403–1406, 2011. DOI: [doi:10.1016/j.engfailanal.2011.03.019](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.03.019)
- ALUVIHARA, S., PREMACHANDRA, P. Sufficiency of the Corrosiveness of Petroleum Oils on the Decay of Metal. **Materials Science**, v. 137, p. 145-165, 2019. Disponível em: < <http://www.worldscientificnews.com/wp-content/uploads/2019/09/WSN-137-2019-145-165.pdf> >
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API RP 571**: Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. Washington: 3. ed. API, 2011.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API RP 932-B**: Design, materials, fabrication, operation, and inspection guidelines for corrosion control in hydroprocessing reactor effluent air cooler (REAC) system. Washington: API, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A516**: Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, for Moderate- and Lower-Temperature Service. Pennsylvania: ASTM, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A789**: Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless-Steel Tubing for General Service. Pennsylvania: ASTM, 2022.

AMIR, Q. M., CHADRASEKARAN, K., SRINIVASAN, S., YAP, K. M. Naphthenic Acid Corrosion Prediction Using Crude Corrosivity JIP Model – Evaluation and Validation. NACE-2018-11381, NACE - **International Corrosion Conference Series**. Corrosion Conference and Expo, 2018. Disponível em: <
<https://onepetro.org/NACECORR/proceedings/CORR18/All-CORR18/NACE-2018-11381/126168>>

ANDRÉS, C. W., MOLINÉ, M. N., CAMELLI, S., MARTINEZ, A. G. T. Slag corrosion of alumina-magnesia-carbon refractory bricks by different approaches. *Ceramics International Journal*, v. 46, p. 24495–24503, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.236>

ANGELO, J.D., BENNECER, A., PICTON, P., *et al.* Eddy current analysis of shipped stainless steel heat exchanger bundle. *Case Studies in Nondestructive Testing and Evaluation*, v. 6, p. 89–93, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.csndt.2016.11.003>

ASM Handbook, **Failure Analysis and Prevention**, Almere, ASM International, 2002.

BARANWAL, P. K.; RAJARAMAN, P. V. Electrochemical investigation on effect of sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) and ammonium chloride (NH_4Cl) on carbon steel corrosion. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, p. 1366-1378, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.05.029>

BARREIRO, W. G., SILVA, F. A., SOTELINO, E. D. Thermo-mechanical behavior of stainless-steel fiber reinforced castable refractory: Experimental and numerical analysis. *Construction Building Materials*, v. 240, p. 117–881, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117881>

BARREIRO, W. G., SILVA, F. A., SOTELINO, E. D., GOMES, O. F. M. The influence of alumina content on the chemical and mechanical behavior of refractory concretes fired at different temperatures. *Construction Building Materials*, v. 187, p. 1214–1223, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.065>

BASTOS, P. D. A. *et al.* A corrosion evaluation of mild carbon steel in reclaimed refinery stripped sour water. **Journal of Environmental Management**, v. 272, p. 080-111, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111080>

BECK, H. H. *et al.* Failure analysis of an oil refinery sour water stripper overhead piping loop: Assessment and mitigation of erosion problems. **Engineering Failure Analysis**, v. 96, p. 88–99, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.09.035>

BENZIANE, M. *et al.* Numerical study of elbow corrosion in the presence of sodium chloride, calcium chloride, naphthenic acids, and sulfur in crude oil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 198, p. 108-124, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108124>

BIZZI, L. A.; *et al.* **Recursos minerais energéticos**: Petróleo. CPRM. Brasília, 2003, p. 541-552. Disponível em: <
http://www.cprm.gov.br/publique/media/recursos_minerais/livro_geo_tec_rm/capX_a.pdf>

BRADY, M. P. Corrosion of stainless steels in the riser during co-processing of bio-oils in a fluid catalytic cracking pilot plant. *Fuel Process Technology*, v. 159, p. 187–199, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.041>

BRADT, R. C. Fracture testing of refractories, past, present, and future. *Ceramics Society Building*, v. 67, p. 1176–1179, 1988. Disponível em: <
<https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/7161192>>

BRADT, R. C., CUNHA-DUNCAN, F. N. Fracture of refractories. *Cerâmica*, v. 49, p. 199–215, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132003000400003>

BROSNAN, D. A. **Corrosion of refractories**. In: *Refractories Handbook*, New York: CRC Press, 2004, 499 p. ISBN-13: 978-0-8247-5654-3. Doi: <https://doi.org/10.1201/9780203026328>

BUGAJSKI, M., HORN, D. G., NIX, R. I. New multifunctional castable refractories for fluid catalytic cracking units in refineries. In: Smith JD (ed). *Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories*, Wiley, American Ceramic Society, New York, pp. 921–925, 2005. ISBN 9781627080941

CABRELON, M. D., PEREIRA, A. H. A., MEDEIROS, J., TOLEDO-DILHO, R. D., RODRIGUES, J. A. Effect of the exposure time in cokemaking atmosphere on the microstructure and properties of a refractory castable used in the petrochemical industry. *Cerâmica*, v. 58, p. 346, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132012000200009>

CABRELON, M. D., ALVES, H., MEDEIROS, J., TOLEDO-FILHO, R. D. Effect of time of exposure to the atmosphere coking on the properties of castable refractory used in industry petrochemical. *Cerâmica*, v. 58, p. 195–204, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132012000200009>

CARDOSO, F. AA, INNOENTINI, M. D. M., MIRANDA, M. F. S., VALENZUELA, F. A. O., PANDOLFELLI, V. C. Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castable. *Journal European Ceramics Society*, v. 24, p. 797–802, 2004. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00326-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00326-1)

COELHO, A. D. **Tratamento das águas ácidas de refinaria de petróleo pelos processos fenton e foto-fenton**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <
<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/teses-de-doutorado/2004/260-tratamento->

[das-aguas-acidas-de-refinaria-de-petroleo-pelos-processos-fenton-e-foto-fenton/file](#)

>

CORTE, J.S. *et al.* Failure analysis of AISI 321 tubes of heat exchanger.

Engineering Failure Analysis, v. 56, p. 170–176, 2015. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.03.008>.

CROWLEY, M. S., SCHACHT, C. A. A. A comparison of thermomechanical properties of “as installed” vs “coke filled” refractories for fluid catalytic cracking units. In: Proceedings UNITECR, New Orleans, USA, p. 1643–1652, 1997.

CROWLEY, M. S. Refractory applications in refineries and circulating fluid bed combustors. In: Schacht CA (ed), *Refractories Handbook*. Marcel Dekker Inc., New York, pp 395–414. 2004. (ISBN 9780203026328)

DAMIN, D. G.; MCCOY, J. D. Prevention of corrosion in hydrodesulfurizer air coolers and condensers. Gulf Science & Technology Company, **Materials Performance**, Houston: 23 p., 1978. Disponível em: < <https://www.osti.gov/biblio/6000525>>

DETTMAN, H. D., LIN, N., LUO, J. Refinery corrosion organic acid structure, and Athabasca bitumen. NACE-09336, **Nace International** (ID 09336), 2009. Disponível em: < <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings/CORR09/All-CORR09/NACE-09336/128710>>

DEYAB, M.A. *et al.* Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbon steel and the inhibitive effect by some ethoxylated fatty acids.

Electrochimica Acta, v. 52, n. 28, p. 8105–8110, 2007. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.009>

DIAS, H. P., BARROS, E. V., GOMES, A. O., MOURA, R. R., PINTO, F. E., GONÇALVES, A. S., AQUIJE, G. M. F. V., XU, Z., ROMÃO, W. Corrosion rate studies of AISI 1020 steel using linear, cyclic, and aromatic naphthenic acid standards. **Journal Petroleum Science Engineering**, v. 184, p. 106–474, 2020.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106474>

EISENHARDT, K. M. Building theories form case study research. **Academy of Management Review**. New York: v. 14, n. 4, p. 532–550, 1989. DOI:

<https://doi.org/10.2307/258557>

FARAH, M.A. **Petróleo e seus derivados**: definição, constituição, especificações, características de qualidade. Rio de Janeiro: LTC, 2012, 261 p.

GARCIA-ARRIAGA, V., ALVAREZ-RAMIREZ, J., AMAYA, M., *et al.* H₂S and O₂ influence on the corrosion of carbon steel immersed in a solution containing 3 M diethanolamine. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2268–2279, 2010. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.016>

GARY, J.G.; HANDWERK, G.E.; KAISER, M.J. **Crude oil refining technology and economics**. 5 ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 2007. ISBN 978-0-203-90792-4.

GEORGINA, C., LAREDO, C., LÓPEZ, R., REGINA, E., ÁLVAREZ, M. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. **Fuel**, v. 83, p. 1689-1695, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.02.004>

GHALIB, L., ABDULKAREEM, A., ALI, B.S., *et al.* Modeling the rate of corrosion of carbon steel using activated diethanolamine solutions for CO₂ absorption. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.28, n.8, p. 2099-2110, 2020.

GROVSMAN A. Corrosion Control at Oil Refinery Units. In: **Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry**. Topics in Safety, Risk, Reliability and Quality, v. 32. Springer, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-45256-28>

GURGEL, A.; NETO, A. A. D. **Refino de petróleo e petroquímica**. 2018. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018. Disponível em: http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso_refino_ufrn-final_1.pdf

HASS, F. *et al.* Evaluation of naphthenic acidity number and temperature on the corrosion behavior of stainless steels by using Electrochemical Noise technique. **Eletrochimica Acta**, v. 124, p. 206–210, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.090>

HAU, J. Predicting sulfidic and naphthenic acid corrosion. **Corrosion**, v. 12, n. 12, p. 831–844, 2009. DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3319109>

HAYNES, D. Naphthenic acid bearing refinery feedstocks and corrosion abatement. **AIChE Chicago Symposium**, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000024>

HICKMAN, D.A.; MOSNER, K.; RINGER, J.W. A continuous diethanolamine dehydrogenation fixed bed catalyst and reactor system. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 447–453, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.013>.

HIRATA, F. **Avaliação da ocorrência de corrosão naftênica na bateria de pré-aquecimento de carga de uma unidade de HDT**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/URGS_87467100650551dbb70f96a366e2742b>

HPImpact. HPI companies launch sour water study. **Hydrocarbon Processing**, v. 80, n. 2, p. 85-90, 2001.

HUCINSKA, J. Influence of sulphur on high temperature degradation of steel structures in the refinery industry. **Journal of Materials Science**, v. 9, p. 16-24. Corpus ID: 137083061, 2006.

IOFA, Z.A., BATRAKOV, V.V., CHO NGOK, B. Influence of anion adsorption on the action of inhibitors on the acid corrosion of iron and cobalt. **Electrochimica Acta**, v. 9, p. 1645–1653, 1964. Doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(64\)80091-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(64)80091-8)

ISMAIL, A. *et al.* Identifying naphthenic acid corrosion mechanism on heat exchanger unit by computational fluid dynamic simulation. **Materials Today: Proceedings**, n. 29, p. 82–87, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.698>

JAMBO, H. C. M. **Processo eletroquímico para conversão de compostos de enxofre em águas residuais de refinaria**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

JIN, P.; ROBBINS, W.; BOTA, G. Mechanism of magnetite formation in high temperature corrosion by model naphthenic acids. **Corrosion Science**, n. 111, p. 822–834, 2016. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.06.019>

JIN, P., ROBBINS, W., BOTA, G. Effect of sulfur compounds on formation of protective scales in naphthenic acid corrosion in non-turbulent flow. **Corrosion Science**, v. 131, p. 223-234, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.11.027>

LEE, W., VIEIRA, W., ZHANG, S., AHARI, K. G., SARPOOLAKY, H., PARR, C. Castable Refractories. *Journal of International Materials*, v. 46, p. 145–167, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1179/095066001101528439>

LIMA, R. O. Thermal and Catalytic Pyrolysis of Vacuum Waste Generated in Oil Refining. **Dissertation**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.032>.

LIN, H.; LAGAD, V. **Evaluating ammonium chloride corrosion potential with water partial pressure**. Nace-2017-8960, CORROSION 2017, p. 26-30 March. Louisiana, 2017. Disponível em: < <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings/CORR17/All-CORR17/NACE-2017-8960/125399>>

LIU, X. *et al.* A study on the corrosion failure induced by the ammonium chloride deposition in a high-pressure air cooler system. **Engineering Failure Analysis**, v. 112, p. 104-529, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104529>

LIU W., LIU X., GU Y., LIU Y., YU Z., LYU Y., TIAN Y. A new composite consisting of Y zeolite and ZrO₂ for fluid catalytic cracking reaction. *Comp Part B Engineering*, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108317>.

LIU, J. *et al.* Influence law of temperature and turbulence on naphthenic acid corrosion of low carbon steel. **Acta Petroleum Sinica (Petroleum Processing Section)**, v. 32, p. 556–563, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-8719.2016.03.016>.

LLOYD, L. *Handbook of industrial catalysts*. Springer, New York, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-49962-8>

LORDO, S. A. **Primer on organic chloride and their control**. Nalco Energy Services, 2007, 31 p. Disponível em: < <https://pdf4pro.com/amp/cdn/lordo-organic-chlorides-coqa-50717.pdf>>

LUZA, A. P., SSALOMÃO, R., BITENCOURT, C. S., RENDAA, C. G., LUCASA, A. A., ANEZIRISC, C. G., PANDOLDELLI, V. C. Thermosetting resins for carbon-containing refractories: theoretical basis and novel insights. *Journal International Ceramics*, v. 3, p. 10–25, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oceram2020.100025>

LV, Y. R., CHEN, X. D., CHEN, Z. P. Research progress of high temperature naphthenic acid corrosion rules and prevention methods in petrochemical plants. **ASME Pressure Vessels and Piping Conference**, Hawaii. PVP2017-65709, V007T07A016, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1115/PVP2017-65709>

MACINNES, J.M.; AYASH, A.A.; DOWSON, G.R.M. CO₂ absorption using diethanolamine-water solutions in a rotating spiral contactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 1084–1091, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.123>.

MAHAPATRA, M. K. Review of corrosion of refractory in gaseous environment. **International Journal Application Ceramics Technology**, v. 17, p. 606–615, 2020. <https://doi.org/10.1111/ijac.13418>

MAHMOODIAN, M.; QINGI, C. Failure assessment and safe life prediction of corroded oil and gas pipelines. **Journal Petroleum Science Engineering**, v. 151, p. 434–438, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.12.029>

MAMUDU A., EMETERE M., OKOCHA D., TAIWO S., ISHOLA F., ELEHINAFE F., OKORO E. Parametric investigation of indigenous Nigeria mineral clay (Kaolin and Bentonite) as a filler in the Fluid Catalytic Cracking Unit (FCCU) of a petroleum refinery. **Chemical Engineering Journal**, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.09.050>

MANDAL, P. C.; WAHYUDIONO, M.; SASAKI, M. G. Reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acid (NA) using supercritical water for reducing corrosion problems of oil refineries. **Fuel**, v. 94, p. 620–621, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.008>

MARAF, M., STANNISLAU, A., FURIMSKY, E. Handbook of spent hydroprocessing catalysts. Elsevier, Amsterdam, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie200789u>

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. Rio de Janeiro. 2001, 289f. Disponível em: <<http://antigo.ppe.ufrj.br/ppes/production/tesis/jbmariano.pdf>>

MATTAR, F. N. Pesquisa de Marketing: **Metodologia e Planejamento**. São Paulo: Atlas, 1996.

MAZEEDI, A. H. A. *et al.* A Study of galvanic corrosion in flowing ammonium bisulfide solution. **Journal of Geology and Geoscience**, v. 3, n. 1, p. 1-9, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1155/2019/1325169>

MEDDAH, A., BELAGNA, L., BEDDAR, M. Effect of the fiber geometry on the flexural properties of reinforced steel fibre refractory concrete. **Procedia Engineering**, v. 108, p. 185–192, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.135>

MÉNDEZA, J. B. *et al.* High-temperature corrosion of a UNS K03006 steel pipe in a crude oil vacuum residue distillation unit. **Engineering Failure Analysis**, v. 92, p.149–162, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.05.016>

MEYERS, R. A., **Handbook of petroleum refining processes**. 1 ed. New York, USA, Mc Graw Hill, 1986.

MOTOKI, E.; YOSHIMIZU, Y. Damage of petrochemical plant refractory linings. **Journal Japan Technical Association Refractories**, v. 21, n. 4, p. 293-298, 2001.

NASCIMENTO, C. A. O.; MORO, L. F. L. **Petróleo**: energia do presente, matéria-prima do futuro? Revista USP, São Paulo, n.89, março/maio 2011, p. 90-97.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE 06576**: Prediction and assessment of ammonium bisulfide corrosion under refinery sour water service conditions. Houston: NACE, 2006.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE 06577**: Prediction of ammonium bisulfide corrosion and validation with refinery plant experience. Houston: NACE, 2006.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE 07576**: Corrosion Behavior of Steels in Concentrated (NH₄)HS Environments. Houston: NACE, 2007.

NESIC, S., JIN, P. Mechanism of magnetite formation in high temperature naphthenic acid corrosion by crude oil fractions. **Corrosion Science**, v. 115, p. 93–105, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.021>

NEIVA, J. **Conheça o Petróleo**. 4 eds. Rio de Janeiro. Ed. Ao Livro Técnico, 1983.

OLIVEIRA, L. V. **Formação de sais na seção de alta pressão**. Tópicos Especiais em Hidrorrefino: RH/UP/PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2018.

OLIVEIRA, I. R., PANDOLFELLI, V. C. Reologia de concretos refratários na presença de diferentes tipos de aditivo e ligante hidráulico. **Cerâmica**, v. 57, p. 263-269, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132007000300008>

OU, G. *et al.* Prediction of ammonium salt deposition in hydroprocessing air cooler tubes. **Engineering Failure Analysis**, v. 18, p. 1458–1464, 2011. DOI: <http://doi:10.1016/j.engfailanal.2011.04.011>

PARKASH, S. **Refining processes handbook**. Gulf Professional Publishing, Elsevier: Burlington, 2003. ISBN 978-0-7506-7721-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7721-9.X5000-2>

PASHAEI, H., GHAEMI, A. CO₂ absorption into aqueous diethanolamine solution with nano heavy metal oxide particles using stirrer bubble column: Hydrodynamics and mass transfer. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n.5, p. 104-110, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104110>

PATIL, G.V., DHARAP, M.A., MOORTHY, R.I.K. Analytical reconstruction of failure of a shell and tube heat exchanger. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 17, p. 126–135, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11668-016-0219-6>

PATRICK, B. N. Understanding Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Settings. **Dissertation**, University of California, 2015. Disponível em: <
<https://escholarship.org/uc/item/40x9d0x7>>

PENG, J., ROBBINS, W., GHEORGHE, B. Effect of sulfur compounds on formation of protective scales in naphthenic acid corrosion in non-turbulent flow. **Corrosion Science**, v. 131, p. 223-234, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.11.027>

PENG, J., ROBBINS, W., GHEORGHE, B. Mechanism of magnetite formation in high temperature corrosion by model naphthenic acids. **Corrosion Science**, v. 111, p. 822–834, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.06.019>

PENG, J., ROBBINS, W., GHEORGHE, B. High-Temperature Corrosion by Carboxylic Acids and Sulfidation under Refinery Conditions—Mechanism, Model, and Simulation. **Material Science Engineering Chemical**, v. 57, p. 4329–4339, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00250>

PENG, J., ROBBINS, W., GHEORGHE, B. Effect of Thiophenes on High-Temperature Corrosion by Sulfidation and Naphthenic Acids. **Materials Science Energy & Fuels**, v. 33, p. 10365–10371, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02182>

PERINI, N., CORRADINI, P.G., NASCIMENTO, V.P., *et al.* Characterization of AISI 1005 corrosion films grown under cyclic voltammetry of low sulfide ion concentrations. **Corrosion Science**, v. 74, p. 214-222, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.045>

PERKINS, A. Techniques for Monitoring Corrosion and Related Parameters in Field Applications (24203). **NACE International Publication**, 1999. Disponível em: <
<https://store.ampp.org/nace-publication-3t199-2012>>

PETERSEN, J. R. Refractory quality standards for oil refining applications. **Refractories Appl. News**, v. 7, n. 4, p. 24-27, 2002. Disponível em: <
<https://inspectioneering.com/tag/api+936>>

PETROBRAS. **Manual de operação da unidade de tratamento de águas ácidas U-613**. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 2020. 28 p.

PETROBRAS. **Manual da monitoração da corrosão do refino**. 2. ed., v. I e II. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 2019.

PETROBRAS. **Relatório de análise de falhas causadas por processo corrosivo nas unidades de hidrorrefino**. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 2018. 114 p.

POIRIER, J., BLOND, E., BILBAO, E., MICHEL, R., COULOMB, A., GILLIVERS, J., BOUSSUGE, M., ZHANG, Y., RYCKELYNK, D., DUSSERRE, G., CUTARD, T., LEPLAY, P. New advances in the laboratory characterization of refractories: testing and modelling. **Metal Research Technology**, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1051/metal/2017068>

PUCHEGGER, S., DOSE, F., LOIDL, D., KROMP, K., JANSSEN, R., BRANNDHUBER, D., HUSING, N., PETERLOK, H. The dependence of the elastic moduli of reaction bonded alumina on porosity. *Journal European Ceramics Society*, v. 27, p. 35–39, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.181>

QADRI, A. A. *et al.* Design of a novel sour water stripping unit. **Proceedings of the 29th European Symposium on Computer Aided Process Engineering**. p. 523–528, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818634-3.50088-6>

QUEIROGA, J. A., CAMPOS, K. S., LENZ e SILVA, G. F. B., SOUZA, D. F., NUNES, E. H. M., VASCONCELOS, W. L. Postmortem study of refractory lining used in FCC units. **Engineering Failure Analysis**, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.08.006>

REICHERT, W., NIEBEN, L. J. P., ETZOLD, S., KROLL, E., TONNESEN, T., TELEE, R. Correlation of thermo-elastic material and corrosion behavior of refractory castable by in-situ measurements. **Ceramics**, v.3, p. 3101–3113, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ceramics30100>

REDDY, R., CHAUBAL, P., PISTORIUS, P. C., PAL, U. Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts. In: Ramana R, Chaubal P, Pistorius P (ed). *Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, Springer International Publishing Copyright Holder, Seattle, pp. 309–319, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48769-4>

RESTREPO, E., VARGASA, F., LÓPEZ, E., BAUDIN, C. The potential of La-containing spent catalysts from fluid catalytic cracking as feedstock of mullite based refractories. *Journal European Ceramics Society*, v. 40, p. 6162–6170, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.051>

RIGAUD, M. Corrosion of refractories and ceramics. In: Revie RW (ed) *Uhlig's Corrosion Handbook*. 3rd edn. John Wiley and Sons: New York, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470872864.ch28>

RODRIGUES, E., IZADDOUST, S., VALECILLOS, J., BILBAO, J., ARANDES, J. M., CASTAÑO, P., EPELDE, E., ELORDI, G. Lessening coke formation and boosting gasoline yield by incorporating scrap tire pyrolysis oil in the cracking conditions of an FCC unit. *Energy Conv Management*, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113327>

RODRÍGUEZ, E., ELORDI, G., VALECILLOS, J., IZADDOUST, S., BILBAO, J., ARANDES, J., CASTAÑO, P. Coke deposition and product distribution in the co-cracking of waste polyolefn derived streams and vacuum gas oil under FCC unit conditions. *Fuel Process Technology*, v. 192, p. 130–139, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.012>

RODRIGUES, J. AA, PANDOFELLI, V. C. Thermal treatment temperature and its influence on the thermal shock parameters of refractory castable. *Interceram*, v. 51, p. 186–189, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620220001.1333>

SADEGHBEIGI, R. **Fluid catalytic cracking handbook**. Gulf Publishing, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01176-2>

SAVELSKI, M. J. *et al.* Retrofit of sour water networks in oil refineries: a case study. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 892–901, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.12.002>

SERRA, F. A. S., PRESTES, E., MEDEIROS, J., VEIGA, J. L. B. C., PANDOLFELLI, V. C. Selection of dense antierosive refractory castable for fluid catalytic cracking units. *Cerâmica*, v. 58, p. 58-13, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132012000100003>

SHARGAY, C. A. *et al.* Ammonium salt corrosion in hydrotreating unit stripper column overhead systems. Paper 99392. **NACE International**: Houston, 1999. Disponível em: < <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings/99392/128452>>

SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oil. **Refining. British Corrosion Journal**, v. 34, p. 125–31, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1179/000705999101500761>

SINGH, A. *et al.* Corrosion of reactor effluent air coolers. Corrosion Paper n. 490, Houston, Texas, USA, **NACE International**: Houston, 1997. Disponível em: < <https://www.osti.gov/biblio/512011>>

SZKLO, A., ULLER, V. C. **Fundamentals of Oil Refining**. Interciência, Rio de Janeiro, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-16348-1>

SPEIGHT, J. G. **The refinery of the future**. Elsevier, New York, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2017-0-04272-6>

SPEIGHT, J.G. **Handbook of petroleum Product analysis**. 2. ed. John Wiley & Sons: New Jersey, 2015. ISBN 978-1-118-36926-5.

SPEIGHT, J. **The chemistry and technology of petroleum**. Marcel, New York, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780824742119>

STEPNOWSKI, P. *et al.* Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. **Water Research**, v. 36, p. 167-2172, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00450-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00450-X)

STEWART, M., LEWIS, O.T. **Heat Exchanger Equipment Field Manual**, New York, Elsevier, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07786-4>

STOCCO, L. H. *et al.* A risk reduction approach for academic research labs: A case study on naphthenic corrosion. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 64, p. 61-104, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2020.104061>

TAKASHINA, T. A. **Tratamento da água ácida retificada utilizando processos oxidativos avançados**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

TENG, L. H. Refractory corrosion during steelmaking operations. *Treatment Process Metall*, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096984-8.00006-9>

TESSIDER-DOYER, N., GLANDUS, J. C., HUGER, M. Untypical Young's modulus evolution of model refractories at high temperature. *Journal European Ceramics Society*, v. 26, p. 289–295, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.10.028>

TRASATTI, S. P.; GABETTA, G. Study of naphthenic acid corrosion by neural network. **Corrosion Engineering Science Technology**, v. 41, p. 200–211, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1179/174327806X111216>

TREESE, S. A. **The origins and fates of chlorides in hydroprocessing units**. *PTQ*, v. 3, 2019, p. 57-65.

VAIDYA, P.D.; KENIG, E.Y. Kinetics of carbonyl sulfide reaction with alkanolamines: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 207–211, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.009>.

WONG, S. F.; LIM, J. S. DOL, S. S. Crude oil emulsion: a review on formation, classification, and stability of water-in-oil emulsions. **Journal Petroleum Science Engineering**, v. 135, p. 498–504, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.006>

WU, X. Q. *et al.* Resistance of molybdenum-bearing stainless steels and molybdenum-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion–corrosion. **Corrosion Science**, v. 46, p. 1013–1032, 2004. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)-6)

XIAOFEI, Z., TAO, M., XIAOCHUN, H., JINDE, Z., XIAOYI, W., SIXIAN, R. Flow accelerated naphthenic acid corrosion during high acid crude oil refining. **Engineering Failure Analysis**, v. 117, p. 104-802, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104802>

YÉPEZ, O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. **Fuel**, v. 84, p. 97–104, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.003>

YILDIRIM, O., KISS, A.A., HÜSER, N., *et al.* Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 371-391, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.121>

YIN, R. K. **Estudo de caso: planejamento e métodos**. 2. ed. Porto Alegre. Editora: Bookmam. 2001.

ZHANG, X. L. *et al.* Naphthenic acid corrosion characteristic and corrosion product film resistance of carbon steel and Cr5Mo low alloy steel in secondary vacuum gas oil. **Corrosion Engineering Science Technology**, v. 51, p. 445–454, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/1478422X.2015.1137431>.

ZHU, M. *et al.* Erosion corrosion failure analysis of the elbow in sour water stripper overhead condensing reflux system. **Engineering Failure Analysis**, v. 62, p. 93–102, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2016.01.002>

ARTIGOS PUBLICADOS

NICÁCIO, J. A. P.; LINS, V. F. C.; BRACARENSE, A. Q. **Analysis of corrosion by naphthenic acid in a vacuum distillation tower in a Brazilian oil refinery.** Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. BMSE-D-21-02934R3. 2022.

NICÁCIO, J. A. P.; LINS, V. F. C.; BRACARENSE, A. Q. Degradation of castable refractory in a fluidized catalytic cracking unit of a Brazilian oil refinery: a case study. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 43, p. 539-551, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40430-021-03266-02021>.

NICÁCIO, J. A. P.; LINS, V. F. C.; BRACARENSE, A. Q. Failure analysis in heat exchanger tubes from the top system of the regeneration tower of the hydrotreatment unit in an oil refinery: a case study. **Revista Matéria**, UFRJ, v. 26, n. 03, 12p, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210003.13035>