

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-graduação em Engenharia Química

Dissertação de Mestrado

“Causas e Formas de corrosão na Unidade
de Recuperação de Enxofre da Refinaria Gabriel Passos
(REGAP/PETROBRAS)”

Autora: Eliana Moreira Guimarães
Orientadora: Prof^ª Dr^ª Vanessa de Freitas Cunha Lins

Julho/2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-graduação em Engenharia Química

Eliana Moreira Guimarães

CAUSAS E FORMAS DE CORROSÃO NA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE
ENXOFRE DA REFINARIA GABRIEL PASSOS (REGAP/PETROBRAS)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Corrosão

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Vanessa de Freitas Cunha Lins

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2006

Aos meus pais, Filomeno e Maria Cleusa,
por serem meu exemplo de vida.
Ao Henrique por todo carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre me deu forças para prosseguir.

Agradeço aos meus pais por todo estímulo e aprendizado ao longo da minha vida.

A orientadora, Professora Doutora Vanessa, pela amizade, disponibilidade, paciência, carinho, e acima de tudo, pela seriedade e competência.

Ao Henrique, por toda paciência, amor e ajuda para concretização deste trabalho.

Ao Engenheiro Paulo Pio por toda atenção e ensinamentos.

Ao Engenheiro Claudius pela amizade e a possibilidade de conciliar trabalho e estudo.

A todos os Professores verdadeiros “mestres” na área do conhecimento e ao Departamento de Engenharia Química.

A querida Maria de Lourdes pela fundamental ajuda e por todo carinho.

A Petrobrás por possibilitar o tema e o acesso aos dados para realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer também a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|--|-------|
| LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS..... | xiii |
| LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES..... | xvi |
| RESUMO..... | xvii |
| ABSTRACT..... | xviii |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 001 |
| 1.1. RELEVÂNCIA DO TRABALHO..... | 002 |
| 2. OBJETIVOS..... | 002 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 003 |
| 3.1. Unidade de Refino de Petróleo..... | 003 |
| 3.2. Unidade de Recuperação de Enxofre..... | 008 |
| 3.2.1. Descrição do Processo Claus..... | 009 |
| 3.2.2. Descrição da URE..... | 012 |
| 3.2.3. Influência da Temperatura na Conversão de Gás Ácido a Enxofre..... | 015 |
| 3.2.4. Influência do Volume de Ar na conversão de Gás Ácido para Enxofre..... | 017 |
| 3.2.5. Efeito da Pressão na Produção de Enxofre..... | 022 |
| 3.2.6. Efeito das Impurezas na Produção de Enxofre..... | 023 |
| 3.3. Corrosão na URE..... | 027 |
| 3.3.1. Corrosão por H ₂ S..... | 027 |
| 3.3.2. Corrosão por CO ₂ | 033 |
| 3.3.3. Corrosão por SO ₂ /SO ₃ /H ₂ SO ₄ | 035 |
| 3.4. Materiais resistentes à corrosão..... | 046 |

| | |
|---|-----|
| 3.5. Corrosão no Concreto..... | 049 |
| 4. Conseqüências das Paradas da URE..... | 054 |
| 4.1. Conseqüências do vazamento de H ₂ S..... | 056 |
| 4.2. Impactos da queima de H ₂ S no flare com liberação de SO _x | 057 |
| 5. METODOLOGIA..... | 059 |
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 066 |
| 6.1. Parada Setembro/2001..... | 068 |
| 6.2. Parada Dezembro/2002..... | 076 |
| 6.3. Parada Maio/2003..... | 083 |
| 6.4. Parada Novembro/2003..... | 090 |
| 6.5. Parada Janeiro/2004..... | 105 |
| 6.6. Parada Agosto/2004..... | 110 |
| 7. CONCLUSÕES..... | 126 |
| 8. REFERÊNCIAS..... | 127 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----|
| Figura 1: Esquema de Refino(Petrobrás, 2002)..... | 004 |
| Figura 2: Tratamento do GLP e Gás Combustível – DEA (Petrobrás, 2002)..... | 006 |
| Figura 3: Fluxograma da Unidade de Recuperação de Enxofre - URE..... | 013 |
| Figura 4: Catalisador novo e catalisador com parte desativado..... | 017 |
| Figura 5: Composição de equilíbrio da oxidação do H ₂ S com O ₂ em função da proporção volumétrica entre os dois gases (Bersou, 1967)..... | 018 |
| Figura 6: Efeito do conteúdo de ar na eficiência geral do Processo Claus (Bersou, 1967)..... | 019 |
| Figura 7: Efeito de variações na admissão de ar na relação H ₂ S:SO ₂ e na a eficiência do processo (Bersou, 1967)..... | 020 |
| Figura 8: Variação de Oxidação do H ₂ S com O ₂ em chama livre (Bersou, 1967)..... | 021 |
| Figura 9: Efeito da pressão e temperatura na eficiência de produção do enxofre (Bersou, 1967)..... | 022 |
| Figura 10: Controle de ar em função da concentração de H ₂ S e hidrocarbonetos no gás ácido..... | 024 |
| Figura 11: Esquema da movimentação do hidrogênio na trinca..... | 029 |
| Figura 12: Mecanismo de formação de gás hidrogênio no interior do metal..... | 030 |
| Figura 13: Fissuração pelo Hidrogênio..... | 031 |
| Figura 14: Gráfico da taxa de corrosão em função da vazão de condensado e concentração de CO ₂ | 034 |
| Figura 15: Corrosão de aço carbono em ácido sulfúrico como função da concentração e temperatura (Fontana & Greene, 1978)..... | 040 |
| Figura 16: Processo URE – Seleção do equipamento a ser estudado..... | 060 |
| Figura 17: Desenho do Projeto do Permutador de Calor 114-E-02 (caldeira 2)..... | 062 |
| Figura 18: Desenho do Projeto do Vaso de Pressão 114-V-07..... | 062 |

| | |
|--|-----|
| Figura 19: Simulação da saturação do gás ácido..... | 065 |
| Figura 20: Gráfico da relação da carga e porcentagens de CO ₂ e H ₂ S – Parada 2001... | 070 |
| Figura 21: Gráfico da %H ₂ S com a relação Ar/Gás e Soma de Hidrocarbonetos – Parada 2001..... | 074 |
| Figura 22: Gráfico das temperaturas no permutador e Carga na Unidade – Parada 2001..... | 075 |
| Figura 23: Gráfico da relação da carga e porcentagens de CO ₂ e H ₂ S – Parada 2002... | 077 |
| Figura 24: Gráfico do conteúdo de H ₂ S com a relação Ar/Gás e a soma de Hidrocarbonetos – Parada 2002..... | 078 |
| Figura 25: Gráfico das temperaturas no permutador e Carga na Unidade – Parada 2002..... | 082 |
| Figura 26: Gráfico da relação da carga e porcentagens de CO ₂ e H ₂ S – Parada 2003/1..... | 084 |
| Figura 27: Gráfico da concentração de H ₂ S com a relação Ar/Gás e Soma de Hidrocarbonetos – Parada 2003/1..... | 085 |
| Figura 28: Depósito escuro e aderente no feixe do Permutador 114-E-02..... | 087 |
| Figura 29: Gráfico das temperaturas no permutador e Carga na Unidade – Parada 2003/1..... | 089 |
| Figura 30: Gráfico da relação da carga e porcentagens de CO ₂ e H ₂ S – Parada 2003/2..... | 091 |
| Figura 31: Gráfico da concentração de H ₂ S com a relação Ar/Gás e a soma de Hidrocarbonetos – Parada 2003/2..... | 092 |
| Figura 32: Gráfico das temperaturas no permutador e Carga na Unidade – Parada 2003/2..... | 095 |
| Figura 33: Corrosão inferior do espelho do lado do carretel..... | 096 |
| Figura 34: Corrosão nos cordões de solda de selagem dos tubos..... | 097 |
| Figura 35: Depósito de consistência pastosa formando um não aderente na seção inferior do carretel, sobre a seção inferior do espelho..... | 098 |

| | |
|--|-----|
| Figura 36: Depósito de consistência pastosa no bocal de saída..... | 099 |
| Figura 37: Corrosão severa no trecho inferior do carretel..... | 100 |
| Figura 38: Furo comunicante da camisa de vapor da bota..... | 100 |
| Figura 39: Processo corrosivo de médio a severo no tubo de saída de enxofre..... | 101 |
| Figura 40: Colarinho de reforço ao carretel..... | 102 |
| Figura 41: Corrosão interna do tubo de selagem..... | 103 |
| Figura 42: Perda de espessura no cordão de solda da extremidade inferior do tubo interno da camisa de vapor..... | 104 |
| Figura 43: Processo corrosivo severo em um ponto localizado internamente ao flange..... | 104 |
| Figura 44: Gráfico da relação da carga e concentração de CO ₂ e H ₂ S – Parada 2004/1..... | 106 |
| Figura 45: Gráfico da concentração de H ₂ S com a relação Ar/Gás e a soma de Hidrocarbonetos – Parada 2004/1..... | 107 |
| Figura 46: Gráfico das temperaturas no permutador e Carga na Unidade – Parada 2004/1..... | 109 |
| Figura 47: Gráfico da relação da carga e concentrações de CO ₂ e H ₂ S – Parada 2004/2..... | 110 |
| Figura 48: Gráfico do teor de H ₂ S com a relação Ar/Gás e soma de Hidrocarbonetos – Parada 2004/2..... | 111 |
| Figura 49: Gráfico das temperaturas no permutador e Carga na Unidade – Parada 2004/2..... | 114 |
| Figura 50: Vazamento nas soldas de selagens dos tubos no espelho oeste do trocador de calor..... | 115 |
| Figura 51: Processo corrosivo leve nas adjacências dos cordões de soldas do espelho leste do trocador de calor..... | 116 |
| Figura 52: Resíduo pastoso de cor cinza na seção inferior do carretel..... | 117 |
| Figura 53: Acúmulo de enxofre solidificado em toda seção interna do carretel..... | 118 |

| | |
|--|-----|
| Figura 54: Inspeção visual interna na chapa do carretel..... | 119 |
| Figura 55: Trinca na solda entre a linha de enxofre e a camisa de vapor..... | 120 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1: Porcentagem de enxofre nos produtos do refino (Petrobrás, 2002)..... | 008 |
| Tabela 2: Vazões de gás ácido produzido (valor médio de agosto 2005)..... | 009 |
| Tabela 3: Composição média do gás ácido..... | 010 |
| Tabela 4: Recuperação típica do Processo Claus..... | 012 |
| Tabela 5: Proporção do volume de gás e conversão..... | 018 |
| Tabela 6: Efeito dos hidrocarbonetos na quantidade de ar necessária para a queima de H ₂ S..... | 023 |
| Tabela 7: Proporção da conversão de COS em S..... | 026 |
| Tabela 8: Limites de tolerância / Tempo de exposição ao H ₂ S..... | 057 |
| Tabela 9: Efeitos da concentração de SO ₂ | 058 |
| Tabela 10: Dados do Permutador de Calor 114-E-02..... | 061 |
| Tabela 11: Dados do Vaso de Pressão 114-V-07..... | 061 |
| Tabela 12: Dados de processo em que a diferença do valor calculado e o obtido é igual a zero..... | 071 |
| Tabela 13: Dados de processo em que ocorreu excesso de ar na unidade..... | 072 |
| Tabela 14: Dados de processo em que houve falta de ar na unidade..... | 072 |
| Tabela 15: Dados em que a admissão de ar na unidade estava ajustada para a carga processada..... | 079 |
| Tabela 16: Dados de excesso de ar na URE..... | 079 |
| Tabela 17: Dados de processo em que ocorreu falta de ar na URE..... | 080 |
| Tabela 18: Dados de processo em que em que a URE operou em condições ideais para o Processo Claus no período de 12/2002 a 07/2003..... | 085 |
| Tabela 19: Dados de processo em que ocorreu excesso de ar na URE..... | 086 |
| Tabela 20: Dados de processo em que houve excesso de ar na URE..... | 086 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 21: Dados de processo em que a unidade operou com a quantidade de ar ajustada a carga processada..... | 092 |
| Tabela 22: Dados dos dias de geração de excesso de SO ₂ na URE..... | 093 |
| Tabela 23: Dados de processo dos dias em que a admissão de ar na unidade foi menor que a necessária..... | 094 |
| Tabela 24: Dados dos 4 dias que a URE operou com a adequada relação Ar/Gás..... | 107 |
| Tabela 25: Dados de processo dos dias em que ocorreu falta de ar na unidade..... | 108 |
| Tabela 26: Dados de alguns dos dias que a unidade operou com a maior eficiência para produção de enxofre..... | 112 |
| Tabela 27: Dados de processo dos dias em que houve excesso de ar e SO ₂ na URE.... | 113 |
| Tabela 28: Dados de alguns dos eventos que ocorreu falta de ar na URE..... | 113 |
| Tabela 29: Análise Semi-Quantitativa da Pasta usando-se FRX..... | 121 |
| Tabela 30: Identificação dos compostos cristalinos por DRX..... | 121 |
| Tabela 31: Determinação do Teor de Carbono (Leco CS 244) em Amostras Sólidas... | 121 |
| Tabela 32: Diagnostico das condições de operação da URE no período de 2001 a 2004..... | 124 |
| Tabela 33: Resumo das Paradas da URE..... | 125 |

ANEXOS

| | |
|--------------|-----|
| ANEXO A..... | 130 |
| ANEXO B..... | 137 |
| ANEXO C..... | 148 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|---|--|
| A/C | Relação água cimento |
| Al ₂ O ₃ | Alumina |
| ASA | American Standard Code for Pressure Piping |
| C ₂ H ₅ SH | Etil mercaptan |
| C ₂ H ₆ | Etano |
| C ₂ S | Sulfeto de carbono |
| C ₃ H ₈ | Propano |
| C ₄ H ₉ SH | Butil mercaptan |
| Ca(HCO ₃) ₂ | Bicarbonato de cálcio |
| Ca(OH) ₂ | Hidróxido de cálcio |
| CaCO ₃ | Carbonato de cálcio |
| CH ₄ | Metano |
| Cl ⁻ | Íons cloreto |
| CO | Monóxido de carbono |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| CONAMA | Comissão Nacional do Meio Ambiente |
| Copam | Conselho de Política Ambiental |
| CÓS | Sulfeto de Carbonila |
| C _p | Capacidade calorífica a pressão constante |
| DEA | Unidade de Tratamento de gás combustível e gás liquefeito de petróleo com uso de soluções de Di-etano-aminas |
| e | Elétron |
| Ef | Eficiência de recuperação de enxofre |
| FCC | Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido |
| Fe | Ferro |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ | Sulfato de ferro III |
| Fe ²⁺ | Íon de ferro com valência 2 |
| Fe ₂ O ₃ | Óxido férrico |
| Fe ³⁺ | Íon de ferro com valência 3 |

| | |
|---|---|
| FeCO ₃ | Carbonato de ferro |
| FeS | Sulfeto de ferro |
| FeSO ₄ | Sulfato de ferro II |
| GC | Gás Combustível |
| GLP | Gás Liquefeito de Petróleo |
| H ⁺ | Íon hidrogênio |
| H ₂ | Hidrogênio |
| H ₂ CO ₃ | Ácido carbônico |
| H ₂ O | Água |
| H ₂ S | Sulfeto de Hidrogênio |
| H ₂ S ₂ O ₇ | Ácido pirossulfúrico |
| H ₂ SO ₃ | Ácido sulfuroso |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |
| HC | Hidrocarbonetos |
| HCN | Ácido cianídrico |
| HDS | Unidade de Hidrodessulfurização |
| HDT | Unidade de Hidrotratamento |
| HIC | Hydrogen induced cracking - Trincamento induzido por hidrogênio |
| HYSIS | Simulador de Processo de Refino |
| IE | Inspeção de equipamentos |
| N ^o | número |
| N ₂ | Nitrogênio |
| N _{CO2} | fração molar do CO ₂ |
| NH ₃ | Amônia |
| NH ₄ ⁺ | Cátion amônio |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | Sulfato de amônio |
| NO ₃ ⁻ | Íons nitrato |
| O | Oxigênio atômico |
| O ₂ | Oxigênio (gás) |
| OC | Óleo Combustível |
| OH ⁻ | Íon hidroxila |

| | |
|-------------|--|
| P_{CO_2} | Pressão parcial do CO_2 |
| Petrox | Simulador de Processo de Refino e Petroquímica |
| PM | Peso molecular |
| P_T | Pressão total |
| Q | Calor |
| QAV | Querosene de Aviação |
| REGAP | Refinaria Gabriel Passos |
| S | Enxofre |
| SO_2 | Dióxido de enxofre |
| SO_3 | Trióxido de enxofre |
| SO_4^{2-} | Íon sulfato |
| S_p | Taxa de produção de enxofre |
| T | Temperatura |
| TE | Taxa de emissão |
| TIH | Trincamento induzido por hidrogênio |
| UFMG | Universidade Federal de Minas Gerais |
| U.R. | Umidade Relativa |
| U-114 | Unidade de Recuperação de Enxofre |
| URE | Unidade de Recuperação de Enxofre |
| V | Volume |
| 114-E-02 | Permutador de calor |
| 114-V-07 | Vaso de pressão |

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

| | |
|-----------------------|--|
| atm | atmosfera |
| cal/m ³ °C | caloria por metro cúbico grau Celsius |
| cal/mol | caloria por mol |
| cm | centímetro |
| g/mol | grama por mol |
| ° | grau |
| °C | grau Celsius |
| °F | grau Fahrenheit |
| kcal/kmol | quilocaloria por quilomol |
| kg/h | quilograma por hora |
| kgf/cm ² | quilograma força por centímetro quadrado |
| kPa | quilo Pascal |
| m ³ | metro cúbico |
| m ³ /kmol | metro cúbico por quilomol |
| mm/s | milímetro por segundo |
| mm/ano | milímetro por ano |
| mmol/l | milimol por litro |
| mpy | milésimo de polegada de penetração por ano |
| Nm ³ /d | normal metro cúbico por dia |
| Nm ³ /h | normal metro cúbico por hora |
| % | por cento |
| pH | potencial hidrogeniônico |
| ppm | parte por milhão |
| t/d | tonelada por dia |
| µm | micrômetro |

RESUMO

Este trabalho visa contribuir para a determinação das formas e identificação das causas de corrosão do aço carbono, material construtivo empregado em grande parte dos equipamentos da Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) da Refinaria Gabriel Passos (REGAP/PETROBRAS). Os derivados resultantes do refino do petróleo passam por processos de tratamento para atender às especificações relacionadas à corrosividade, teor de enxofre, acidez, odor, formação de compostos poluentes, alteração de cor, dentre outros. Assim, o enxofre é retirado dos produtos na forma de H_2S , gás ácido, e este é enviado para a URE para a produção de enxofre. Os gases presentes na carga da URE são H_2S , CO_2 , SO_2 e SO_3 que, em certas condições, são corrosivos aos equipamentos fabricados em aço carbono. A URE em questão, tem paralisado suas atividades devido ao vazamento de enxofre, ou gás ácido para a atmosfera. Este fato tem ocorrido devido à falha de equipamentos produzida por corrosão severa e generalizada.

A expectativa deste trabalho é que o estudo da corrosão na URE possa contribuir para a melhoria do controle do processo corrosivo, que gera importantes danos, tanto econômicos como ambientais. Devido à corrosão nas instalações da URE, ocorre a parada da unidade, e a carga de gás ácido é incinerada causando poluição ambiental, com a liberação de SO_x para a atmosfera, e a paralisação da produção de enxofre elementar. Foram levantados dados de processo e a partir deles identificadas as prováveis causas da corrosão. A URE não utiliza nenhum método direto de prevenção da corrosão, como revestimentos ou proteção catódica, sendo a corrosão do aço carbono prevenida pelo controle do Processo Claus de produção de enxofre.

Neste trabalho as principais causas da corrosão foram identificadas como o desajuste de entrada de ar na URE comprometendo as reações de formação de enxofre, ocasionando ora excesso de H_2S ora excesso de SO_2 no sistema propiciando desta forma a corrosão na unidade.

ABSTRACT

This work aims at to contribute for the determination of the mechanisms and forms of steel corrosion carbon that occurs in equipment of the Sulphur Recovery Unit (URE) of the Refinery Gabriel Passos (REGAP/PETROBRAS). The products of the refining of the oil pass for treatment processes to take care of to the specifications related to the corrosivity, percentage of sulphur, acidity, odor, formation of pollutant composites, color alteration, amongst others. Sulphur is removed of the products in the form of H₂S, acid gas, and this is sent for the URE for the sulphur production. The gases in the URE are H₂S, CO₂, SO₂ and SO₃ that are corrosive to the equipment manufactured in steel carbon. The URE paralyzes its activities due to the emptying of sulphur, or acid gas for the atmosphere. This fact already occurred due to equipment imperfection produced for severe and generalized corrosion.

The importance of this work is that the study of the corrosion in the URE it will go to contribute for the improvement of the control of the corrosive process, that generates economic serious damages in such a way as ambient. Due to corrosion in the installations of the URE, the stop of the unit occurs, and the acid gas load is burn causing ambient pollution, with the release of SO_x for the atmosphere, and the stoppage of the elementary sulphur production. They had been raised given of process and to leave of them identified the probable causes of the corrosion. The URE does not use no method of prevention of the corrosion, as coverings or cathodic protection, being the corrosion in controlled steel carbon for the control of the Claus Process of sulphur production.

1. INTRODUÇÃO

Os produtos do refino do petróleo passam por processos de tratamento para atender às especificações relacionadas à corrosividade, teor de enxofre, acidez, odor, formação de compostos poluentes, alteração de cor, dentre outros. Para o enquadramento do teor de enxofre esses produtos passam por processos de tratamento e o enxofre é retirado na forma de H_2S , gás ácido. O gás ácido sub-produto dos processos de tratamento é enviado para a URE (Unidade de Recuperação de Enxofre) para a produção de enxofre.

A URE tem paralisado suas atividades em situações de emergência, devido a vazamentos de compostos para a atmosfera, em conseqüência da corrosão nos equipamentos que estão expostos ao meio extremamente corrosivo com H_2S e CO_2 . Uma das paralisações da URE ocorreu pela presença de furos de grandes proporções produzidos por corrosão severa e generalizada no carretel, no espelho e nas soldas de selagem (tubo-espelho) do segundo permutador de calor da unidade (condensador de enxofre) e no vaso de pressão logo após este trocador, sendo estes equipamentos fabricados em aço carbono. Análises revelaram, na região de corrosão, a presença predominante do sulfato ferroso hidratado ($FeSO_4.H_2O$) juntamente com enxofre elementar. Considerando ser o sulfato um composto que resulta do ataque corrosivo ao aço carbono promovido pelo ácido sulfúrico, torna-se plausível a participação deste ácido no processo de corrosão. Com essa paralisação a carga de gás ácido (H_2S) é queimada em um incinerador liberando uma grande quantidade de SO_x para a atmosfera, causando dessa forma poluição ambiental. Essa é a grande importância do estudo de corrosão na URE, reduzir as situações de paralisação da unidade conseqüentemente reduzindo a poluição ambiental.

Este trabalho estuda as formas de corrosão na URE devido a variação da carga processada (composição, vazão e temperatura) e os desvios das condições ideais de operação, identificando as prováveis causa de corrosão.

1.1 RELEVÂNCIA DO TRABALHO

A importância do estudo da corrosão no aço em equipamentos da URE é que, devido ao processo de corrosão, ocorrem vazamentos de gás ácido e enxofre para a atmosfera, provocando prejuízos econômicos e ambientais. A corrosão causa também paradas emergenciais e, neste caso, o gás ácido é queimado no flare (incinerador). Por sua vez, a consequência indesejável da queima do gás no flare é a poluição ambiental com liberação de grande quantidade de SO_x para a atmosfera (Petrobrás, 2002). Os efeitos nocivos da liberação deste gás podem se manifestar na saúde e no conforto da população, na vegetação e na fauna, sobre os materiais (corrosão) e sobre as condições climáticas.

Adicionalmente, com a queima do gás ácido no flare, não há produção de enxofre elementar gerando, assim, prejuízos econômicos.

O método indireto de prevenção de corrosão na URE baseia-se no controle efetivo da entrada de ar na unidade. A falta ou excesso de ar compromete as reações de formação do enxofre pelo Processo Claus, com a formação de excesso de SO_2 quando o ar está em excesso, ou com excesso de H_2S no sistema quando o ar não é suficiente para queimá-lo.

2. OBJETIVOS

Estudar e analisar o fenômeno de corrosão do aço carbono devido à ação dos compostos H_2S , CO_2 , SO_2 e SO_3 presentes no gás ácido da Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) da Refinaria Gabriel Passos REGAP-PETROBRAS, identificando as suas causas, formas e métodos de prevenção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Unidade de Refino de Petróleo

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, com padrões pré-estabelecidos para determinados objetivos, que se denominam frações.

Dessa forma, o petróleo deve ser processado e transformado de forma conveniente, com o propósito de fornecer a maior quantidade de produtos com a melhor qualidade possível. Atingir este objetivo com o menor custo operacional é a diretriz básica do refino. O encadeamento das várias unidades de processo dentro de uma refinaria é o que se denomina Esquema de Refino.

O Esquema de Refino consiste de processos de separação, processos de conversão, processos de tratamento, e, ainda, processos auxiliares. A Figura 1 representa o esquema do processo de refino.

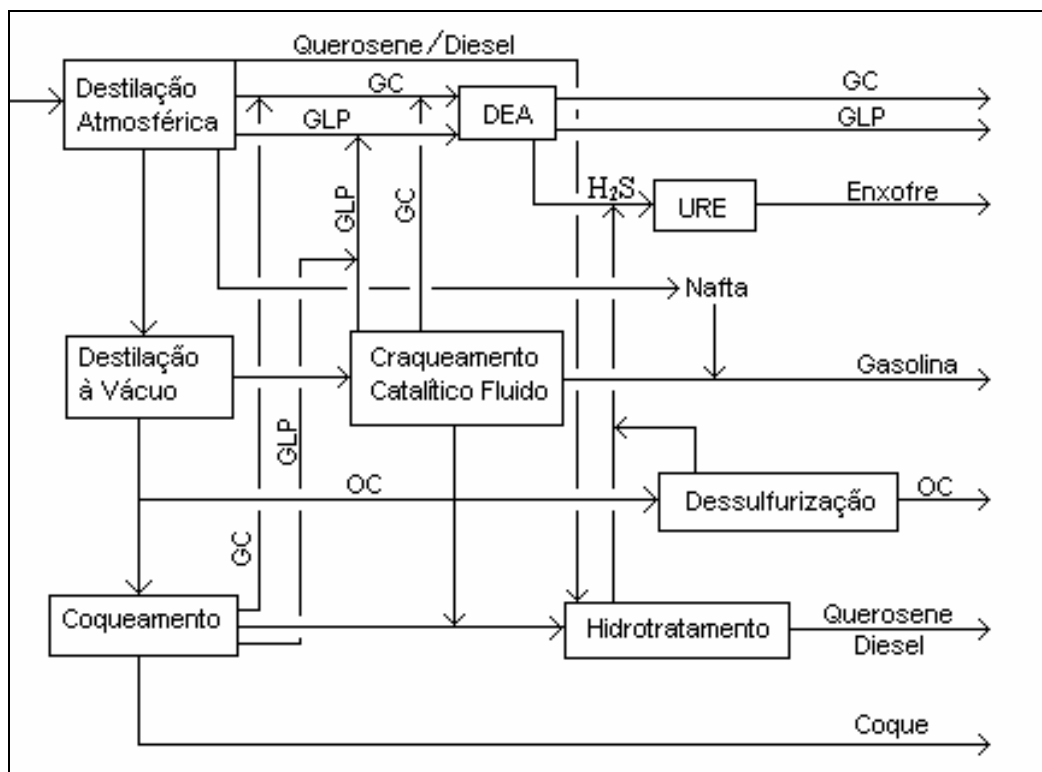


Figura 1: Esquema de Refino (Petrobrás, 2002).

Processos de separação são de natureza física e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida no sentido de retirar dela um grupo específico de componentes. Os processos de separação mais comuns são a destilação atmosférica e a vácuo.

Processos de conversão são de natureza química e visam transformar uma fração em outra(s), ou alterar profundamente a constituição molecular de uma dada fração. Isto pode ser conseguido através de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular. São exemplos de processo de conversão o craqueamento catalítico fluido e o coqueamento.

Processos de tratamento ou acabamento são também de natureza química, porém seus objetivos não são de provocar profundas modificações nas frações e, sim, causar a melhoria de qualidade de cortes semi-acabados (enquadramento das propriedades), eliminando ou reduzindo impurezas presentes em suas constituições. O hidrotratamento (HDT), a

hidrodessulfurização (HDS) e o tratamento DEA (Di-Etanol-Amina), são processos típicos de acabamento das frações refinadas.

Os processos auxiliares se destinam a fornecer insumos à operação dos outros processos, ou tratar rejeitos desses mesmos processos.

Com o processo de refino, tem-se a produção de: Naftas (gasolinas), Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), Gás Combustível (GC), Diesel, Querosene de Aviação (QAV) e Óleos Combustíveis (OC).

A DEA, o HDT e o HDS são processos de tratamento que tem por objetivo remover o enxofre das frações refinadas, afim de que tais frações possam atender às especificações relacionadas à corrosividade, teor de enxofre, acidez, odor, formação de compostos poluentes, alteração de cor, etc. Os rejeitos gasosos com elevado teor de H_2S , gases ácidos, são enviados à Unidade de Recuperação de Enxofre (URE), onde ocorre um processo auxiliar de tratamento de rejeito.

Tratamento DEA

O enxofre como H_2S é removido das frações gasosas (GC e o GLP) pelo tratamento DEA. O esquema do tratamento DEA está mostrado na Figura 2.

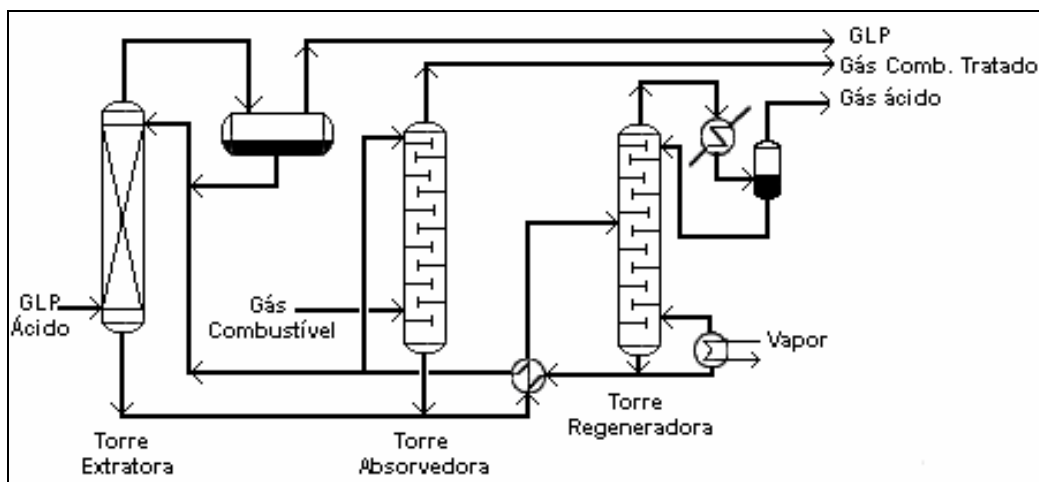


Figura 2: Tratamento do GLP e Gás Combustível – DEA (Petrobrás, 2002).

O Processo de Tratamento DEA baseia-se no fato de soluções de di-etanol-aminas à temperatura ambiente combinarem com H_2S contido no GLP e GC na torre extratora, formando produtos estáveis. Os produtos estáveis formados, entretanto, quando sujeitos ao aquecimento, o que se passa na torre regeneradora, são decompostos, regenerando a solução original e liberando gás ácido rico em H_2S . Este tratamento também remove o dióxido de carbono (CO_2), que, eventualmente, possa estar presente na corrente gasosa.

A grande vantagem deste tratamento consiste na capacidade de regenerar-se a DEA que removeu o H_2S e/ou o CO_2 , produzindo, paralelamente, uma corrente bastante rica em enxofre que é aproveitada na URE.

Hidrotratamento

O Hidrotratamento é um processo de tratamento de frações do petróleo médias (querosene e diesel) e pesadas (gasóleos, resíduos) com hidrogênio na presença de um catalisador, cuja finalidade é estabilizar um determinado corte de petróleo ou eliminar compostos indesejáveis dos mesmos. A estabilização de frações de petróleo é conseguida por meio da hidrogenação de compostos reativos presentes, como por exemplo, as mono-olefinas e

diolefinas. Os elementos indesejáveis removidos por hidrogenação incluem: enxofre, nitrogênio, oxigênio, halogênios e metais

As condições de operação dependem bastante do tipo de derivado que se deseja tratar. Assim, quanto mais pesada for a fração a ser tratada e maior o teor de impurezas, mais altas deverão ser as condições de temperatura e pressão.

O processamento com hidrogênio é intensamente aplicado, devido principalmente a dois fatores:

- Necessidade de reduzirem-se cada vez mais os teores de enxofre nos derivados, uma vez que os gases de queima deste elemento (SO_2 e SO_3) são altamente poluentes;
- Novas tecnologias permitiram a produção de hidrogênio a preços razoavelmente baixos, tornando os processos de hidrogenação econômicos (o hidrogênio pode ser obtido de uma corrente gasosa de unidades de reforma catalítica à vapor).

Hidrodessulfurização

A Unidade de Hidrodessulfurização (HDS) reduz em mais de 20 vezes a concentração de enxofre do óleo diesel usado em veículos pesados (Petrobrás, 2002).

A HDS é composta por quatro partes. A primeira, chamada Unidade de Geração de Hidrogênio, produz hidrogênio praticamente puro por meio da reação entre gás natural e vapor de água. Depois disso, ele é combinado com diesel aquecido na HDS propriamente dita. O enxofre presente no combustível se associa com o hidrogênio, gerando gás ácido e outros compostos. O gás ácido gerado é encaminhado à Unidade de Recuperação de Enxofre.

O HDS também é um processo de hidrotratamento porém em condições de temperaturas e pressões mais brandas.

A URE recupera o enxofre do gás ácido proveniente das unidades de tratamento. Na Refinaria Gabriel Passos (REGAP) da Petrobras, esta Unidade também é conhecida como U-114.

Na Tabela 1 encontram-se os teores de enxofre nos produtos do petróleo: o GLP, as naftas (gasolina), o QAV e o diesel passaram por tratamento para redução do teor de enxofre.

Tabela 1: Porcentagem de enxofre nos produtos do refino (Petrobrás, 2002).

| Carga | % Enxofre (ppm) |
|----------------------------|------------------------|
| Gás Combustível | - |
| Gás Liquefeito de Petróleo | 76 |
| Nafta pesada | 150 |
| Querosene de aviação | 26 |
| Gasolina | 50 |
| Diesel 50 | 50 |
| Diesel 500 | 500 |
| Óleo Combustível | 7093 |
| Óleo Combustível -1A/2A | 9791 |
| Óleo Combustível -4A/6A | 10000 |
| Asfalto | 10000 |
| Coque | 8160 |
| Reformado | 10 |

3.2. Unidade de Recuperação de Enxofre

O enxofre é removido das correntes gasosas provenientes das unidades de processo de refino: Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) pelo tratamento DEA, Unidade

de Hidrodessulfurização (HDS) e Unidade de Hidrotratamento (HDT). Essa remoção é necessária para que a legislação ambiental seja obedecida, no que diz respeito às emissões de SO_x. Também é desejável que se recupere o enxofre elementar que pode ser vendido. Na Tabela 2, encontram-se as vazões de gás ácido produzido em cada unidade.

Tabela 2: Vazões de gás ácido produzido (valor médio de agosto 2005)

| Unidades | Vazão Gás Ácido Nm³/h |
|-----------------|---|
| DEA | 950 |
| HDT | 800 |
| HDS | 80 |

3.2.1. Descrição do Processo Claus

A produção de enxofre é conseguida por meio da oxidação parcial do H₂S contido no gás ácido, através do Processo Claus. Tal processo consiste na combustão de parte da corrente rica em gás sulfídrico, com um terço da quantidade estequiométrica de ar necessária, e posterior reação de dióxido de enxofre resultante dessa queima com gás sulfídrico restante, na presença de um catalisador de alumina, a fim de se produzir o enxofre elementar (Filho, 2004).

A determinação da razão de ar para a queima do H₂S é baseada em análises da corrente de gás ácido que entra na unidade, que é realizada uma vez ao dia por cromatografia gasosa em base seca. O gás ácido proveniente das unidades de tratamento (DEA, HDT e HDS) que é processado na URE possui a composição apresentada na Tabela 3. Os valores apresentados são a média ponderada em relação ao volume total de gases das análises realizadas no período de janeiro a agosto de 2005.

Tabela 3: Composição volumétrica média do gás ácido

| Substância | Porcentagem em volume (%) |
|--------------------------------------|---------------------------|
| SOMA DE HC* | 1,4 |
| O ₂ + N ₂ + CO | 0,6 |
| HIDROGÊNIO | 5,0 |
| CO ₂ | 25,1** |
| H ₂ S | 64,9 *** |
| H ₂ O | 3,0 **** |
| RELAÇÃO AR/GÁS | 2,0 |

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

** % de CO₂

Máximo: 76 Mínimo: 0

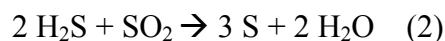
*** % de H₂S

Máximo: 96 Mínimo: 46

**** percentagem adotada pelo Laboratório da REGAP em todas as análises. Este valor é adotado há mais de 25 anos. O valor foi estabelecido sem utilizar nenhuma técnica analítica. As análises realizadas na URE são feitas em base seca, tendo-se a conversão para base úmida.

A partir dos resultados destas análises, obtém-se a quantidade teórica necessária de oxigênio para queimar todos os hidrocarbonetos, mais $\frac{1}{3}$ do H₂S, que é então convertida numa quantidade equivalente de SO₂.

É queimado $\frac{1}{3}$ do H₂S presente, reagindo o restante com SO₂ formado, conforme as reações (1) e (2) abaixo:



Para que a máxima produção de enxofre possa ser obtida é importante que a vazão de ar necessária à reação (1) seja estequiometricamente controlada. As reações (1) e (2) são exotérmicas, e o calor liberado é aproveitado para a geração de vapor d'água de média pressão (17,5 kgf/cm²) e baixa pressão (3,5 kgf/cm²) superaquecidos.

Pelo Processo Claus, a carga de gás ácido é convertida a enxofre gasoso nas formas alotrópicas S₂, S₆ e S₈. O enxofre gerado na fase gasosa precisa ser condensado para ser recuperado na forma líquida. A recuperação de enxofre expressa a eficácia da planta sobre a eficiência do processo (Silva e Vidal, 1991).

Um acompanhamento da URE pelo processo Claus constitui-se no cálculo da relação ar/gás ácido. Pelo cálculo da relação ar/gás ácido, podem ser realizadas as seguintes avaliações adicionais (Silva e Vidal, 1991):

- Confrontação com a relação ar/gás ácido “setada”, podendo uma eventual diferença entre ambas ser creditada a erro na medição de gás ácido ou de ar, ou ainda, a pontos de injeção ou aeração excessiva;
- Checagem da análise cromatográfica.

É adequado controlar a relação ar/gás ácido, a temperatura da fase catalítica, e a qualidade da carga com teor de hidrocarbonetos (cerca de 0,5% vol.) para que se atenda a percentagem de recuperação descrita na literatura (Silva e Vidal, 1991).

Na Tabela 4, encontra-se a recuperação típica de unidades Claus em função da composição da carga e do número de reatores da fase catalítica.

Tabela 4: Recuperação típica do Processo Claus (Bersou, 1967).

| % H ₂ S na Carga (Base Seca) | Recuperação (%) | | |
|--|-----------------|------------|------------|
| | 2 reatores | 3 reatores | 4 reatores |
| 50 | 93,9 | 95,3 | 96,5 |
| 60 | 94,4 | 95,7 | 96,7 |
| 70 | 94,7 | 96,1 | 96,8 |
| 80 | 95,0 | 96,4 | 97,0 |
| 90 | 95,3 | 96,6 | 97,1 |

Silva e Vidal (1991) ressaltam que a temperatura de operação dos reatores não deve ser inferior a 210°C para evitar a condensação de enxofre.

3.2.2. Descrição da URE

A URE (U-114) foi projetada para produzir 73,4 toneladas de enxofre por dia. Atualmente, esta unidade está adaptada para a produção em torno de 35 t/d. A unidade entrou em operação em março de 1984 e seu projeto prevê uma recuperação de cerca de 95% de enxofre da carga, com uma pureza de 99,8%.

A unidade de enxofre permite o processamento de H₂S em várias proporções, desde 5% até 99%, sendo o restante, CO₂ ou gás inerte (Manual de Operação, 1982). Porém a prática operacional recomenda que se pode trabalhar com uma faixa mais estreita de concentração de H₂S, de 56% até 82%, devido ao controle mais efetivo de admissão de ar na unidade para o Processo Claus.

A recuperação de enxofre é calculada pela fórmula:

$$\text{Conversão (\%)} = (\text{enxofre produzido} \times 100) / (\text{enxofre total presente na carga})$$

A Figura 3 apresenta o fluxograma da URE.

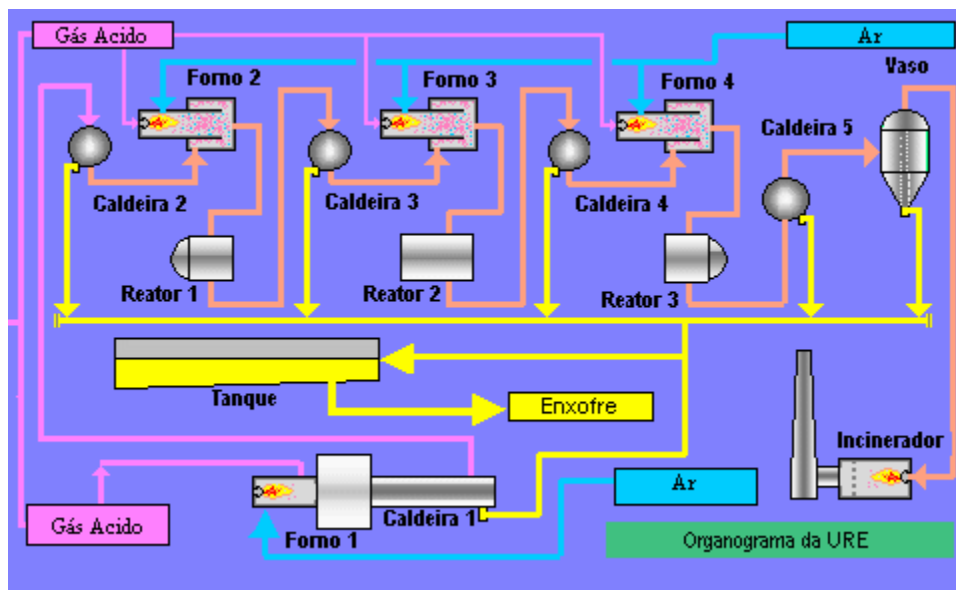


Figura 3: Fluxograma da Unidade de Recuperação de Enxofre – URE

O gás ácido é a carga na URE, entrando na unidade a uma pressão de $1,29 \text{ kgf/cm}^2$ absoluta e a uma temperatura de 90°C .

A carga de gás que chega a URE é dividida em duas correntes: uma delas, em maior quantidade, segue para uma câmara de combustão (Forno 1), indo o restante para os queimadores em linha, onde a temperatura destes fornos é controlada por esta admissão de gás ácido (Fornos 2, 3 e 4).

Na câmara de combustão, a carga de gás ácido recebe a quantidade de ar requerida para a combustão do total de hidrocarbonetos e de $\frac{1}{3}$ do H_2S , presentes no gás ácido. A queima de $\frac{1}{3}$ do H_2S ocorre segundo as reações (1) e (2). O SO_2 , produzido pela reação (1) reagirá parcialmente segundo a reação (2), produzindo cerca de 60% do total de enxofre recuperável. A temperatura no interior da câmara de combustão pode atingir valores superiores à 1200°C . Assim, no interior da câmara, o enxofre formado se encontra na fase vapor (ponto de ebulição do enxofre $446,6^\circ\text{C}$), juntamente com vapor d'água, SO_2 e H_2S gasoso. Esta primeira etapa é responsável pela produção de enxofre por meio de uma conversão térmica na ausência de catalisadores.

O gás da câmara principal passa através de uma caldeira recuperadora de calor (Caldeira 1), para ser resfriado, e, ao mesmo tempo, gera vapor de média pressão. A temperatura é então reduzida para 300°C (ponto de solidificação do enxofre 118,9°C), provocando a condensação do enxofre. Este produto vai para um vaso separador que remove o vapor remanescente da fase líquida, e na seqüência escoar para o tanque de enxofre, onde ele é armazenado.

A fração não condensada deixa a caldeira recuperadora, passando para o 1º condensador (Caldeira 2), onde a temperatura dos gases é reduzida para aproximadamente 195°C. O enxofre líquido resultante vai para outro vaso separador, seguindo para o tanque de enxofre. Cada condensador da unidade possui interligado a ele um vaso separador para onde o enxofre escoar ao ser condensado.

O gás remanescente do 1º condensador é aquecido no 1º queimador de linha (Forno 2), onde parte do H₂S, que foi desviado da câmara de combustão, é aqui utilizada como combustível, sendo também queimado com deficiência de ar. Os gases efluentes deste primeiro queimador atingem temperaturas de cerca de 230°C, seguindo diretamente para o primeiro reator, sendo que esta temperatura é controlada pela divisão de gás ácido na entrada da unidade (Reator 1).

Neste reator, há um leito de catalisador de alumina (Al₂O₃), e ocorre a conversão do H₂S e o SO₂ remanescentes em enxofre. O gás efluente do primeiro reator, a uma temperatura próxima a 300°C, é resfriado no 2º condensador (Caldeira 3), ocorrendo mais uma condensação de enxofre, uma vez que a temperatura dos gases é reduzida a 180°C.

O gás proveniente do 2º condensador flui para o 2º queimador de linha (Forno 3), onde sua temperatura é elevada para 220°C, seguindo para o segundo reator (Reator 2).

Em face do menor teor de reagentes, a temperatura atinge apenas cerca de 250°C. As reações (1) e (2) novamente ocorrem, formando um pouco mais de enxofre elementar.

O efluente do segundo reator é resfriado no 3º condensador (Caldeira 4), havendo mais uma condensação de enxofre, que, após passar pelo vaso separador, vai para o tanque. Nesse equipamento, o líquido condensado e os gases são resfriados a 165°C.

Os gases desse 3º condensador vão para o 3º queimador de linha (Forno 4), onde, pela queima de H₂S, a temperatura é 205°C. A seguir, os gases irão ao terceiro reator (Reator 3) a para repetição das reações do Processo Claus. A temperatura atinge, à saída desse vaso, à 220°C.

O gás efluente desse último reator é finalmente resfriado a 160°C no 4º condensador (Caldeira 5), o último da série, causando mais uma liquefação do enxofre. O gás residual que deixa o condensador final flui para um vaso coalescedor, onde se processa a última recuperação. Por fim, esse gás residual flui para o incinerador, onde é totalmente queimado e transformado em SO₂. Da base do incinerador, os gases fluem para uma chaminé de grande altura, sendo lançados na atmosfera.

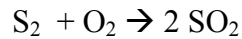
Todas as correntes de enxofre condensadas são reunidas indo para o tanque de enxofre. O enxofre é liquefeito nos condensadores às custas da produção de vapor de baixa pressão, de 3,5 kgf/cm² e 180°C.

3.2.3. Influência da Temperatura na Conversão de Gás Ácido a Enxofre

Calores de Reação

Os calores de reação das reações (1), (2) e (3) estão relacionados abaixo:





$$- 70.940 \text{ cal/mol de S} \quad (3)$$

As reações de formação de enxofre são exotérmicas. Na câmara de combustão (Forno 1) tem-se elevada temperatura (1200°C) devido à grande liberação de calor destas reações. Com isto, nesta câmara tem-se a destruição dos compostos orgânicos do carbono pela queima completa dos mesmos no forno, com formação de CO₂ e H₂O.

A combustão do H₂S puro com a quantidade estequiométrica de ar para formar enxofre atinge a temperatura de 1400°C (Manual de Operação, 1982).

Na conversão térmica, ao se atingir a temperatura de 600°C, a formação do enxofre é favorecida com o aumento da temperatura. Esta conversão atinge um máximo de 75% a aproximadamente 1300°C (Manual de Operação, 1982). Na prática, as temperaturas do forno permanecem entre 1100°C e 1200°C, sendo que, nesta faixa de temperaturas, a conversão é de aproximadamente 60%.

A temperatura do processo também influencia a conversão catalítica. Aumentando-se a temperatura, cujo ajuste é feito pela vazão de carga de gás ácido nos queimadores em linha, a conversão cai a menos de 60% nas proximidades de 450°C, com um mínimo de conversão catalítica a 550°C. Na prática, a temperatura ótima de conversão situa-se em cerca de 250°C (Manual de Operação, 1982; Bersou, 1967).

Como visto, as reações de conversão de gás ácido a enxofre são exotérmicas, e ocorrem com um conseqüente aumento da temperatura, sendo que a temperatura da conversão catalítica pode ser reduzida usando-se uma menor espessura de catalisador (Manual de Operação, 1982).

Um catalisador novo possui toda sua área ativa, sendo que com o seu uso, ele fica com uma região inativa. E esta área inativa contribui para o aumento de temperatura da carga, até que esta penetre na região ativa do catalisador. Esse aumento de temperatura reduz a conversão do H₂S e SO₂ a enxofre, ficando estes compostos sem reagir no processo. A Figura 4

apresenta o processo de desativação do catalisador, a esfera verde representa um catalisador novo. Com o tempo, parte da superfície vai ficando desativada (região rosa). E esta região desativada contribui para o aumento da temperatura e diminuição da eficiência de formação de enxofre.

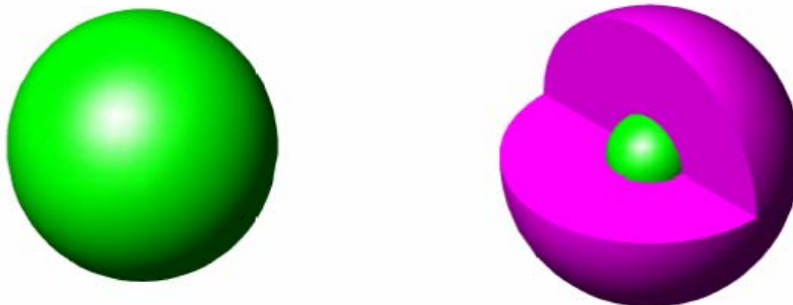


Figura 4: Catalisador novo e catalisador com parte desativada.

Mesmo quando pequenas quantidades de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (compostos de elevado peso molecular) conseguem chegar ao catalisador, estes provocam a desativação contínua pelo depósito de carbono na superfície, o que é chamado de coqueamento (Bersou, 1967). Como normalmente o carbono se deposita na superfície externa do catalisador, esta parte fica inativa, servindo para pré-aquecer os gases, antes de atingir as camadas ativas. Este aquecimento se opõe ao fato de que os gases devem entrar no reator em temperatura só pouco acima da temperatura de condensação do enxofre, devido ao fato de que, em temperaturas elevadas, diminuem a eficiência da reação e menos enxofre será formado (Bersou, 1967).

3.2.4. Influência do Volume de Ar na Conversão de Gás Ácido para Enxofre

A oxidação do H_2S com oxigênio do ar varia de acordo com a quantidade de ar adquirida no processo. A admissão de ar na unidade deve ser controlada estequiometricamente para a máxima conversão de H_2S a enxofre.

A Figura 5 mostra a composição de equilíbrio da oxidação do H_2S com O_2 em função da proporção molar entre os dois gases.

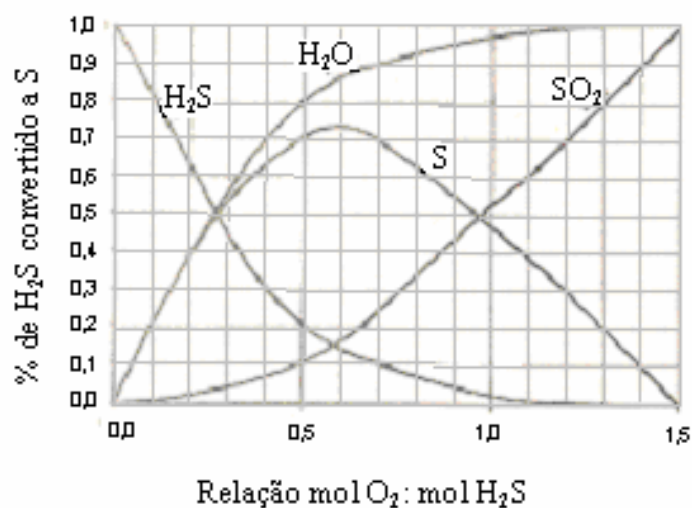


Figura 5: Composição de equilíbrio da oxidação do H_2S com O_2 em função da proporção volumétrica entre os dois gases (Bersou, 1967).

Analisando-se a Figura 5, pode-se verificar a proporção dos gases oxigênio e sulfeto de hidrogênio com a conversão de enxofre. Para uma proporção de 0,5 O_2 : 1,0 H_2S tem-se uma conversão de 70% a enxofre, 10% de SO_2 e sobra 20% de H_2S sem reagir. Na Tabela 5 apresentam-se mais exemplos da relação entre a proporção de O_2 e H_2S e a conversão obtida de S.

Tabela 5: Proporção do volume de gás e conversão

| Proporção | Conversão |
|---|----------------------------------|
| 1,0 O_2 : 1,0 H_2S | 48% de S 52% de SO_2 |
| 1,5 O_2 : 1,0 H_2S | 0% de S 100% de SO_2 |

As Figuras 6 e 7 mostram a perda da eficiência da reação devido ao ar em excesso ou em falta.

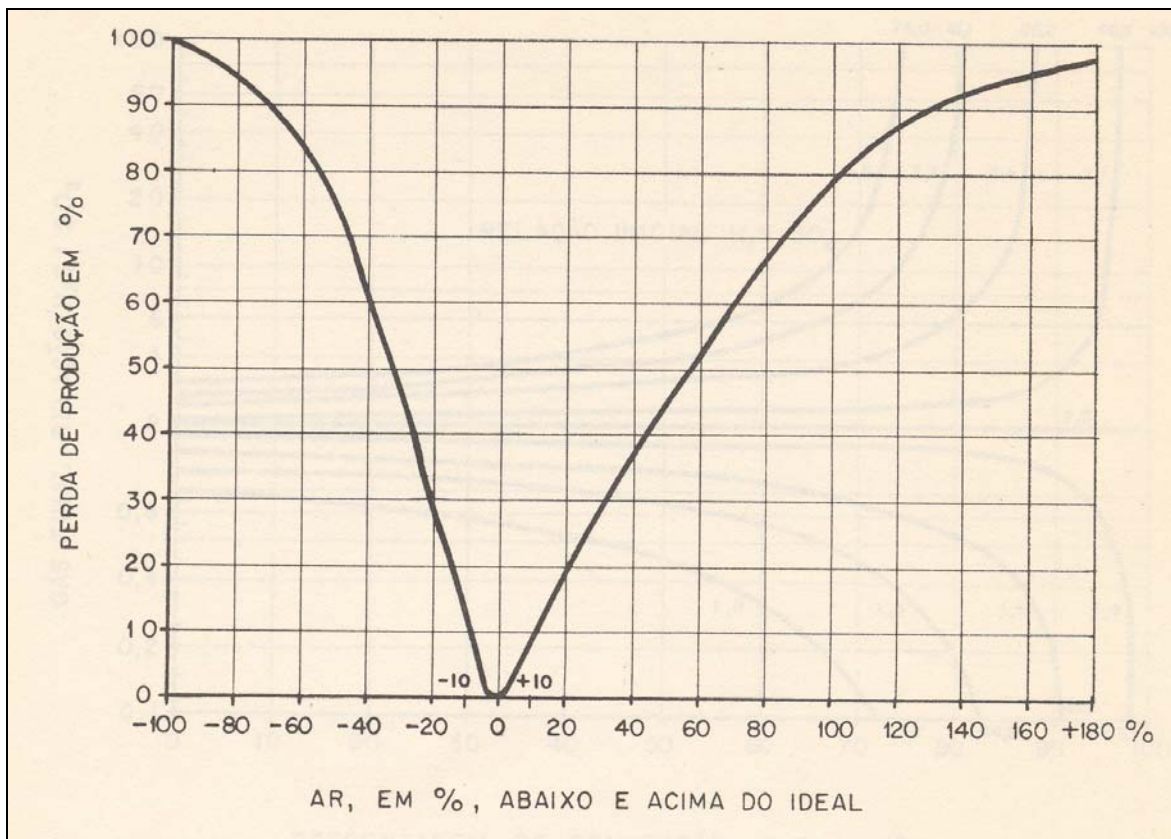


Figura 6: Efeito do conteúdo de ar na eficiência geral do Processo Claus (Bersou, 1967).

Na Figura 6 observa-se como o excesso ou a falta de ar afeta a produção de enxofre. Como exemplo com 20% de ar acima do ideal tem-se uma redução da produção de enxofre de 20%. Já a falta de 20% de ar em relação ao ideal provoca a perda da produção de enxofre de 30%. O controle de ar na unidade deve ser adequado para a máxima produção de enxofre e o controle efetivo da unidade, com a garantia de não haver oxidação excessiva de H_2S a SO_2 quando ar é admitido em excesso na unidade. A falta de ar também compromete a unidade pois se tem uma quantidade de H_2S no sistema que ficará sem reagir.

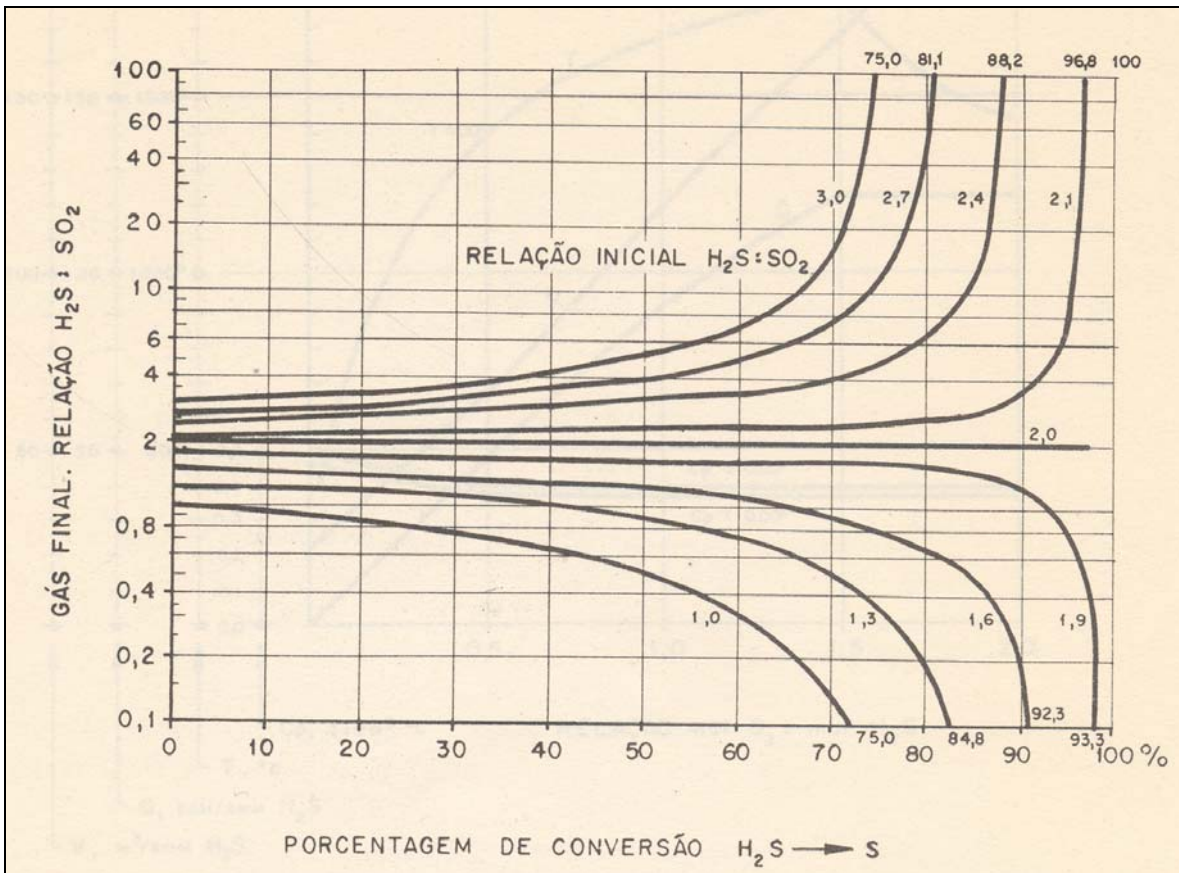


Figura 7: Efeito de variações na admissão de ar na relação $H_2S:SO_2$ e na a eficiência do processo (Bersou, 1967).

Na Figura 7, observa-se que a relação ideal para se atingir a maior conversão de H_2S a enxofre é a proporção de 2,0 H_2S : 1,0 SO_2 e esta proporção é conseguida pelo controle da admissão de ar na unidade. Quando se tem um excesso de ar na unidade, a proporção de H_2S : SO_2 é menor que 2,0 porque grande parte do H_2S foi convertido a SO_2 , e o contrário ocorre com a falta de ar onde se terá um excesso de H_2S no sistema e a proporção H_2S : SO_2 será maior que 2,0.

O aumento do volume de ar (oxigênio) na unidade provoca a elevação da temperatura da reação como visto na Figura 8. Pode-se, pela observação da temperatura do forno, estimar a proporção entre H_2S e O_2 em reação. Essa Figura apresenta a variação da oxidação do H_2S

com O_2 em função do volume do gás e da quantidade de calor liberada na reação (Bersou, 1967).

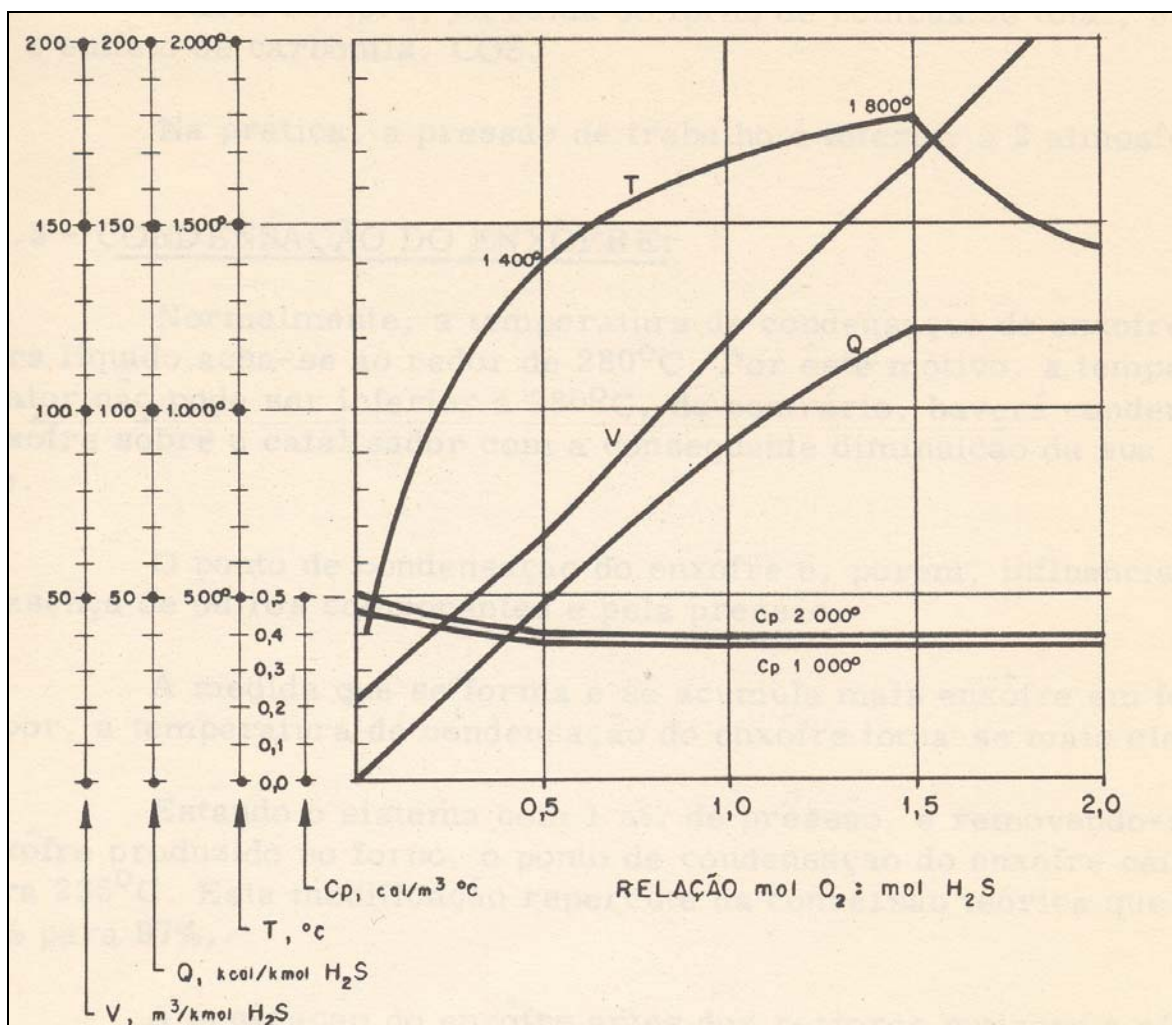


Figura 8: Variação de Oxidação do H_2S com O_2 em chama livre (Bersou, 1967).

Na Figura 8, observa-se que quando a relação é de 0,5 mol O_2 : mol de H_2S a temperatura da reação é de $1400^\circ C$, o volume é aproximadamente $68 m^3/kmol H_2S$ e a quantidade de calor liberado é por volta de $50 kcal/kmol H_2S$ enquanto se a relação subir para 1,0 mol de O_2 : mol de H_2S a temperatura da reação é de aproximadamente $1680^\circ C$, o volume por volta de $120 m^3/kmol H_2S$ e o calor liberado de $90 kcal/kmol H_2S$.

3.2.5. Efeito da Pressão na Produção de Enxofre

A Figura 9 mostra a influência da pressão no equilíbrio $\text{H}_2\text{S} - \text{O}_2 - \text{SO}_2 - \text{S}_2$.

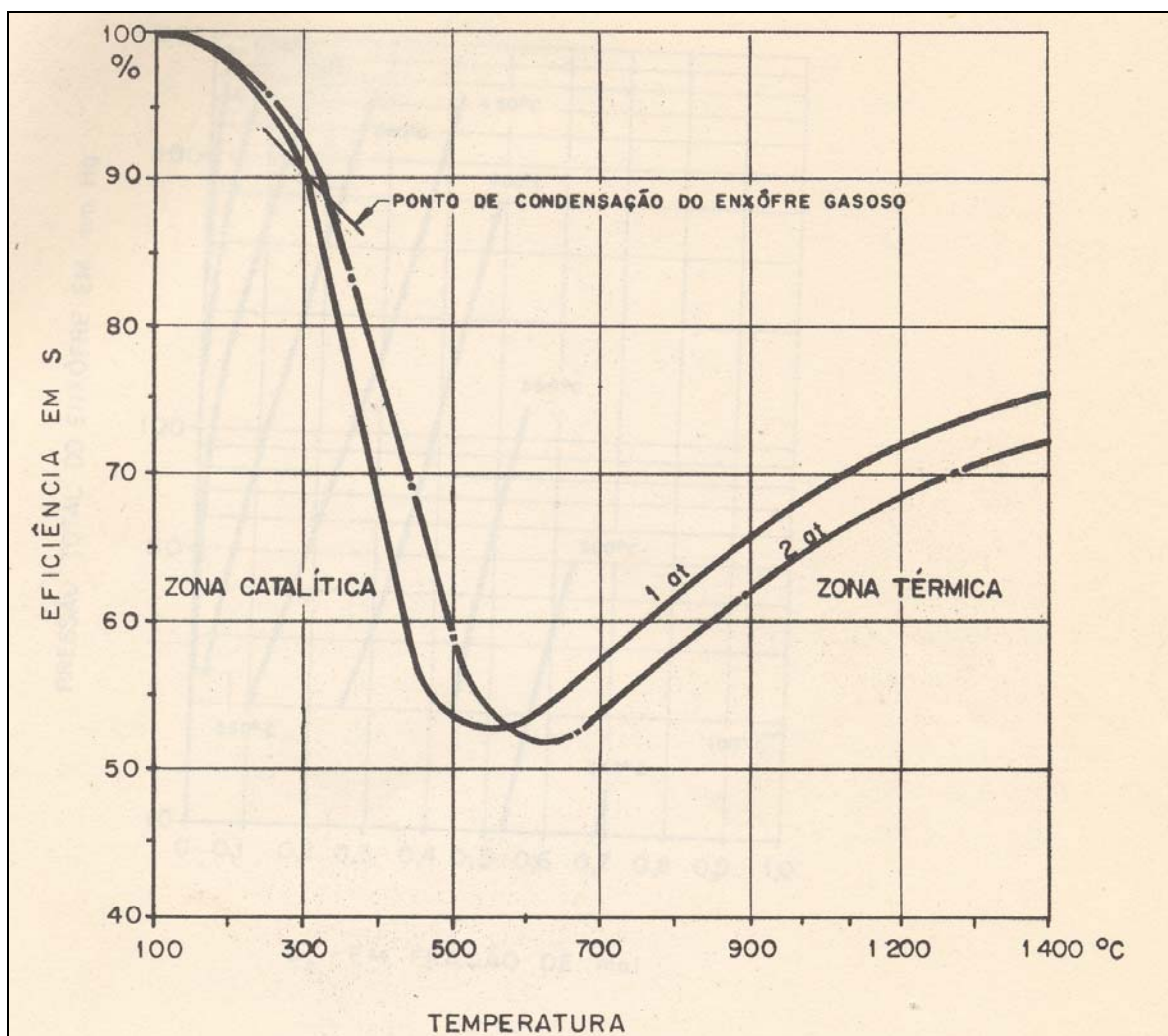


Figura 9: Efeito da pressão e temperatura na eficiência de produção do enxofre (Bersou, 1967).

Na faixa catalítica, isto é, até a temperatura aproximada de 550°C, um aumento de pressão aumenta a conversão e um aumento da temperatura diminui a conversão. Na faixa térmica dá-se o inverso: um aumento de pressão diminui a conversão e o aumento da temperatura aumenta a conversão.

A pressão total do sistema em condições ideais, isto é, sem levar em conta a presença de impurezas voláteis, pode ser representada pela soma das pressões parciais dos gases em reação:

$$\text{Pressão Total: } P_{\text{H}_2\text{S}} + P_{\text{SO}_2} + \sum P_{\text{S}} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

3.2.6. Influência das Impurezas na Produção de Enxofre

Os principais gases que podem acompanhar o H_2S são gás carbônico (CO_2), os hidrocarbonetos e o vapor d'água presente na carga da URE, e aqueles resultantes de reações secundárias indesejáveis como: o sulfeto de carbonila (COS), o sulfeto de carbono (C_2S), o etil mercaptan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$), o butil mercaptan ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$) e o ácido cianídrico (HCN). Em casos especiais, tem-se ainda H_2 , N_2 e CO .

Os hidrocarbonetos afetam as reações de formação do enxofre elementar por várias maneiras. Em primeiro lugar, modificam a quantidade de ar necessária para a queima do H_2S . A Tabela 6 exemplifica esta consideração.

Tabela 6: Efeito dos hidrocarbonetos na quantidade de ar necessária para a queima de H_2S (Bersou, 1967).

| Compostos (2 mols) | Nº de mols de O_2 necessários |
|------------------------|--|
| H_2S | 1 |
| CH_4 | 4 |
| C_2H_6 | 7 |
| C_3H_8 | 10 |

A Tabela 6 mostra para o propano (C_3H_8), um consumo 10 vezes maior de mols de oxigênio que o consumido pelo H_2S . Assim, é necessária uma quantidade de ar maior entrando no sistema pra queimar a quantidade estequiométrica de H_2S em conjunto com todo o hidrocarboneto presente.

A Figura 10 fornece dados para a correção do conteúdo de ar quando existem hidrocarbonetos. Para uma mesma concentração de H₂S no gás ácido, um aumento da concentração de hidrocarbonetos irá requerer aumento da admissão de ar no sistema

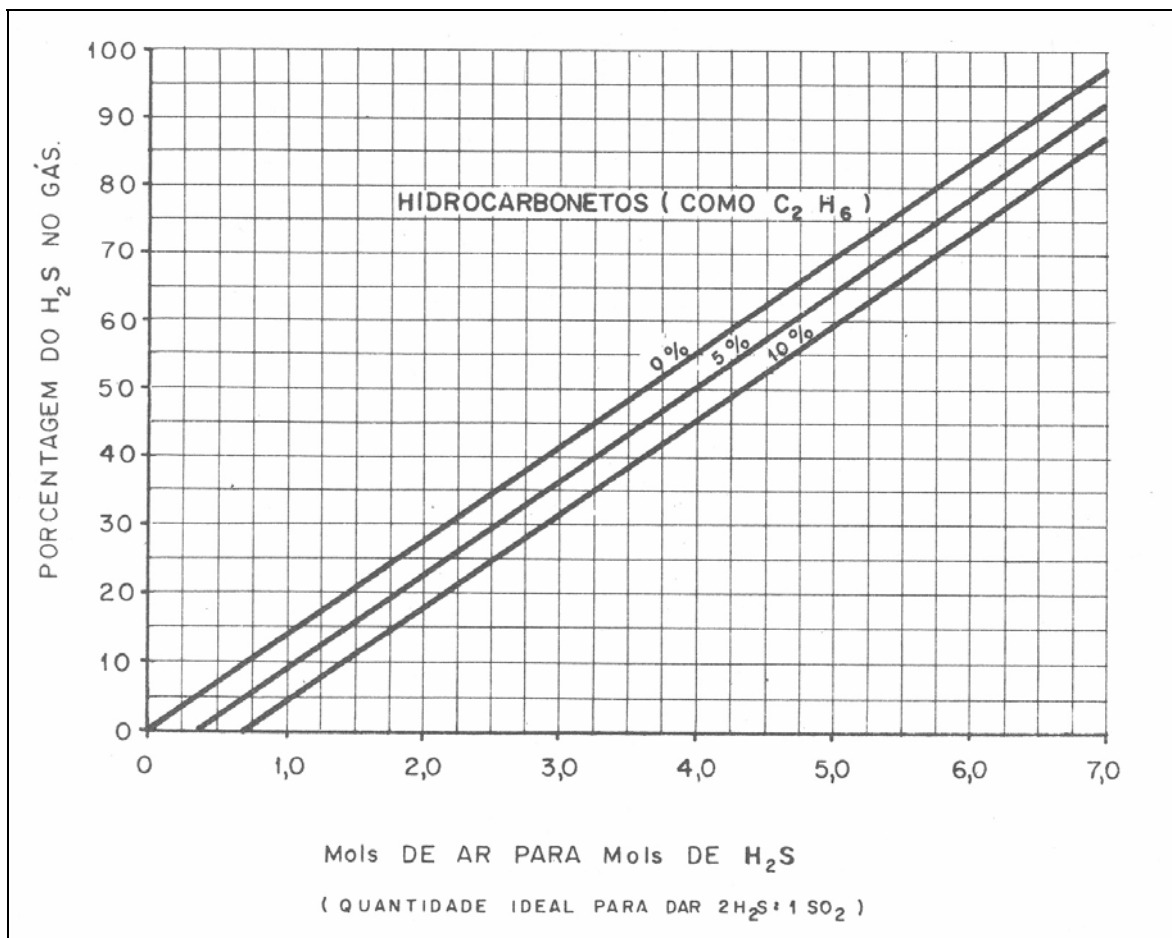


Figura 10: Controle de ar em função da concentração de H₂S e hidrocarbonetos no gás ácido (Bersou,1967).

A presença de hidrocarbonetos também contribui para o aumento da porcentagem de CO₂ e água no sistema, aumentando assim o teor de umidade da carga. Além disso, a combustão incompleta do hidrocarboneto forma carbono que se deposita nos poros do catalisador diminuindo a produção de enxofre e ocasionando um excedente de H₂S no sistema sem reagir.

Conforme a quantidade de carbono que se incorpora ao enxofre formado, este toma uma cor escura que pode ir de cinza a preto. Se a quantidade de hidrocarboneto for excessivamente grande, o enxofre condensado pode apresentar inclusive descoloração, isto é, tornar-se esbranquiçado (Bersou, 1967). Esta ocorrência prejudica a qualidade do enxofre produzido.

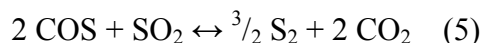
Explica-se a presença do sulfeto de carbono em alguns gases do processo Claus, pela combinação do enxofre elementar em estado de vapor com o carbono de um hidrocarboneto, reação (4).



Conforme a origem do H_2S , o sulfeto de carbono, CS_2 também estará presente na carga da URE.

Bersou (1967) ressalta o interesse em se ter um mínimo de hidrocarbonetos nos gases destinados à conversão do H_2S para enxofre, para não comprometer a qualidade do enxofre produzido, reduzir reações secundárias indesejáveis e evitar prováveis problemas com a corrosão.

O COS (sulfeto de carbonila) está quase sempre presente nos gases provenientes do craqueamento do petróleo, e não é separado na purificação do H_2S na hidrodessulfurização (HDS), podendo reagir com SO_2 presente, de acordo com a reação (5):



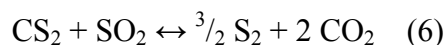
Em temperaturas acima de 260°C a reação (5) tende para a direita, na proporção dada na Tabela 7.

Tabela 7: Proporção da conversão de COS em S (Bersou, 1967).

| Conversão do COS em S | |
|-----------------------|-----------|
| Temperatura | Conversão |
| 220°C | 65% |
| 250°C | 90% |
| 275°C | 95% |
| 300°C | 97% |

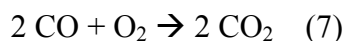
Apesar da reação (5) dar origem ao enxofre, ela gera CO₂ produto que em certas condições, corroi a unidade. Outro inconveniente é o consumo do SO₂, composto que iria reagir com H₂S para a formação de enxofre, desta forma haveria um excesso de H₂S na unidade sem reagir.

Uma parte do sulfeto de carbono, na presença do catalisador da URE (alumina), reage com o SO₂ como representado na reação (6).

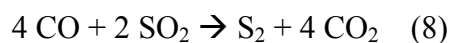


A transformação do CS₂ em enxofre não apresenta dificuldades, mas apresenta os mesmos problemas expostos no caso da reação (5).

O monóxido de carbono, CO, presente em pequenas porcentagens em alguns gases poderá, no início da unidade, ligar-se ao oxigênio e gerar CO₂, reação (7).



Se não houver mais oxigênio, o CO combinará com o SO₂ para formar enxofre conforme a reação (8).



As reações (7) e (8) comprometem o processo da URE pelo consumo de oxigênio não contabilizado na admissão de ar na unidade. A reação (7) compromete o processo devido a reação do CO com o próprio oxigênio, já a reação (8) devido ao consumo de SO₂ que seria utilizado para reagir com o H₂S, lembrando que o SO₂ é formado pela reação controlada do H₂S com o oxigênio.

Erdohelyi et al (2004) estudaram os efeitos do H₂S nas reações do metano com o CO₂ na presença de catalisador (Al₂O₃). Na presença de H₂S, a reação diminui significativamente sua eficiência, mas a reatividade continua a mesma.

3.3. Corrosão na URE

Os compostos presentes na URE que causam corrosão nos equipamentos fabricados em aço carbono são: H₂S, CO₂ (na forma de H₂CO₃), SO₂ e SO₃ (na forma de H₂SO₄).

O H₂S e CO₂ são considerados os principais agentes corrosivos em plantas de petróleo (Garcia et al, 2001).

Dutra e Nunes (1999) denominam como um tipo de corrosão específica a causada por compostos de enxofre. Relatam que esta incide principalmente nas partes frias de equipamentos onde se teria a condensação dos gases com formação de ácidos ao entrarem em contato com a água.

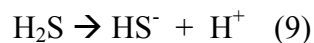
3.3.1. Corrosão por H₂S

O H₂S presente no gás ácido é, em média, 64,9% em volume conforme composição do gás apresentada na Tabela 3.

O H₂S (sulfeto de hidrogênio) é inflamável, tóxico, incolor, de odor desagradável e solúvel em água. O ponto de bolha do gás é de -60°C. Este gás requer cuidados com o manuseio por sua toxicidade e explosividade, possuindo baixa temperatura de ignição, de aproximadamente 260°C, e larga faixa de inflamabilidade com percentual de ar variando de 4,3 até 44%. Quando queimado, este gás libera considerável quantidade de calor. Quando dissolvido em água, o sulfeto de hidrogênio é um ácido fraco, entretanto corrosivo e fragilizante porque ele é fonte de íons hidrogênio (ASM,1987).

Os tipos e formas de ataque mais freqüentes em equipamentos de aço carbono sujeitos à ação de H₂S podem ser classificados em: corrosão-sob-tensão fraturante em presença de H₂S, empolamento pelo hidrogênio, fissuração induzida pela pressão de hidrogênio, corrosão por pite e corrosão alveolar (Ramos, 1982), além de trincas em solda (Salles, 1990).

A dissociação do H₂S se dá pela reação (9):



A dissociação resulta como produto o hidrogênio que se adsorve na superfície do metal. A corrosão por hidrogênio resulta do acúmulo de gás hidrogênio na região interna do aço, nas interfaces como inclusões não metálicas. As interfaces crescem em direção à superfície resultando em fraturas, e este tipo de corrosão pode ser catastrófico em equipamentos industriais (ASM,1987; Garcia et al, 2001).

O H₂S atua como catalisador que promove a absorção do átomo de hidrogênio pelo aço, reduzindo os íons de hidrogênio no meio eletrolítico (Vagapov et al, 2002; ASM,1987).

A presença de hidrogênio atômico na superfície do metal também é provocada pela ocorrência de reações químicas ou eletroquímicas, que se desenvolvem devido ao ataque do meio corrosivo. Estas podem ser:

- Ataque ao ferro pelo sulfeto de hidrogênio em presença de água, reação (10):



- Reação catódica de redução do íon hidrogênio, reação (11):



Ramos et al (1982) propõem o mecanismo envolvido para a interação entre o hidrogênio e o aço carbono. O hidrogênio atômico é formado na redução do íon H^+ através de reações que ocorrem nos lados de uma trinca em crescimento, e se dirige para a ponta da trinca, fragilizando localmente o material, segundo o esquema da Figura 11.

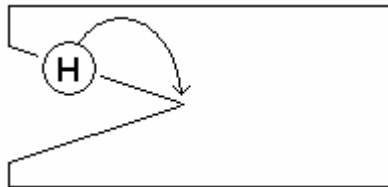


Figura 11: Esquema da movimentação do hidrogênio na trinca

O hidrogênio migra para as regiões do metal com concentrações de tensões mais elevadas.

A presença de hidrogênio dissolvido na estrutura ferrítica do aço facilita a movimentação de defeitos lineares submicroscópicos na estrutura cristalina do metal.

Vagapov et al (2002) acreditam que íons da dissociação do H_2S ou moléculas não dissociadas adsorvem na superfície do aço em certas circunstâncias, interagindo com o ferro para formar complexos e aceleram a dissolução anódica do aço. É conhecido também, que o H_2S retarda a mobilização do átomo de hidrogênio aumentando sua concentração na superfície. As bases de Schiff (Azometinas) e suas formulações podem inibir a corrosão por H_2S . Vagapov et al (2002) concluíram que a hidrogenação do aço na fase vapor ocorre com a mesma intensidade que na fase aquosa.

O empolamento pelo hidrogênio consiste na difusão do hidrogênio atômico pelo interior do metal até encontrar uma descontinuidade, onde dois átomos de hidrogênio atômico se combinam, formando o hidrogênio molecular (Figura 12). A pressão do hidrogênio acumulado nessas descontinuidades é alta o suficiente para deformar o metal, independente da existência ou não de carregamento mecânico, causando, assim empolamento pelo hidrogênio. Considerando-se que o gás hidrogênio não pode difundir-se através da estrutura cristalina, seu acúmulo nessas cavidades geram elevadas pressões, ocasionando bolhas (Roberge, 1999).

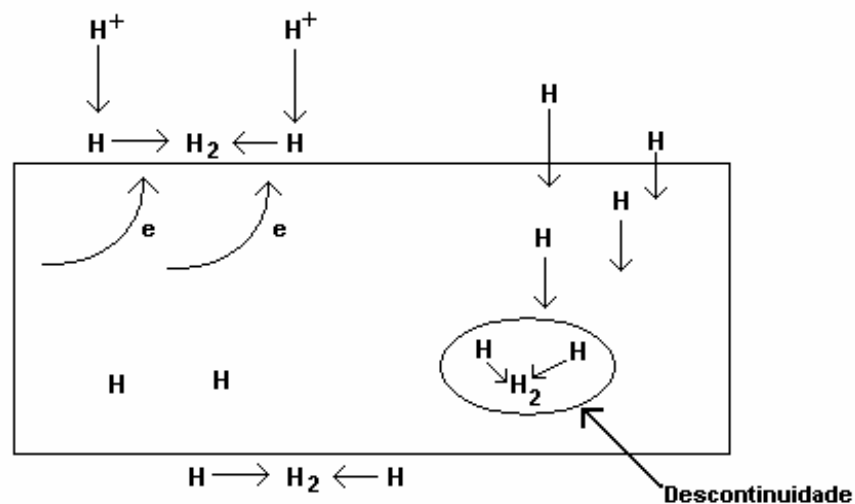


Figura 12: Mecanismo de formação de gás hidrogênio no interior do metal.

A fissuração induzida pela pressão de hidrogênio (HIC) é observada em inclusões do tipo alongado, sendo que o hidrogênio atômico se difunde no metal, na direção dessas inclusões, alojando-se na interface da inclusão e produzindo pequenas fissuras. Caso as inclusões estejam próximas, é possível a ocorrência de uma fratura ao longo das mesmas. O esquema deste tipo de fissuração é mostrado na Figura 13. Esta fissuração pode ser considerada como um caso particular de empolamento pelo hidrogênio, podendo estar associada à ocorrência de um mecanismo de fragilização durante a fratura do metal entre as bordas de inclusões vizinhas (Ramos et al, 1982).

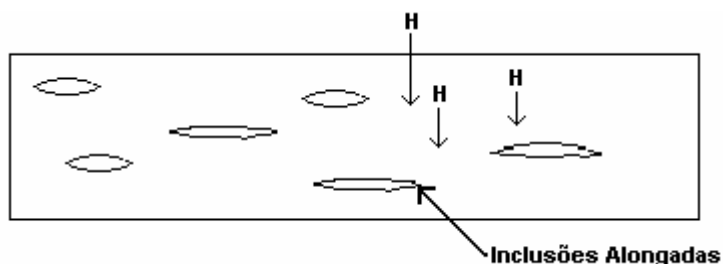


Figura 13: Fissuração pelo Hidrogênio

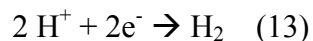
A penetração de hidrogênio no aço aumenta em pH menor que 7,8 (ataque ácido), com o aumento da concentração de H_2S , devido ao fato da redução do pH solubilizar a camada de sulfeto de ferro que passivava o metal (Salles, 1990).

Na corrosão por pite, o sulfeto de ferro produzido pela ação do H_2S em presença de água, conforme mostra a reação (12), adere à superfície metálica, formando uma camada escura.



Durante o ataque do H_2S , para uma certa faixa de pH, um filme de Fe_xS_y é formado na superfície do aço reduzindo a taxa da corrosão (Garcia et al, 2001).

Os íons hidrogênios formados sofrem redução, reação (13).



Como a camada escura de sulfeto formada é eletronicamente mais nobre que o ferro, ou seja, é catódica, haverá a formação de pilhas locais, acarretando a corrosão em pontos suscetíveis do metal, caso o metal não esteja totalmente recoberto.

Ramos et al (1982) advertem que a associação da erosão pode transformar os pites formados em alvéolos ou crateras, com forma característica.

A corrosão alveolar se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.

Em aço carbono cujas superfícies apresentam dureza superior a 200 Brinell tem-se a corrosão sob-tensão por H_2S . Este processo é o principal causador do trincamento em cordões de solda em trocadores de calor (Salles, 1990).

O H_2S na presença de hidrogênio torna-se extremamente corrosivo entre 260 a 288°C. Aumentando-se a temperatura e aumentando-se a concentração de H_2S , geralmente aumenta-se a corrosão. As variações da concentração de H_2S influenciam menos significativamente a taxa de corrosão do que a variação de temperatura (Roberge, 1999).

A corrosão-sob-tensão fraturante em presença de H_2S decorre principalmente da interação do metal com o meio, resultando em modificações localizadas nas propriedades mecânicas e fraturas frágeis. Este problema é importante devido à sua ocorrência em juntas soldadas e em aço de alta resistência mecânica (Ramos, 1982).

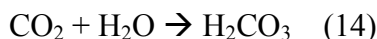
Chen et al (2005) estudaram os efeitos da corrosão-sob-tensão fraturante por H_2S e definiram uma ordem de fatores que aumentam o efeito da corrosão. A temperatura exerce a maior influência dentre os fatores estudados, seguida pelo efeito do pH e efeito da concentração. Um aumento da temperatura de 80 para 300°C diminui a possibilidade de corrosão-sob-tensão fraturante. Chen et al (2005) relatam que nesta temperatura a camada de óxido de ferro formada é mais compacta. Nos experimentos, além da corrosão-sob-tensão fraturante, Chen et al (2005) também detectaram a formação de pites em aço em meio aquoso contendo H_2S .

Inibidores químicos são freqüentemente usados para controlar a perda de massa do aço por H_2S (Craig e Anderson, 1995). Inibidores de corrosão incluem aldeídos, amidas e derivados de uréia. Os mais utilizados são aminas orgânicas. Inibidores contendo nitrogênio podem

ser incorporados na camada protetora de sulfeto dando maior resistência ao material (Roberge, 1999).

3.3.2. Corrosão por CO₂

No gás ácido, também se tem a presença de CO₂, cerca de 25,1% em volume (Tabela 3). O CO₂ não é corrosivo quando seco. Entretanto, quando dissolvido em água, forma o ácido carbônico que abaixa o pH da solução. O ácido carbônico é muito agressivo ao aço e ataca o ferro segundo as reações (14) e (15) (ASM,1987). Na corrosão do aço por CO₂, tem-se a formação de uma película protetora de carbonato de ferro (FeCO₃) conforme a reação (16) (Salles e Shilling, 1990). A presença de H₂S no ambiente contendo CO₂ aumenta a corrosão no aço carbono, devido ao fato do H₂S reduzir o pH da solução e a camada de proteção formada irá se dissolver, expondo novamente o aço a um novo ataque (Craig e Anderson, 1995).



A corrosividade do CO₂ é função direta de sua solubilidade na água. Os fatores que alteram a solubilidade do gás são: pressão, temperatura e composição da solução. Quando a pressão parcial do CO₂ aumenta, há o conseqüente aumento da solubilidade. O aumento de temperatura conduz a um decréscimo da solubilidade. O teor de sais dissolvidos e o pH também podem alterar a solubilidade do CO₂ na água (Ramos et al, 1982).

De um modo geral, a corrosividade de uma mistura gasosa contendo CO₂ pode ser prevista por sua pressão parcial, a qual pode ser calculada pela equação (Ramos et al, 1982):

$$P_{CO_2} = N_{CO_2} \times P_T$$

Onde:

P_{CO_2} : pressão parcial do CO_2

N_{CO_2} : fração molar do CO_2

P_T : pressão total

Geralmente, a forma de corrosão ocasionada pelo CO_2 é de morfologia bastante variada incluindo a formação de alvéolos (Ramos et al, 1982).

A corrosividade do CO_2 é apresentada na Figura 14, onde se observa que o aumento do teor de CO_2 provoca o aumento da taxa de corrosão.

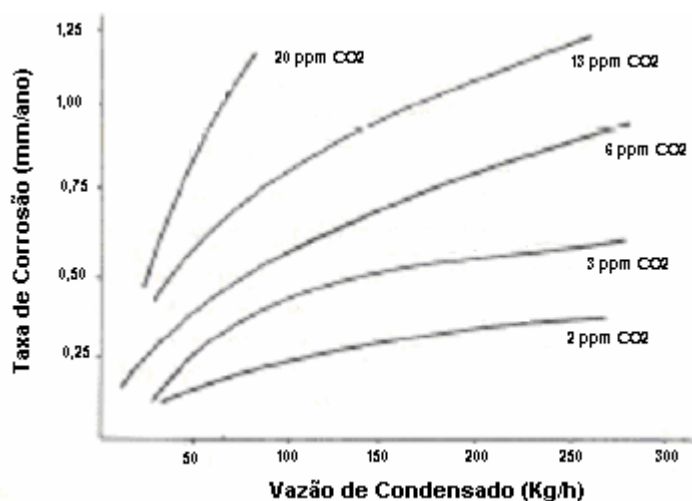
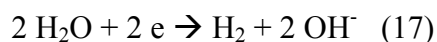


Figura 14: Gráfico da taxa de corrosão em função da vazão de condensado e concentração de CO_2 (Ramos et al, 1982).

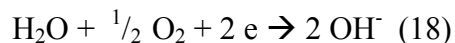
A corrosão associada à erosão é bastante danosa e ocorre principalmente em restrições, onde a turbulência é maior do que o normal. O produto de corrosão é removido pelo fluido em escoamento, e o metal, sendo exposto novamente ao meio corrosivo, torna-se suscetível a um novo ataque (Ramos et al, 1982).

A corrosividade do CO₂ pode também ser acelerada pelo teor de oxigênio presente nessas misturas gasosas, devido este gás ser encontrado na presença de água (Ramos et al, 1982; Gentil, 2003).

O oxigênio é considerado como um fator de controle do processo corrosivo, podendo acelerá-lo ou retardá-lo. Acelera no caso de agir como despolarizante na área catódica, na qual em meio não aerado a reação é muito lenta e praticamente desprezível, reação (17) (Gentil, 2003).



Entretanto, se houver presença de oxigênio (que é o caso da URE), ocorre a sua redução na área catódica, acelerando o processo corrosivo, reação (18) (Gentil, 2003).



3.3.3. Corrosão por SO₂/ SO₃/ H₂SO₄

O SO₂, dióxido de enxofre, também conhecido como ácido anidrido sulfuroso, é tóxico, irritante, incolor e solúvel em água. O SO₂ evapora a -10°C, e reage com a água formando ácidos corrosivos (H₂SO₃). Reage com a maioria dos metais em presença de umidade liberando hidrogênio (ASM, 1987). Na URE o SO₂ é formado pelo processo Claus para produção de enxofre, pela queima do sulfeto de hidrogênio.

O ácido sulfuroso é instável e solúvel na água, agente redutor forte. É formado pela absorção de SO₂ pela água, sendo prontamente oxidado a ácido sulfúrico (Craig e Anderson, 1995).

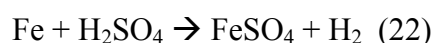
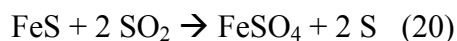
O SO₃, trióxido de enxofre, é também conhecido como anidrido sulfúrico. O SO₃ é uma substância altamente reativa e agente oxidante forte. Ele reage com óxidos metálicos para

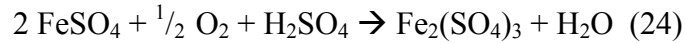
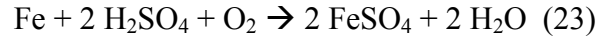
formar sulfatos e reage com a água para formar ácido sulfúrico, que é um eletrólito agressivo para vários metais.

A corrosão por ácido sulfúrico é complexa e ocorre pelo mecanismo eletroquímico, dependendo de vários fatores, particularmente, da temperatura, da concentração do ácido, do conteúdo de ferro, das condições de fluxo do eletrólito e presença de impurezas, porque estes parâmetros determinam a taxa de dissolução da camada de proteção (FeSO₄) (Craig e Anderson, 1995).

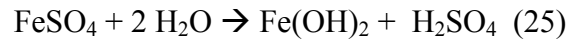
Em plantas produtoras de ácido sulfúrico, o processo de contato, que é o processo de produção de H₂SO₄ mais largamente empregado, segue a rota SO₂ → SO₃ com auxílio de um catalisador (pentóxido de vanádio). O SO₃ assim produzido é, então, dissolvido no próprio ácido concentrado dando origem ao ácido pirossulfúrico ou oleum (H₂S₂O₇), podendo ser comercializado nesta forma ou diluído em água a 98%, sendo fortemente higroscópico nesta condição. Embora não seja uma rota adotada industrialmente, o ácido sulfúrico poderia também ser produzido a partir da mistura do SO₃ com a água formando, a partir de uma enérgica reação, uma densa névoa (SO₃ + H₂O vapor), a qual condensaria já na forma do ácido ao se atingir as condições necessárias, isto é, se atingido o ponto de orvalho da mistura, o qual aumenta com o aumento da concentração de SO₃ (Fontana & Greene, 1978).

Pode-se explicar a ação corrosiva destes óxidos (SO₂ e SO₃) ou ácidos (H₂SO₃ e H₂SO₄) por meios das reações (19) a (24) apresentadas a seguir (Gentil, 2003):





O FeSO_4 , sulfato de ferro (II) ou sulfato ferroso, e o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, sulfato férrico ou sulfato de ferro (III), podem reagir com a água sofrendo hidrólise e formando novamente o ácido sulfúrico conforme reações (25) e (26) (Gentil, 2003):



O ácido sulfúrico formado torna a atacar o ferro devido a este processo cíclico de regeneração (Gentil, 2003).

Mainier (1982) estudou a corrosão em caldeiras provocada por ácido sulfúrico e observou a intensa ocorrência de corrosão alveolar. Para identificar os produtos de corrosão encontrados no interior da caldeira, efetuaram-se análises usando-se a Difração de raios-X (DRX), onde se constatou a presença de sulfato ferroso hidratado $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A presença deste composto comprova a corrosão por ácido sulfúrico.

Mainier (1982) e Lobo (1982) levantaram considerações sobre o mecanismo de formação do ácido nas caldeiras da indústria petroquímica. Os mecanismos da ação corrosiva foram agrupados em dois grupos:

- Formação de SO_2 e SO_3
- Formação de ácido sulfúrico

Lobo (1982) relata que a corrosão em caldeiras por ácido sulfúrico é devido à oxidação de SO_2 a SO_3 , que mistura-se com o vapor de água formando o ácido no estado gasoso, que irá condensar nas partes frias da caldeira. O ácido sulfúrico formado ataca o tubo provocando

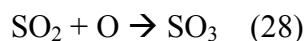
corrosão alveolar, reação (27). Roberge (1999) também relata que o H₂SO₄ em contato com o aço ocasiona a corrosão alveolar



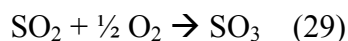
Durante a combustão, o enxofre presente na carga é oxidado, em sua maior parte, a dióxido de enxofre (SO₂), enquanto que apenas uma pequena parcela é oxidada a trióxido de enxofre (SO₃). Na URE, o SO₂ é produto da reação do H₂S com o oxigênio, pela primeira reação do Processo Claus.

Mainier (1982) propõe três hipóteses referentes à passagem de SO₂ a SO₃:

- Por oxidação, devido à presença de oxigênio atômico, reação (28):



- Por ação de oxigênio molecular, reação (29), à temperatura de 700-800°C. Esta reação é pouco provável na URE devido a temperatura requerida para a reação não ser a temperatura de operação da unidade:

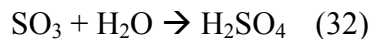


- Por ação catalítica do V₂O₅ (pentóxido de vanádio) e/ou óxido férrico (Fe₂O₃), reação (30), esta seria a mais provável hipótese para a formação de SO₃ na URE devido haver na unidade uma grande quantidade de Fe₂O₃, devido a presença de água, reação (31):



O SO₃ seria formado na URE pela oxidação do SO₂ devido ao excesso de admissão de ar na unidade onde uma grande quantidade de SO₂ formado pelo processo Claus e na presença de oxigênio e óxido de ferro (catalisador) é convertido a SO₃. O controle efetivo da admissão de ar na URE é requerido para se evitar a formação de SO₃ no sistema.

A explicação proposta para a formação do ácido na URE é a mesma proposta que se dava nas partes frias da caldeira, segundo a reação (32):



A presença de vapor d'água decorre da queima da carga. A formação de ácido aconteceria quando ocorresse o resfriamento do gás, quando então o ácido condensado fica adsorvido nas partículas de carbono (fuligem) oriundas da combustão incompleta. Estes núcleos acidificados se aglomeram, formando flocos de fuligem ácida, que se depositam sobre o aço.

Segundo Mainier (1982), inicialmente, o ácido sulfúrico formado é concentrado (98% em peso), porém, à medida que o resfriamento provoca a condensação da água, a concentração do ácido cai a valores que variam de 40 a 70% em peso. Nesta faixa de concentração, a ação corrosiva do H₂SO₄ é bastante intensa.

A Figura 15 apresenta a taxa de corrosão do aço carbono em meio de ácido sulfúrico, como função da temperatura e concentração do ácido. Nesta Figura observa-se que quanto maior a diluição do ácido mais rapidamente será a corrosão do aço (Fontana & Greene, 1978).

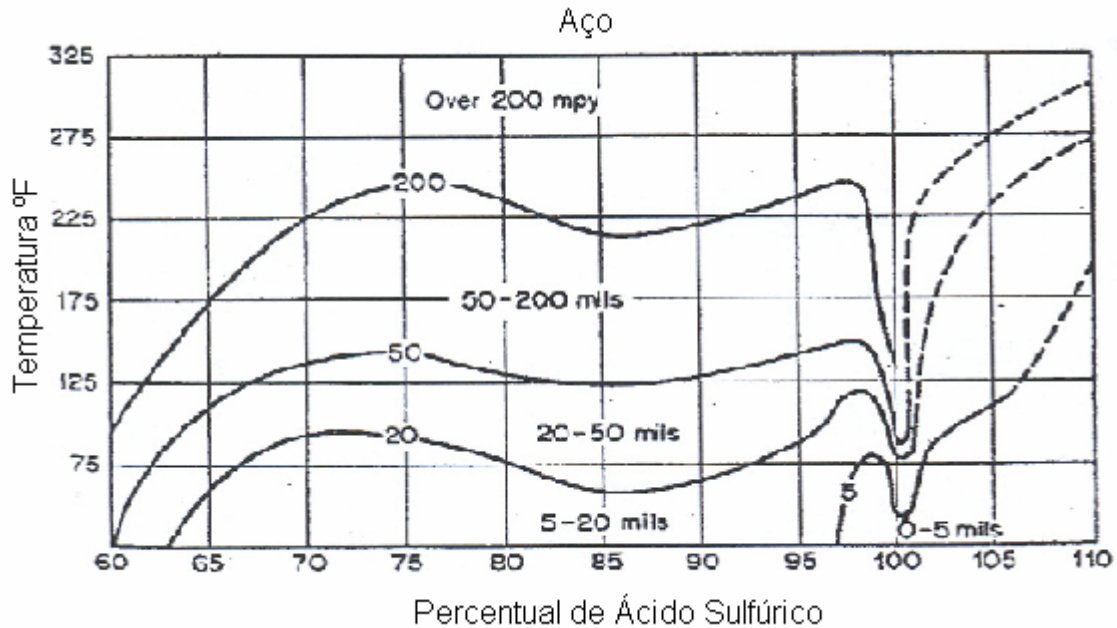
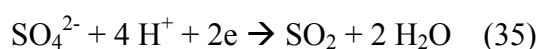
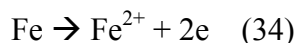
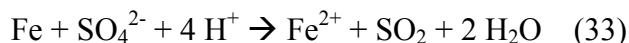


Figura 15: Corrosão de aço carbono em ácido sulfúrico como função da concentração e temperatura (Fontana & Greene, 1978).

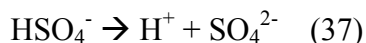
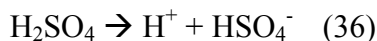
Para concentrações de H_2SO_4 abaixo de 70%, o produto da corrosão, a camada protetora formada ($FeSO_4$), dissolve-se na solução e as taxas de corrosão são altas em qualquer temperatura. Em concentrações elevadas, a taxa inicial de corrosão é alta, mas ela é rapidamente reduzida com o recobrimento de sulfato de ferro, que é o produto da corrosão. Isto mostra que a dissolução e a difusão do eletrólito no sulfato ferroso na superfície do metal é um fator limitante da taxa de corrosão. Altas velocidades de operação aumentam a corrosão. Na faixa de concentração de 70 a 100% de H_2SO_4 e temperatura ambiente, a difusão na camada de sulfato é lenta e o aço carbono é resistente nestas condições, sendo as taxas de corrosão de 0,15 a 1,0 mm/ano. Na concentração de 100% de H_2SO_4 , o aço carbono encontra-se num estado ativo-passivo e as taxas médias de corrosão são irregulares dependendo da temperatura de operação, por exemplo a taxa de corrosão é baixa em temperaturas abaixo de $25^\circ C$ (ASM, 1987; Fontana & Greene, 1978).

Em concentrações superiores a cerca de 70%, o H_2SO_4 tem características oxidantes. Sendo o aço carbono imerso numa solução com esta concentração ocorreria a reação (33) redox. A

reação (34) expressa a oxidação ou a corrosão do aço, e a equação (35) mostra a redução da parte aniônica do ácido na qual se verifica a passagem $S^{6+} \rightarrow S^{4+}$. O sulfato ferroso ($FeSO_4$) é insolúvel, passivando o aço e tornando o metal adequado para o contato com ácido concentrado.



Por outro lado, numa solução diluída, o ácido apresenta um grau de ionização de 61%, o que ocorre conforme a reação (36) inicialmente, e pela reação (37) em seqüência.



Na condição da reação (37), o sulfato passa a ser solúvel enquanto que o ácido passa a apresentar características redutoras. Assim, um processo corrosivo intenso ocorrerá às custas da redução do H^+ com evolução de gás hidrogênio, paralelamente com a reação (34), tornando o aço carbono completamente inadequado para o contato com o ácido sulfúrico nestas condições.

A taxa de corrosão do aço carbono em ácido sulfúrico sofre uma redução significativa, para a concentração de 85% de H_2SO_4 , de acordo com a Figura 15. Nota-se que as taxas de corrosão no aço aumentam muito significativamente com a temperatura, tornando mesmo impraticável seu emprego a temperaturas apenas pouco superiores a ambiente, aproximadamente $80^\circ C$, nesta mesma faixa de concentrações (Fontana & Greene, 1978).

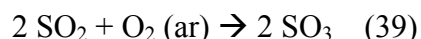
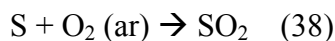
Rodda e Ires (2003) estudaram os efeitos da temperatura e concentração de H_2SO_4 na corrosão do aço carbono. A faixa de temperatura estudada foi de 80°C a 200°C e para isto eles simularam um processo de fabricação de ácido sulfúrico numa escala de laboratório, e verificaram a taxa de corrosão para diferentes temperaturas e concentrações de ácido. Os autores determinaram que, quanto maior a temperatura e menor a concentração do ácido, maior será a taxa de corrosão. Nas temperaturas mais baixas, o índice do ferro dissolvido é muito mais elevado, e a maioria dele está no estado de valência +2. O Fe^{2+} é convertido lentamente ao estado +3 com o tempo, e, ao ser totalmente convertido, a taxa de corrosão diminui consideravelmente.

O hidrogênio atômico é outra espécie produzida na superfície do aço, pelo ataque do ácido sulfúrico e se produzido em quantidade suficiente, tem-se a corrosão por empolamento de hidrogênio com a formação de bolhas que preferem percursos na vertical e superfícies inclinadas, onde o hidrogênio atômico teria maior facilidade de romper a camada de proteção de sulfato de ferro (Craig e Anderson, 1995).

Mainier (1982) enfatiza que a temperatura de operação do equipamento não pode ser inferior a 150°C , pois, abaixo desta temperatura, há condensação do ácido formado. Mainier (1982) afirma que nunca se deve trabalhar abaixo do ponto de orvalho, pois a taxa de corrosão pode ser bastante aumentada abaixo desta temperatura.

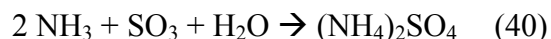
Em correspondência com o ponto de orvalho de misturas gasosas compostas por $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{vapor})}$, pode-se verificar que um condensado ácido concentrado a 150°C já apresenta potencial para corroer o aço carbono a taxas superiores a 5mm/ano (200 mpy) (Fontana & Greene, 1978).

Na URE, Bersou (1967) relata que o enxofre pode formar vários óxidos, dependendo da disponibilidade do oxigênio, reações (38) e (39), e ressalta o efeito da umidade do ar que, combinada com os óxidos, pode gerar ácido sulfúrico na unidade de recuperação de enxofre, reação (32), por isso é tão fundamental o controle da admissão de ar na unidade.



Mainier (1982) sugere que, para a eliminação da ação corrosiva do ácido sulfúrico, é necessário impedir a formação de SO_3 , a formação de H_2SO_4 e a ação do H_2SO_4 já formado.

Mainier (1982) cita alguns trabalhos técnicos que demonstram que a adição de amônia atua como neutralizador da ação corrosiva do ácido sulfúrico; entretanto, deve ser controlada, a fim de se evitar a formação excessiva de sulfato de amônia ou bissulfato de amônio, que podem acumular na superfície da caldeira. Mainier (1982) ressalta que tal método é vantajoso, tendo em vista os problemas de poluição causados pela ação corrosiva do ácido sulfúrico e a utilização de concentrações relativamente baixas de amônia (0,02%). A reação (40) apresenta a neutralização do SO_3 pela amônia.



Corrosão em Tubo de Caldeira

Um dos mais indesejáveis problemas que pode acontecer numa URE constitui a ocorrência de furo em tubo de caldeira, condensador ou camisa de vapor. Como consequência, tem-se a passagem de condensado ou vapor para as linhas contendo enxofre, o que acarretará a redução da temperatura abaixo de 120°C e a decorrente solidificação do enxofre, além de deslocar o equilíbrio da reação (2) para a formação de gás ácido e óxido de enxofre que, combinando com a água, pode gerar ácido sulfúrico e causar severa corrosão no aço.

A ocorrência deste tipo de problema é facilmente constatada pela redução de temperatura dos fluxos de gás e pelo acompanhamento da perda de carga no sistema.

Este problema inevitavelmente determinará a necessidade de parada da unidade para reparo do tubo furado, visto que, além da sensível redução na conversão observada e da instabilidade dos fluxos de gás ácido e ar, a planta fica submetida a vibrações na sua estrutura, podendo o prosseguimento da operação nessas condições gerar tensões não admissíveis para a estrutura, pondo em risco a integridade física da instalação.

Uma tendência natural dos responsáveis pela operação, visando minimizar serviços de manutenção e a conseqüente redução operacional da unidade, é procurar identificar com a maior precisão possível a região que apresenta o tubo furado e executar o reparo necessário nessa região.

A experiência no trato com este problema tem revelado ser este tipo de abordagem determinante de novas paradas da unidade visando sanar outros pontos com tubos furados.

A solução que se tem revelado como a que minimiza realmente a intervenção de manutenção e o tempo total de parada constitui-se na liberação total da unidade, seguida de uma criteriosa inspeção em todos os sistemas passíveis de originar o problema constatado, realizando testes de pressão rigorosos e, assim, sanando-se todos os problemas observados.

Raramente não se depara com outras regiões apresentando tubo furado ou vazamento que não as inicialmente identificadas com a unidade em operação.

Isso acontece porque, durante o procedimento de parada da unidade, ocorre o resfriamento diferenciado, sujeitando as partes dos equipamentos, principalmente as conexões soldadas, a tensões elevadas vindo a causar trincas.

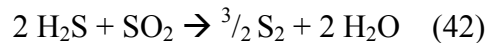
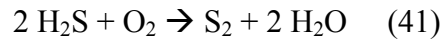
A ocorrência de corrosão na URE será constatada pela análise de três fatores:

- Presença de gases oxidados de enxofre: excesso de SO_2 no sistema e presença de SO_3
- Temperatura abaixo de 180°C (temperatura determinada por experiência de operação)

- Presença de excesso de água gasosa ou presença de água líquida.

Influência da Condensação do Enxofre

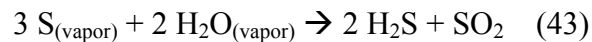
A queima do H₂S no ar, e a combinação do H₂S com SO₂ para produzir enxofre formam água de acordo com as reações (41) e (42):



A combustão do gás ácido leva à formação de água sendo que, para cada 68 kg de gás ácido, são produzidos 36 kg de água.

A presença de vapor d'água é necessária no Processo Claus, pois, foi constatado que o gás ácido e o dióxido de enxofre não reagem entre si, em ambiente seco (Bersou, 1967).

O vapor d'água atua como inerte, além de ser um dos produtos da Reação de Claus. Entretanto, a água em excesso pode provocar a reação inversa não desejada (43). Pelo Princípio de Le Chatelier, desloca-se o equilíbrio da reação para a não formação de enxofre.



Por este motivo, não é aconselhável a entrada de vapor de água no processo, além da água produzida pela reação e do vapor d'água saturado no gás ácido (Bersou, 1967; Manual de Operação).

Bersou (1967) relata que existem unidades de recuperação de enxofre que funcionam com até 8% de água no gás, a porcentagem de água adotada nas análises de gás ácido da URE é de 3% em todas as análises.

3.4. Materiais resistentes à corrosão

Os tipos de corrosão que ocorrem no aço carbono na indústria petroquímica são 38,0% por corrosão sob-tensão-fraturante, 25,0% por corrosão por pite, 11,5% por corrosão intergranular, 17,8% por corrosão geral e 7,7% por outras formas de corrosão. É necessária uma avaliação do tipo de material a ser empregado para evitar as perdas por corrosão (Petrobras, 2002).

Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações é necessário que estes resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas e características de fabricação adequadas (Gentil, 2003).

O aço carbono constitui o mais importante grupo de materiais utilizados na Engenharia e na indústria. De fato, as propriedades mecânicas desses aços, sem qualquer elemento de liga, e, na maioria dos casos, também sem qualquer tratamento térmico, são suficientes para atender à maioria das aplicações práticas. É evidente que os aços-carbono apresentam certas limitações, sobretudo quando se desejam propriedades especiais de resistência à corrosão, resistência ao calor, resistência ao desgaste, características elétricas ou magnéticas. Nestes casos, recorre-se aos aços-liga (Nogueira, 2002).

A resistência do aço à corrosão geralmente depende da formação de um filme protetor de produto de corrosão, usualmente um óxido. Com filmes espessos e densos, a penetração do oxigênio e da água em direção à superfície do metal diminui, o que retarda a corrosão. Se a camada de produto é porosa, há pequena resistência à penetração do ar e da umidade, e a taxa de ataque permanece a mesma ou aumenta (Nogueira, 2002).

Meira (1985) alerta para as mudanças de especificações de material. As técnicas de prevenção contra a ação corrosiva do ácido sulfúrico tornam-se deficientes se não for considerada a ação diversificada do ataque do ácido quando é alterada a temperatura e a concentração do mesmo.

Os ácidos são meios muito agressivos à maioria dos metais, e geralmente o aço carbono não pode ser utilizado em contato com eles. Com a acidez de pH 4 ou mais baixa, o metal é susceptível à fragilização pelo hidrogênio. Aumentando-se a acidez, aumenta-se a taxa de corrosão global, mas decresce a tendência a fragilização pelo hidrogênio (Nogueira, 2002).

A utilização de aço carbono em meios contendo H₂S é adequada caso a dureza do aço máxima seja de 22 HRC. Caso a dureza ultrapasse este limite, a norma ASA.B.31 (American Standard Code for Pressure Piping) recomenda um tratamento térmico de alívio de tensões a uma temperatura mínima de 595°C (Ramos, 1982).

Em vasos de aço carbono, a incidência de corrosão-sob-tensão em presença de H₂S, ocorre usualmente nas juntas soldadas, iniciando-se as trincas na zona termicamente afetada ou no metal da adição. Mas o aço carbono sob certas condições é um material adequado para instalações em contato com meio de H₂S, segundo os critérios adotados pela NACE (Associação Nacional dos Engenheiros de Corrosão dos Estados Unidos) (Ramos, 1982).

Bouhroum (1992) ressalta que o efeito de proteção de revestimentos sobre aço pode ser simplesmente devido ao efeito de barreira, isolando o metal do meio corrosivo, ou agregando propriedades anticorrosivas, como um filme de passivação sobre o metal. O revestimento interno de tubos e equipamentos é feito de acordo com as diferentes finalidades de seu emprego (Ramos, 1982).

Bouhroum (1992) testou vários revestimentos contra a corrosão em meios com H₂S, água e enxofre elementar, e concluiu que, para este meio, o melhor revestimento foi o de pó *Novolac* fenólico modificado juntamente com negro de fumo com espessura de camada de $230 \pm 10 \mu\text{m}$. As condições testadas foram temperatura de 120°C e concentração 30% v/v de H₂S.

Vigdorovich al all (2000) estudaram os efeitos de proteção por “emulgin” (mistura de algumas aminas alifáticas primárias e secundárias cuja massa molar é 320g/mol) na concentração de 0,078 até 0,625 mmol/l contra a corrosão por ácidos, dióxido de carbono e

sulfeto de hidrogênio. Em altas concentrações de H_2S , as reações anódicas são inibidas mais efetivamente. A presença simultânea de CO_2 e H_2S produz virtualmente o mesmo efeito. As condições ótimas de aplicação das aminas produzem a supressão da hidrogenação do aço, especialmente em altas concentrações de H_2S e elevadas temperaturas.

Piza e Sera (1998) recomendam a deposição de recobrimentos por aspersão térmica para a proteção contra a corrosão em meios com H_2S e CO_2 e como barreira à entrada do hidrogênio atômico.

Carneiro et al (2003) estudaram os efeitos da composição química e microestrutura do aço na resistência à corrosão por trincamento induzido por hidrogênio (TIH) e corrosão sob-tensão-fraturante por sulfeto em ambiente úmido com H_2S , com a atenção voltada para o desenvolvimento de um aço capaz de resistir a estes tipos de corrosão. Eles relatam que inibidores de corrosão, desumidificação do gás ou revestimentos internos podem ser medidas de prevenção contra a corrosão neste caso, mas são onerosos e às vezes de difícil aplicação. Carneiro et al (2003) concluíram que uma microestrutura de bainita/martensita melhora simultaneamente o desempenho contra corrosão por trincamento induzido por hidrogênio e a resistência à corrosão sob-tensão-fraturante por sulfeto. Em geral, os aços normalizados que apresentaram microestruturas ferrítica/perlítica mostraram uma suscetibilidade maior à corrosão sob-tensão-fraturante por sulfeto. A resistência à corrosão sob-tensão-fraturante por sulfeto dos aços laminados foi superior à dos aços normalizados.

As técnicas utilizadas no combate à ação corrosiva do H_2S e CO_2 consistem do uso de materiais mais resistentes, revestimentos, proteção catódica e uso de inibidores.

3.5. Corrosão no Concreto

A URE possui estruturas de concreto que sustentam os equipamentos.

A corrosão do concreto é de grande importância, pois provoca não somente sua deterioração, mas também pode afetar a estabilidade e a durabilidade das estruturas. A armadura não é suscetível de sofrer corrosão, a não ser que ocorram contaminação e deterioração do concreto. Os constituintes do concreto inibem a corrosão do material metálico e se opõem as entradas de contaminantes. Portanto, pode-se afirmar que quanto mais o concreto se mantiver inalterado, mais protegida estará a armadura. A corrosão e a deterioração observadas em concreto podem estar associadas a fatores mecânicos, físicos, biológicos ou químicos. Entre os fatores mecânicos, as vibrações podem ocasionar fissuras no concreto, possibilitando o contato da armadura com o meio corrosivo (Gentil, 2003).

Importante consideração da corrosão do concreto é que a pasta de cimento não é um material sólido contínuo em escala microscópica. A pasta de cimento é considerada como um gel para descrever seus limites cristalinos característicos onde se têm espaços entre as fases sólidas. Estes espaços microscópicos são também conhecidos como poros, e são preenchidos por água, soluções iônicas ou o próprio ar. Claramente então, o concreto é um material poroso, e sua porosidade é que permite a entrada das espécies corrosivas. O concreto possui pH entre 12,5 e 13,6 e, nestas condições alcalinas, o aço carbono passiva (Roberge, 1999).

O excesso de poros com diferentes diâmetros é produzido pelo processo específico de fabricação do concreto, e está relacionado à proporção da água e do cimento, chamada relação A/C (Alvim, 2002).

As fissuras no concreto armado não podem ser evitadas, porém sua extensão pode ser limitada, de acordo com a agressividade ambiental a que ficará exposto o concreto (Alvim, 2002).

Em atmosferas agressivas, é sempre recomendado que o recobrimento da armadura seja superior à espessura da carbonatação, para que não haja risco de oxidação nas fissuras de largura inferior a 0,2mm (Alvim, 2002).

O concreto que envolve a armadura de aço, quando executado sem os devidos cuidados, pode não funcionar como uma barreira perfeita, permitindo que os vergalhões sofram ataques de íons agressivos ou de substâncias ácidas existentes na atmosfera (Alvim, 2002). O principal agente responsável pela corrosão no concreto na URE é o dióxido de carbono (CO_2).

As armaduras podem sofrer as seguintes formas de corrosão eletroquímica:

- corrosão uniforme: corrosão em toda a extensão da armadura quando esta fica exposta ao meio corrosivo;
- corrosão puntiforme ou por pite: os desgastes são localizados sob a forma de pequenas cavidades, também chamadas alvéolos;
- corrosão intergranular: é processada entre os grãos dos cristais do metal e quando os vergalhões sofrem, principalmente, tensões de tração, podem fissurar ou fraturar perdendo sua estabilidade;
- corrosão transgranular: que se realiza intragrãos da rede cristalina, podendo levar à fratura da estrutura, quando houver esforços mecânicos;
- fragilização pelo hidrogênio: corrosão originada pela ação do hidrogênio atômico na sua difusão pelos vergalhões da armadura, propiciando a sua fragilização e, em consequência, a fratura.

O mecanismo da corrosão da armadura é uma manifestação específica da corrosão eletroquímica em meio aquoso, embora o eletrólito confinado a uma rede de poros existentes no concreto possui a resistividade elétrica bem mais elevada do que a verificada nos eletrólitos típicos ou comuns (Alvim, 2002).

O processo de corrosão é desenvolvido de modo espontâneo como o de qualquer pilha eletroquímica onde existam: um anodo, um cátodo, um eletrólito e a presença de um

condutor elétrico. A ausência de um destes elementos impedirá o início da corrosão ou cessará o processo, caso já esteja em andamento (Alvim, 2002).

Não há corrosão em concretos secos (ausência de eletrólito) e tampouco em concreto totalmente saturado, devido não haver suficiente acesso de oxigênio. Em tais condições, só haverá dissolução do aço da armadura, se houver intensidade de corrente suficiente para realizar a eletrólise da água gerando, assim, oxigênio extra, pois sempre existe água no concreto e, geralmente, em quantitativo suficiente para atuar como eletrólito, normalmente quando este está em presença de climas úmidos. Na armadura do concreto é comum a utilização dos aços de baixo teor de carbono, (menos de 0,4%) quando os vergalhões são usados em concreto armado. Os produtos da corrosão são depositados nos poros capilares e fissuras existentes na circunvizinhança da armadura do concreto e não no próprio metal (Alvim, 2002).

O concreto, quando exposto aos gases como o gás carbônico (CO_2), o dióxido de enxofre (SO_2) e o gás sulfídrico (H_2S), gases da carga da URE, pode ter reduzido o pH da solução existente nos seus poros. A alta alcalinidade da solução intersticial devido, principalmente, à presença do hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, oriundo das reações de hidratação do cimento, também poderá ser reduzida. Tal perda de alcalinidade, em processo de neutralização, por ação, principalmente, do CO_2 (gás carbônico) que transforma os compostos do cimento em carbonatos é um mecanismo chamado de carbonatação (Alvim, 2002).

O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissolvido na fase líquida do concreto leva seu pH para valores entre 12,5 a 13,5 (Alvim, 2002).

Os poros do concreto podem dispor de quantidades de água diferenciadas, em função da umidade relativa do ar. A difusão de um gás (CO_2) é bastante diferente quando o difusor é a água ou o ar (Alvim, 2002).

Quando os poros estão secos (baixa U.R.) a difusão do CO_2 é processada até as regiões mais internas, sem dificuldades, e a reação de carbonatação não ocorre por ausência de

água. A frente de carbonatação é lenta quando os poros estão cheios d'água (saturados) devido à baixa velocidade de difusão do CO_2 , na água. No entanto, se os poros estão parcialmente preenchidos com água, (alta U.R., sem haver saturação), existirá avanço da frente de carbonatação até certa profundidade, porque os poros estão em condição favorável. Tal situação é efetivamente prejudicial, podendo haver elevadas velocidades de corrosão pela destruição da passivação do aço da armadura (Alvim, 2002).

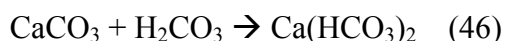
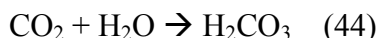
O teor de umidade relativa do ar (U.R.) é o fator que mais influi na velocidade de corrosão, que é máxima entre 50% e 80% de umidade relativa (Alvim, 2002).

A armadura, quando envolvida por concreto carbonatado, pode sofrer corrosão como se estivesse exposta à atmosfera, sem qualquer tipo de proteção, com o agravante de que a umidade perdura, no interior do concreto, por tempo bastante superior do que se estivesse exposta ao ar (Alvim, 2002).

Podem existir, também, agentes agressivos que contribuem sensivelmente para acelerar a corrosão pelo aumento que provocam na condutividade elétrica do eletrólito. Entre eles citam-se: os íons cloretos (Cl^-); os íons sulfatos (SO_4^{2-}); o dióxido de carbono (CO_2); os nitratos (NO_3^-); o gás sulfídrico (H_2S); o cátion amônio (NH_4^+); os óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) e fuligem (Alvim, 2002).

Nas regiões onde o concreto é de qualidade inadequada ou há cobertura deficiente da armadura, há progresso da corrosão com formação de óxido ou hidróxido de ferro, ocupando volumes bem maiores do que o volume inicial da armadura causando, assim, pressões de expansão superiores a 15 MPa (150 kgf/cm^2). Surgem fissuras no concreto, já em processo de corrosão, na direção paralela à armadura. Desse modo, fica facilitada a penetração dos agentes agressivos, chegando a provocar o lascamento do concreto (Alvim, 2002).

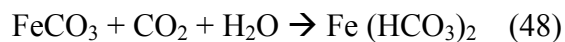
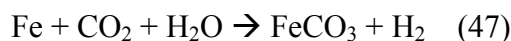
No processo da oxidação das ferragens há expansão e, em seguida, o desprendimento do concreto. As reações químicas que se processam na carbonatação são as reações (44), (45) e (46) (Texto Técnico, 2004):



Recomenda-se um recobrimento mínimo de 2,5cm para que a obra tenha uma boa duração de, pelo menos, 50 anos, sem risco de corrosão das armaduras (Texto Técnico, 2004).

Se a qualidade do concreto for comprometida, de forma a permitir a penetração do gás dióxido de carbono, oxigênio do ar e umidade (água), então o ferro do aço passa a ser atacado (Texto Técnico, 2004).

A formação de ferrugem se processa pelas seguintes reações (47), (48) e (49) (Texto Técnico, 2004):



A formação da ferrugem dá-se acompanhada do aumento de volume do ferro, que atingirá várias vezes sua espessura original, fazendo com que a interface do concreto aderida ao ferro, se desprenda da armadura enferrujada e em expansão, acelerando a destruição do concreto armado (Texto Técnico, 2004).

4. Conseqüências das Paradas da URE

Quando ocorre uma parada emergencial da URE a carga de gás ácido é queimada no incinerador com liberação de SO_x para atmosfera e a REGAP/PETROBRAS passa a não atender as normas e padrões para emissões de poluentes na atmosfera segundo a Deliberação Normativa Copam nº 11, de 16 de dezembro de 1986 e a Deliberação Normativa nº 01, de 24 de fevereiro de 1992.

Limites Recomendados no CONAMA Para Unidades de Recuperação de Enxofre

Estará explícito na resolução que as novas URES devem ser projetadas para uma eficiência de recuperação de enxofre de no mínimo 98%.

No entanto, para efeito de acompanhamento dos órgãos ambientais, a taxa de emissão máxima da URE durante toda a campanha deverá garantir uma eficiência mínima de 96%.

A taxa máxima de emissão de enxofre para a atmosfera deverá, então, ser determinada no momento do licenciamento da unidade, pela seguinte fórmula :

$$TE SO_x = Sp \times ((100 - Ef) / Ef) \times PM SO_2 / PM S$$

Onde:

Sp = Taxa de Produção de Enxofre prevista para a Unidade, (massa S produzido / período de tempo);

Ef - Eficiência de recuperação de enxofre esperada – 96%;

TE SO_x - Taxa máxima de emissão da URE (massa SO_x , expressos como SO_2 / período de tempo);

PM SO₂ – 64 kg/kgmol

PM S – 32 kg/kgmol

Exemplo :

URE licenciada para produzir 35 t/d de S

O limite de emissão de SO_x (expresso em SO₂) é :

$$35 \text{ (t/d)} \times (100-96) / 96 \times 64/32 = 2,92 \text{ t/d de SO}_x.$$

Observações e Recomendações:

- (a) O órgão ambiental licenciador pode exigir não apenas o atendimento da taxa máxima de emissão como a comprovação da eficiência. Sendo assim a demonstração efetiva do acompanhamento da eficiência da URE poderá ser exigida;
- (b) As UREs instaladas devem prever facilidades que permitam o acompanhamento de sua eficiência , ou seja, pontos para analisar a carga, analisadores de relação SO_x/H₂S e em alguns casos os órgãos ambientais exigirão um monitoramento contínuo em chaminé para SO_x;
- (c) Algumas UREs atuais apresentam dificuldades para a amostragem de gases de combustão no incinerador, em função da baixa velocidade dos mesmos. Como esta amostragem será fundamental para a comprovação do atendimento legal da unidade, devem ser tomados cuidados no projeto das chaminés de forma a eliminar estes problema;
- (d) Caso a retirada de operação da URE provoque alteração na qualidade do ar da área de influência de forma a extrapolar o padrão de qualidade do ar, poderá ser exigida à

refinaria a redução da carga. Sendo assim, as refinarias devem avaliar a necessidade de novas UREs com flexibilidade para operar durante a parada de uma unidade, evitando o envio do gás ácido para o flare;

- (e) De acordo com a recomendação do DIP ASEMA 1/2001, deve ser prevista uma unidade de “Tail” Gás, esta unidade estará situada após o vaso coalescedor da URE onde é retirado o enxofre na fase vapor presente no gás residual. Com o “Tail” Gás ao invés do gás residual ser incinerado ele passará por um processo de hidrogenação e reciclagem de H_2S , retornando a carga de H_2S para a URE, desta forma, aumentará a eficiência do processo e diminuirá o nível de emissão de compostos de enxofre. Esta unidade aumenta a eficiência para 99,5% de recuperação de enxofre. Recomenda-se que mesmo com esta unidade, os compromissos com o órgão ambiental se restrinjam a no máximo 98% de eficiência de recuperação de enxofre, garantindo as situações de flutuação da unidade.

4.1. Conseqüências do vazamento de H_2S

O sulfeto de hidrogênio é altamente tóxico e irritante, atuando sobre o sistema nervoso, os olhos e as vias respiratórias. A intoxicação pela substância pode ser classificada em aguda, subaguda ou crônica, dependendo da concentração do gás no ar, da duração, da frequência da exposição e da suscetibilidade individual (Mariano, 2001).

O H_2S é um gás volátil, e a principal via de penetração é a respiratória. A partir do momento em que o H_2S atinge a corrente sanguínea, ele se distribui por todo o organismo, produzindo efeitos sistêmicos. No sistema nervoso central, ocorre a excitação seguida de depressão, fraqueza, dor de cabeça, náuseas e vômito, chegando até às convulsões e à morte. No sistema respiratório, as conseqüências da intoxicação por H_2S são a tosse, e a respiração acelerada (Mariano, 2001). Na Tabela 8 encontram-se os limites de tolerância / tempo de exposição ao H_2S .

Tabela 8: Limites de tolerância / Tempo de exposição ao H₂S.

| LIMITES DE TOLERÂNCIA / TEMPO DE EXPOSIÇÃO | | |
|---|------------------------|---|
| Concentração H₂S (ppm) | Tempo Exposição | Efeitos |
| 0.0005 – 0.13 | 1 minuto | Percepção de odor |
| 10 – 21 | 6 – 7 horas | Irritação ocular |
| 50 – 100 | 4 horas | Conjuntivite |
| 150 - 200 | 2 – 15 minutos | Perda do olfato |
| 200 - 300 | 20 minutos | Inconsciência, hipotensão, edema pulmonar, convulsão, tontura, desorientação |
| 900 | 1 minuto | Inconsciência e morte |
| > 1800 | Instantes | Morte |

Fonte: Relatório de Controle Ambiental Petrobras – 2005

O odor do H₂S não é parâmetro seguro para se avaliar concentrações perigosas, pois ocorre fadiga olfatória em cerca de 2 a 15 minutos em concentrações acima de 100 ppm, isto é, o odor deixa de ser percebido (Mariano, 2001).

O efeito do gás sobre a vegetação provoca o chamuscamento das folhas dos vegetais, e ele, ao combinar-se com as águas das chuvas dá origem ao ácido sulfúrico, que, por sua vez, provoca a necrose nas partes superiores das folhas, similares a outras lesões provocadas por outros compostos ácidos ou básicos (Mariano, 2001).

4.2. Impactos da queima de H₂S no flare com liberação de SO_x

A queima do gás ácido no flare libera óxidos de enxofre (SO₂, SO₃) para a atmosfera. Os óxidos de enxofre são gases irritantes e podem levar a formação de ácido sulfúrico e ácido sulfuroso quando combinados com a água.

A intoxicação aguda resulta da inalação de concentrações elevadas de óxidos. A absorção pela mucosa nasal é bastante rápida, e aproximadamente 90% de todo o óxido inalado é absorvido nas vias aéreas superiores, onde a maioria dos efeitos ocorre (Mariano, 2001).

Em baixas concentrações, a tosse é o sintoma mais comum. Os óxidos de enxofre penetram no tubo digestivo, diluindo-se na saliva e formando ácidos sulfúricos e sulfurosos. Os dentes perdem o brilho, e surgem o amarelamento do esmalte, erosões dentárias e distúrbios das gengivas (Mariano, 2001).

Nos seres humanos, a exposição prolongada aos óxidos de enxofre pode provocar bronquite crônica, assim como potencializar crises cardíacas e respiratórias em indivíduos sensíveis. Estes óxidos também provocam irritação nas mucosas dos olhos, nariz e garganta e alterações nas defesas pulmonares, bem como levam ao desenvolvimento de danos ao sistema imunológico (Mariano, 2001).

Os extremos etários da população e as pessoas doentes ou debilitadas são, normalmente, os mais atingidos quando expostos a picos de concentração muito elevados de SO_x . Na Tabela 9 encontram-se os efeitos da concentração de SO_2 no organismo.

Tabela 9: Efeitos da concentração de SO_2

| DIÓXIDO DE ENXOFRE (SO_2) | |
|---|----------------------------------|
| Concentração (ppm) | Efeitos |
| 3 - 5 | Detecção pelo olfato |
| 6 - 12 | Irritação das vias respiratórias |
| 13 - 20 | Irritação dos olhos e tosse |
| 50 - 100 | Risco de vida em 30 minutos |
| 400 - 500 | Perigo imediato de vida |

Fonte: Relatório de Controle ambiental Petrobras – 2005

A toxicidade dos óxidos de enxofre sobre as plantas é bem conhecida, e pode ser observada nos danos que provoca sobre as plantas cultivadas e selvagens, bem como na redução de colheitas. Os danos aparecem como clorose (amarelamento das folhas), manchas esbranquiçadas, áreas descoloridas entre veias, e queda prematura das folhagens em resposta a exposições prolongadas a pequenas concentrações dos óxidos.

Os óxidos de enxofre também provocam as chuvas ácidas, cujos impactos possuem caráter regional ou continental. Os principais efeitos das chuvas ácidas são: a diminuição do pH das águas superficiais e subterrâneas, com conseqüentes prejuízos para o abastecimento humano e outros usos; declínio da população de peixes e de outros organismos aquáticos, com reflexos nas atividades recreativas (pesca), econômicas e turísticas. A redução do pH também aumenta a solubilidade do alumínio e dos metais pesados, como o cádmio, zinco e mercúrio, sendo muitos deles extremamente tóxicos. Deste modo, podem ocorrer danos na saúde das pessoas que se alimentarem de peixes contendo elevadas concentrações de metais em sua carne. A água ácida também promove danos às tubulações de chumbo e de cobre.

As chuvas ácidas causam alterações na química do solo, sendo que a elevação da acidez do solo libera alguns metais pesados e alumínio, tornando-os mais solúveis, e também pode tornar o solo estéril, com conseqüências para a vegetação. A chuva ácida pode também impedir a atividade de microorganismos, influenciando nos processos de decomposição e nitrificação. Ocasionalmente também a corrosão de monumentos históricos, estátuas, edificações, obras de arte e outros materiais (Mariano, 2001).

5. METODOLOGIA

A metodologia da pesquisa consistiu no levantamento dos dados de pressão, composição, carga, e temperaturas de entrada e saída do primeiro condensador de enxofre (Caldeira 2) da Unidade de Recuperação de Enxofre de abril de 2001 até julho de 2005. Este equipamento está identificado no fluxograma de processo da URE (Figura 16) com um círculo e seta vermelha. Também foram analisados os relatórios da Inspeção de

Equipamentos (IE/REGAP) referentes às paradas não programadas devido à corrosão nos equipamentos, neste período.

Será enfatizado o estudo de corrosão no aço carbono devido à formação de ácido sulfúrico e ácido carbônico, sendo constatado com bases em relatórios que os problemas de corrosão ocorrem com maior intensidade no primeiro condensador de enxofre e seu subsequente vaso de pressão, por isso o estudo será enfatizado somente nesses dois equipamentos.

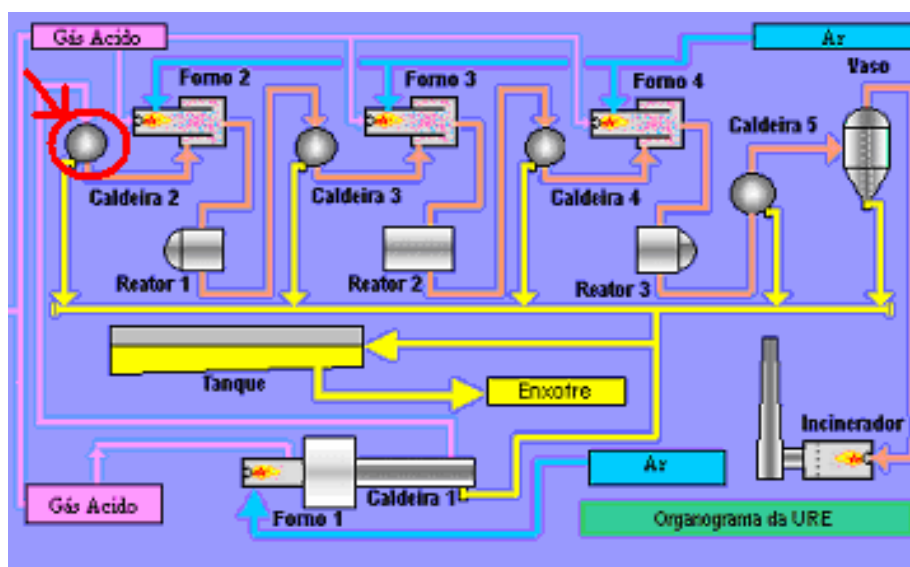


Figura 16: Processo URE – Seleção do equipamento a ser estudado

A URE processa gás ácido dos processos de tratamento. Possui monitoramento da variação quantitativa da carga de gás ácido devido as grandes flutuações de vazão. As unidades produtoras da carga requerem controle de pressão e devido a este controle ocorre variação na vazão de gás ácido fornecido a URE. Desta forma, o controle da unidade de enxofre é por pressão e não por vazão, como seria o mais indicado. Adicionalmente, devido a variação de vazão tem-se conseqüentemente uma variação da composição.

As variações qualitativas da composição na carga da unidade são também determinadas por mudança no teor de enxofre do petróleo processado. O petróleo tem um teor de enxofre variando entre 0,05% e 14%. Na REGAP o petróleo processado tem o teor entre 0,5% e 1,0%.

Os dados dos equipamentos em que os processos corrosivos ocorrem com maior agressividade estão nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10: Dados do Permutador de Calor 114-E-02 (Caldeira 2)

| Permutador de Calor 114-E-02 | |
|---|---------------------------------------|
| Modelo tubo fixo - Ano de fabricação 1978. | |
| Pressão máxima de operação | 686,47 kPa ou 7,0 kgf/cm ² |
| Temperatura | 330°C |
| Volume | 3,0921 m ³ |

Tabela 11: Dados do Vaso de Pressão 114-V-07

| Vaso de pressão 114-V-07 | |
|---|---------------------------------------|
| Modelo subterrâneo - Ano de fabricação 1978. | |
| Pressão máxima de operação | 343,23 kPa ou 3,5 kgf/cm ² |
| Temperatura | 200°C |
| Volume | 0,2582 m ³ |

As Figuras 17 e 18 apresentam o Desenho do Projeto do permutador de calor (114-E-02) e do vaso de pressão (114-V-07).

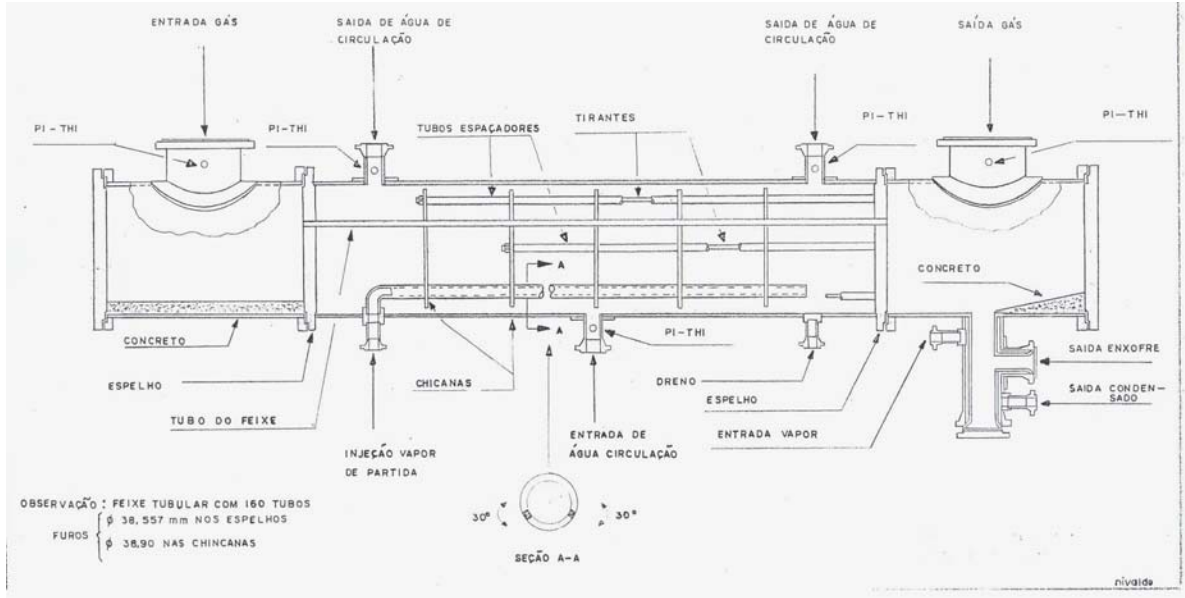


Figura 17: Desenho do Projeto do Permutador de Calor 114-E-02 (caldeira 2)

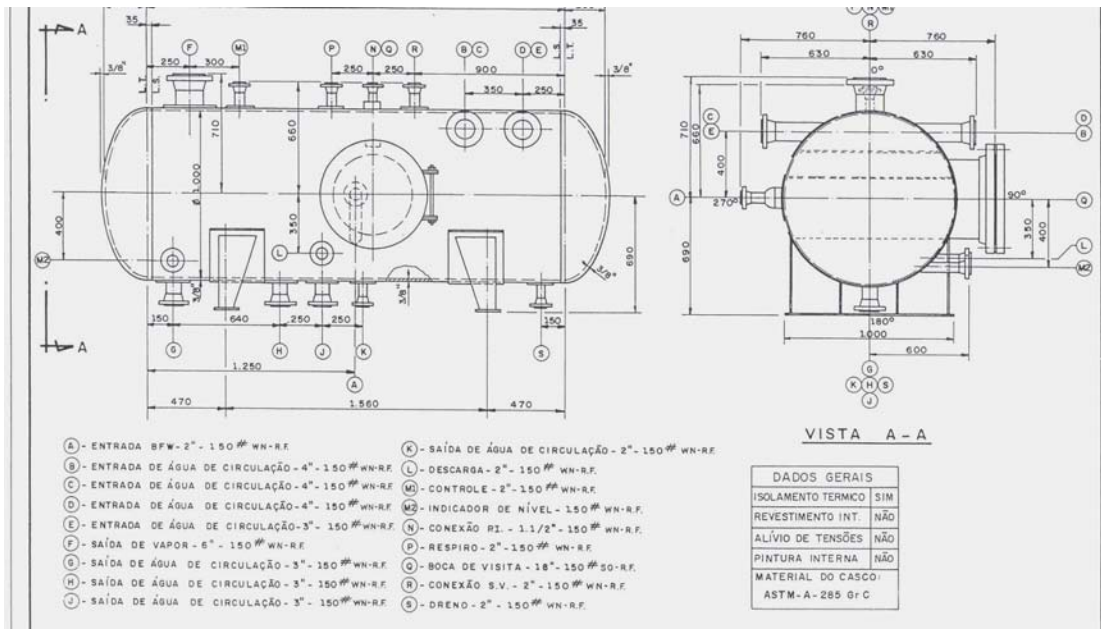


Figura 18: Desenho do Projeto do Vaso de Pressão 114-V-07

Estes equipamentos quando passam por manutenção são submetidos a testes hidrostáticos e medição de espessura para atender as normas internas de avaliação de operacionabilidade estabelecidas do sistema PETROBRAS.

Teste Hidrostático

O teste hidrostático consiste no preenchimento completo do equipamento com água ou com outro fluido apropriado, no qual se exerce uma determinada pressão, que é a “pressão do teste hidrostático”. O teste hidrostático tem por finalidade a detecção de possíveis defeitos, falhas ou vazamentos em soldas, roscas, partes mandriladas e em outras ligações do próprio equipamento ou em acessórios externos ou internos.

Medida de Espessura

Consiste na medição de espessura do equipamento por ensaio não destrutivo usando ultra-som.

Considerando-se que o produto de corrosão pode ser pouco aderente dependendo do meio, é comum a determinação de espessura através de ultra-som ou calibres mecânicos. Por outro lado, deve-se dar atenção toda especial a regiões suscetíveis à corrosão localizada, pois, neste caso, a simples medição de espessura num único ponto pode não ser suficiente (Ramos et al, 1982).

Um fator importante na URE é a quantidade de água presente na carga da unidade. A presença de vapor d'água não influi negativamente no processo devido ao sulfeto de hidrogênio e o dióxido de enxofre não reagirem entre si, em ambiente seco. Porém é necessário um controle da umidade do processo, pois o excesso de água inverte a direção da reação (2) regenerando o H₂S. Por essa razão é necessário conferir o percentual limite de 3% de água adotado em todas as análises da composição do gás ácido pelo laboratório da REGAP/PETROBRAS.

Pelo simulador Petrox versão 2.6 Rev.0 (Simulador de Processo de Refino e Petroquímica que é um programa computacional do tipo estático e seqüencial-modular que reproduz a operação de uma unidade industrial) foi calculada a saturação da média da composição do gás (Tabela 3) pelos parâmetros de interação utilizando os modelos termodinâmicos de equilíbrio de fases Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. A simulação foi feita por um “flash” isotérmico onde no vaso entram duas correntes: o gás ácido em base seca e a água pura. As duas correntes estão nas mesmas condições de temperatura e pressão.

O gás ácido antes de chegar na URE está com 36°C e uma pressão de 1,64 kgf/cm², e este passa por uma válvula de expansão, para que sua pressão seja de 1,29 kgf/cm². Considerou-se na simulação o gás saturado antes do processo de expansão. Assim a simulação foi feita com o gás saturado saindo pelo topo do vaso flash e a água saindo pelo fundo. Na Figura 19 tem-se a representação do flash isotérmico, juntamente com as correntes de entrada e saída.

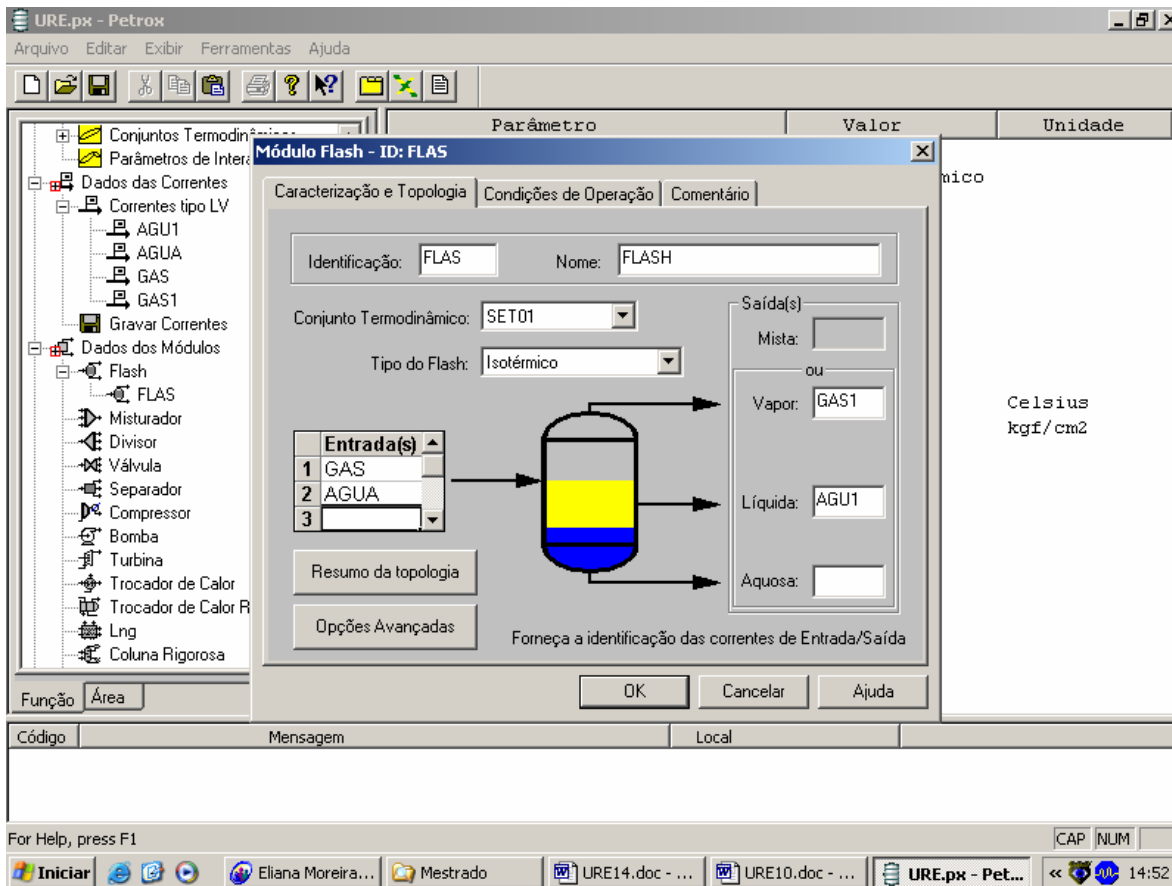


Figura 19: Simulação da saturação do gás ácido.

A mesma simulação da saturação do gás ácido pelo flash isotérmico foi realizada em outro software PRO/II (HYSIS) Keyword Generation System version 7.0 considerando os mesmos modelos termodinâmicos de equilíbrio de fases.

A partir da saturação do gás ácido, foram feitas simulações para se estimar o ponto de orvalho de modo a se conhecer a temperatura em que a condensação é evitada e a pressão de orvalho para determinar a pressão máxima de operação. Para o cálculo da pressão de orvalho, fixou-se a temperatura em 90°C.

A variação da carga processada pela URE também compromete o funcionamento da unidade. Nos permutadores de calor casco e tubos, a condensação de enxofre é realizada mediante o resfriamento com água. Entretanto, não se tem um ajuste da vazão de água com a vazão de carga processada. E em determinados períodos, quando a vazão da carga for

baixa, esta poderá ser resfriada em excesso, podendo haver condensação da água presente na carga e também a solidificação do enxofre nos tubos do permutador obstruindo assim a passagem de carga; e, quando houver uma carga excessiva, a troca térmica não será suficiente para condensar todo enxofre formado com um conseqüente aumento de temperatura em pontos do processo e diminuição da eficiência.

Quando há um aumento de pressão na unidade em paralelo com a redução da produção se deduz que há trechos obstruídos pela solidificação de enxofre. Neste caso, a técnica adotada para desobstrução da linha é a injeção de vapor de 17,5 kgf/cm². Foi feita uma simulação no software HYSIS com a injeção de vapor de média pressão no segundo permutador de calor da unidade, para avaliar a quantidade de vapor que pode ser injetado no processo.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelo simulador Petrox foi calculada a saturação do gás pelos parâmetros de interação utilizando os modelos termodinâmicos de equilíbrio de fases Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. A simulação foi feita por um flash isotérmico e encontrou-se uma saturação de 3,32% de água (Anexo A). Este valor é próximo ao valor considerado pelo laboratório, com um desvio padrão de 0,23.

A simulação com o software PRO/II (HYSIS) Keyword Generation System version 7.0, utilizando os mesmos modelos termodinâmicos, determinou a saturação do gás em 3,34 % (Anexo B) com um desvio padrão de 0,24 em relação ao valor adotado no laboratório REGAP e um desvio pequeno em relação à simulação pelo Petrox, de apenas 0,01.

Nas simulações foram adotadas a composição média do gás ácido da Tabela 3 e também foram feitas simulações com os valores extremos do teor de H₂S. Realizando-se a análise com o maior percentual de H₂S (96%) encontrou-se uma saturação de 3,33, e considerando-se a análise com 46% de H₂S, a saturação da água obtida foi de 3,46%.

Usando-se o software Petrox, o ponto de orvalho do gás ácido foi estimado em 28,1°C. Este valor foi calculado considerando a saturação do gás em 3,32% e pressão de operação da URE 1,29 kgf/cm²abs. Na entrada da URE, a temperatura do gás ácido é 90°C, logo se tem um acréscimo de 61,9°C na temperatura de orvalho deste gás, assim é garantido que nas condições de entrada de operação da unidade não há condensado. A pressão de orvalho estimada pelo software Petrox foi de 2,51 kgf/cm² (absoluta), que também está muito distante da pressão de operação da unidade.

Um fator fundamental na unidade é a relação Ar/Gás. O ar para a combustão de gás ácido, na câmara principal e também para cada queimador de linha, é suprido por um soprador, tendo sua vazão total controlada, que alivia o excesso de ar para a atmosfera. Por exemplo, ocorrendo redução da carga de gás ácido, automaticamente haverá uma diminuição da vazão de ar de combustão para cada câmara. Esse excesso é aliviado para a atmosfera e o controlador manterá estável o fluxo de ar.

Na câmara principal, a vazão de ar também é controlada. Tem-se o seletor de razão que mantém a razão estabelecida, variando o fluxo de ar de acordo com a variação de gás ácido. A razão ou relação estabelecida é determinada pela constituição do gás ácido, de modo que a relação H₂S/SO₂ no gás residual seja sempre 2:1. Esta razão é determinada pela análise de laboratório realizada uma vez ao dia. Após a análise, é determinada a quantidade de ar necessária para queimar $\frac{1}{3}$ do H₂S mais os hidrocarbonetos presentes no gás. Sabe-se que o percentual de H₂S e hidrocarbonetos muda em cada instante e, conseqüentemente, a vazão de ar também deveria acompanhar esta mudança, porém isto não ocorre. A análise é realizada apenas uma vez ao dia e a mudança de vazão de ar somente será ajustada quando se realizar a próxima análise, ou seja, durante o dia a razão Ar/Gás permanece constante enquanto que a carga sofre variações em sua composição e vazão.

Neste período, entre as análises poderão ocorrer excessos e faltas de ar ocasionando grandes desvios das condições ideais de operação e estes desvios são responsáveis por reações indesejáveis que causam corrosão do aço carbono.

Com o excesso de ar, mais de $\frac{1}{3}$ do H_2S forma SO_2 e a reação subsequente fica com um excesso de SO_2 para reagir com o H_2S e formar enxofre assim tem-se um excesso do reagente SO_2 no ambiente. O SO_2 sem reagir com o H_2S pode reagir com a água formando ácidos corrosivos (H_2SO_3). Outra provável reação é o SO_2 reagir com o oxigênio formando SO_3 e, este, na presença de água, formar ácido sulfúrico.

Com a falta de ar, menos de $\frac{1}{3}$ do H_2S irá reagir e este estará em excesso. O aço carbono em presença de H_2S está sujeito à corrosão-sob-tensão fraturante, empolamento pelo hidrogênio, fissuração induzida pela pressão de hidrogênio, corrosão por pite, corrosão alveolar e também trincas em solda.

Para a desobstrução dos trechos pela solidificação de enxofre nas linhas foi simulado a injeção de vapor de média pressão de $17,5 \text{ kgf/cm}^2$ e 280°C . Foi feita uma simulação no software HYSIS com a injeção de vapor de média pressão no segundo permutador de calor (caldeira 2) da unidade que opera a 300°C e $0,2 \text{ kgf/cm}^2$. Adotou-se a composição média do gás da Tabela 3, e verificou-se que é necessária uma injeção de mais de 453 kg/h de vapor para a formação de condensado. No limite superior quando o gás possui 96% vol de H_2S é necessário uma injeção de vapor em menor quantidade, de 438 kg/h (Anexo C).

No condensado formado pela injeção de vapor, os primeiros compostos a se condensarem são a água, o H_2S , e, logo em seguida, o CO_2 , presentes na carga da unidade.

A seguir serão discutidos os resultados referentes às paradas por motivo de corrosão na URE.

6.1. Parada Setembro/2001

Para analisar a Parada de 2001 da URE foram levantados os dados de carga, temperaturas de entrada e saída do segundo permutador, composição do gás ácido e relatórios de parada no período de 1º de abril até 3 de novembro deste mesmo ano. Neste período a URE

processou uma carga média de 784,5 Nm³/h com aproximadamente 66,6% de H₂S, 25,9% de CO₂ e 1,63% de hidrocarbonetos.

A carga variou durante todo o período tendo um desvio padrão de 300,9, porém a admissão de ar na unidade teve um desvio padrão de apenas 0,17. A admissão de ar deve variar com a carga de gás ácido, com a porcentagem de H₂S e a porcentagem de hidrocarbonetos, e pelos desvios observa-se uma variação muito pequena da relação Ar/Gás, ou seja, em determinados dias durante este período houve excesso de ar com grande produção de SO₂ e em outros houve falta de ar para a queima de H₂S. A média da relação Ar/Gás neste período foi de 1,85, sendo que o ideal é 2,0. A quantidade de ar que entra na unidade deve ser suficiente para queimar todo hidrocarboneto mais $\frac{1}{3}$ da quantidade de sulfeto de hidrogênio, pelas reações do Processo Claus.

A concentração de H₂S foi máxima no dia 25 de setembro com 84,4% e mínima no dia 30 de agosto com 55,1%. O desvio padrão da composição de H₂S foi de 4,52. Apesar do pequeno desvio padrão, a porcentagem de H₂S ultrapassou tanto o limite inferior como o superior de processo da Unidade recomendado pela operação da unidade que é de 56% até 82%. A concentração de CO₂ máxima neste período foi de 33,5%, no dia 21 de setembro e mínima no dia 25 de setembro com 4,1%, com desvio padrão de 4,23.

A relação da carga e porcentagens de CO₂ e H₂S estão apresentadas na Figura 20 para o período de abril a novembro de 2001.

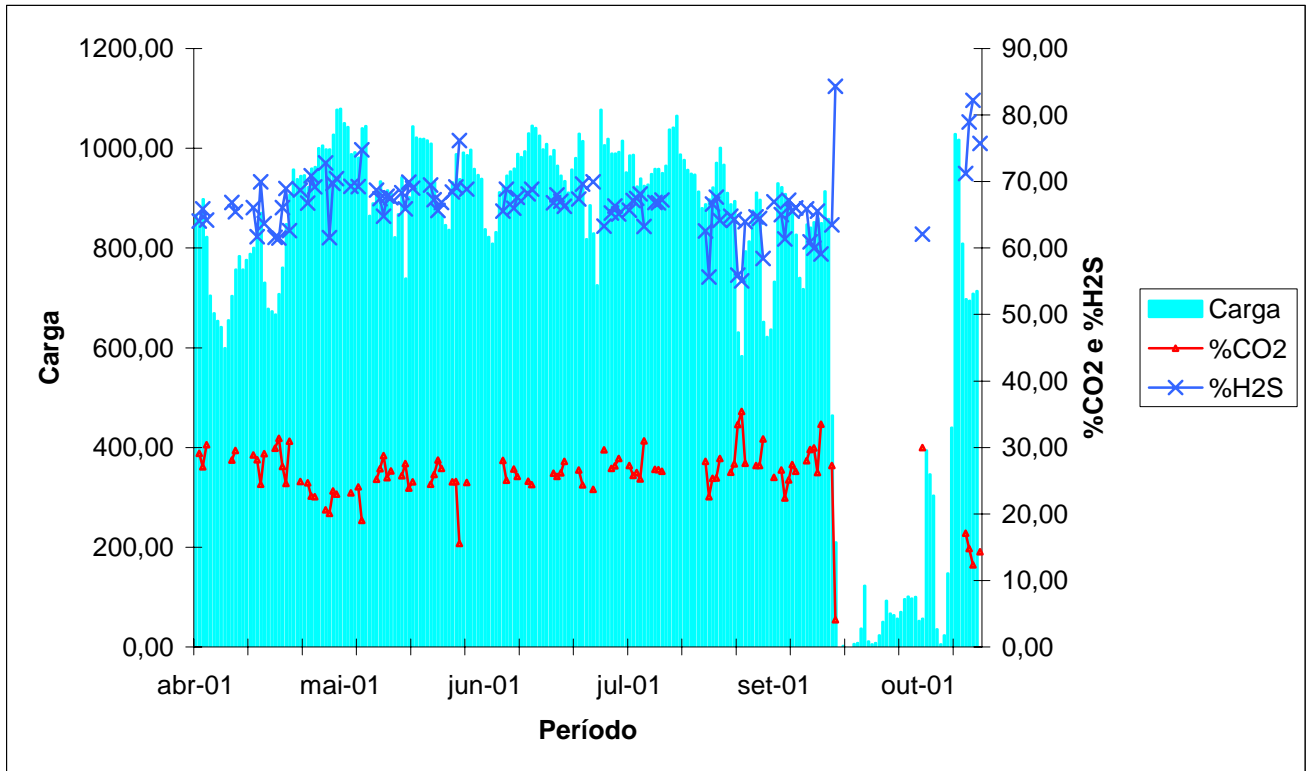


Figura 20: Gráfico da relação da carga e porcentagens de CO₂ e H₂S – Parada 2001

Com os dados de composição e vazão da carga, foi calculada a quantidade de ar necessária para reagir com $\frac{1}{3}$ do H₂S mais todo hidrocarboneto. Para este cálculo foram consideradas uma das hipóteses:

- Toda soma de hidrocarboneto presente na carga era metano (CH₄)
- Toda soma de hidrocarboneto presente na carga era etano (C₂H₆)

Na Tabela 12 pode-se verificar que a diferença entre o valor calculado de ar na unidade considerando que toda soma de hidrocarboneto é etano e o valor obtido pelas análises no laboratório REGAP foi zero. Desta forma pode-se considerar que o valor ajustado para admissão de ar na unidade está correto e com a quantidade necessária, quando a segunda hipótese é assumida. Logo a vazão de ar que entrava na unidade estava ajustada conforme a carga e a relação de 2H₂S:1SO₂ foi mantida. Sendo assim, todo hidrocarboneto presente na carga foi queimado, pois a quantidade de oxigênio que a unidade admitiu foi suficiente.

Quando considerado que a soma de hidrocarboneto é toda metano, em nenhum dia de comparação entre os valores calculados e os obtidos em análises foram iguais. Desta forma, pode-se considerar que todos os dias de operação da unidade, não houve nem uma vez o ajuste ideal de Ar/Gás para o processo de produção de enxofre.

Desta forma será considerado que todo hidrocarboneto presente na carga é o etano. Porém nas Tabelas adiante também serão apresentados os valores calculados considerando que todo hidrocarboneto é o metano.

Tabela 12: Dados de processo em que a diferença do valor calculado e o obtido é igual a zero

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|
| 24/abr/01 | 707,63 | 61,49 | 1,75 | 1,69 | 1149,90 | 1,63 | 0,13 | 1235,33 | 1,75 | 0,00 |
| 27/abr/01 | 906,79 | 62,62 | 1,77 | 1,70 | 1498,80 | 1,65 | 0,12 | 1608,91 | 1,77 | 0,00 |
| 8/jun/01 | 865,13 | 66,82 | 1,83 | 1,41 | 1492,56 | 1,73 | 0,10 | 1579,69 | 1,83 | 0,00 |
| 25/jul/01 | 989,13 | 65,24 | 1,83 | 1,68 | 1694,71 | 1,71 | 0,12 | 1813,40 | 1,83 | 0,00 |
| 23/ago/01 | 970,51 | 67,64 | 1,86 | 1,51 | 1702,55 | 1,75 | 0,11 | 1807,22 | 1,86 | 0,00 |
| 28/ago/01 | 893,89 | 64,27 | 1,83 | 1,81 | 1521,95 | 1,70 | 0,13 | 1637,52 | 1,83 | 0,00 |
| 4/set/01 | 896,26 | 64,46 | 1,83 | 1,76 | 1525,78 | 1,70 | 0,13 | 1638,45 | 1,83 | 0,00 |
| 10/set/01 | 922,05 | 64,99 | 1,83 | 1,71 | 1576,93 | 1,71 | 0,12 | 1689,55 | 1,83 | 0,00 |
| 19/out/01 | 56,28 | 62,09 | 1,77 | 1,74 | 92,53 | 1,64 | 0,13 | 99,52 | 1,77 | 0,00 |

Houve dias em que a diferença foi considerável da relação Ar/Gás calculada e a obtida por análise do gás ácido. Esta diferença comprova que a unidade não estava com a admissão de ar ajustada para a carga processada, comprometendo assim as reações de formação de enxofre ocasionando excesso de SO₂ no sistema, ou uma sobra de H₂S sem reagir por não possuir oxigênio suficiente para queimá-lo. As Tabelas 13 e 14 comprovam este fato.

Tabela 13: Dados de processo em que ocorreu excesso de ar na unidade

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) | O ₂ (Nm ³ /h) | SO ₂ (Nm ³ /h) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 11/set/01 | 907,57 | 61,35 | 1,89 | 1,19 | 1428,56 | 1,57 | 0,32 | 1505,71 | 1,66 | 0,23 | 44,02 | 18,00 |
| 5/set/01 | 651,65 | 58,42 | 1,74 | 1,58 | 1004,47 | 1,54 | 0,20 | 1078,02 | 1,65 | 0,09 | 11,73 | 4,57 |
| 19/set/01 | 851,37 | 59,96 | 1,76 | 1,53 | 1339,48 | 1,57 | 0,19 | 1432,53 | 1,68 | 0,08 | 13,83 | 5,53 |
| 29/ago/01 | 630,47 | 55,94 | 1,73 | 2,02 | 961,01 | 1,52 | 0,21 | 1051,98 | 1,67 | 0,06 | 8,13 | 3,03 |
| 18/set/01 | 840,87 | 60,93 | 1,73 | 1,33 | 1326,37 | 1,58 | 0,15 | 1406,25 | 1,67 | 0,06 | 10,17 | 4,13 |
| 20/set/01 | 859,14 | 65,54 | 1,84 | 1,37 | 1452,77 | 1,69 | 0,15 | 1536,84 | 1,79 | 0,05 | 9,24 | 4,04 |
| 18/abr/01 | 831,92 | 61,69 | 1,85 | 2,11 | 1389,10 | 1,67 | 0,18 | 1514,48 | 1,82 | 0,03 | 5,16 | 2,12 |
| 20/ago/01 | 887,13 | 62,54 | 1,83 | 1,86 | 1478,13 | 1,67 | 0,16 | 1595,99 | 1,80 | 0,03 | 5,77 | 2,40 |
| 30/ago/01 | 582,89 | 55,06 | 1,68 | 2,06 | 878,49 | 1,51 | 0,17 | 964,26 | 1,65 | 0,03 | 3,15 | 1,16 |
| 14/set/01 | 826,68 | 66,00 | 1,80 | 1,22 | 1395,13 | 1,69 | 0,11 | 1467,17 | 1,77 | 0,03 | 4,38 | 1,93 |

Na Tabela 13 observa-se que quando a relação de Ar/Gás é calculada para queimar $\frac{1}{3}$ do H₂S presente na carga mais a soma de hidrocarbonetos que estamos considerando como o etano, a diferença do valor calculado e o valor ajustado na unidade é positiva, desta forma comprova-se que houve um excesso de oxigênio na URE com formação de excesso de SO₂ para reagir com o H₂S e a relação 2:1 ficou comprometida. Verifica-se na primeira linha da Tabela 13 que houve a formação de 18,00 Nm³/h na URE, em um dia este excesso (considerando que a carga não variou durante este dia) é de 432,00 Nm³/d. Este excesso de SO₂ no sistema compromete a eficiência do Processo Claus e principalmente favorece a corrosão dos equipamentos.

Na Tabela 14 ocorre o contrário do descrito acima, a quantidade de ar que entrou na unidade foi menor que a necessária, evidenciado pelos valores negativos na coluna da vazão de O₂, e houve um excesso de H₂S na unidade.

Tabela 14: Dados de processo em que houve falta de ar na unidade

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) | O ₂ (Nm ³ /h) | H ₂ S (Nm ³ /h) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 1/ago/01 | 922,95 | 67,44 | 1,50 | 1,50 | 1613,85 | 1,75 | -0,25 | 1712,73 | 1,86 | -0,36 | -68,94 | 31,00 |
| 12/jul/01 | 934,44 | 66,25 | 1,85 | 2,05 | 1656,40 | 1,77 | 0,08 | 1793,23 | 1,92 | -0,07 | -13,55 | 5,98 |
| 2/nov/01 | 707,95 | 82,21 | 2,16 | 1,57 | 1491,58 | 2,11 | 0,05 | 1570,97 | 2,22 | -0,06 | -8,78 | 4,81 |
| 2/jul/01 | 1029,68 | 68,14 | 1,89 | 1,88 | 1854,90 | 1,80 | 0,09 | 1993,18 | 1,94 | -0,05 | -9,88 | 4,49 |
| 30/jul/01 | 985,58 | 65,67 | 1,85 | 2,02 | 1730,64 | 1,76 | 0,09 | 1872,84 | 1,90 | -0,05 | -10,40 | 4,55 |
| 9/mai/01 | 1026,79 | 69,71 | 1,91 | 1,74 | 1874,39 | 1,83 | 0,08 | 2002,00 | 1,95 | -0,04 | -8,57 | 3,98 |
| 13/jun/01 | 938,20 | 76,14 | 2,19 | 2,48 | 1922,41 | 2,05 | 0,14 | 2088,61 | 2,23 | -0,04 | -7,13 | 3,62 |
| 29/jun/01 | 988,75 | 67,59 | 1,88 | 1,85 | 1765,39 | 1,79 | 0,09 | 1896,04 | 1,92 | -0,04 | -7,81 | 3,52 |
| 3/jul/01 | 1044,83 | 68,86 | 1,91 | 1,86 | 1898,11 | 1,82 | 0,09 | 2036,92 | 1,95 | -0,04 | -8,67 | 3,98 |
| 23/jul/01 | 1006,19 | 63,28 | 1,77 | 1,81 | 1689,44 | 1,68 | 0,09 | 1819,53 | 1,81 | -0,04 | -8,10 | 3,42 |
| 8/ago/01 | 950,31 | 67,24 | 1,85 | 1,74 | 1678,87 | 1,77 | 0,08 | 1796,98 | 1,89 | -0,04 | -8,17 | 3,66 |

A admissão de ar na URE não foi suficiente para queimar $\frac{1}{3}$ do H_2S e a soma de hidrocarbonetos (etano). Com isto parte da carga de H_2S que seria convertida a SO_2 para produção de enxofre não reage e fica em excesso na unidade. A falta de oxigênio na URE também compromete o processo de recuperação de enxofre e também contribui para o processo de corrosão na URE por H_2S .

No dia 1° de agosto (primeira linha da Tabela 14) a quantidade H_2S que permaneceu sem reagir na unidade foi de $31,00 \text{ Nm}^3/\text{h}$, o que equivale em um dia a $744,00 \text{ Nm}^3/\text{d}$.

Na Figura 21, observa-se a variação do teor de H_2S com a relação Ar/Gás e o percentual de hidrocarbonetos durante o período analisado. Observa-se que a relação Ar/Gás tem uma variação muito pequena em relação ao valor da soma de hidrocarbonetos, que apresentou maior variação. Assim a entrada de ar na unidade não foi suficiente para queimar $\frac{1}{3}$ do H_2S mais o percentual de hidrocarboneto na carga.

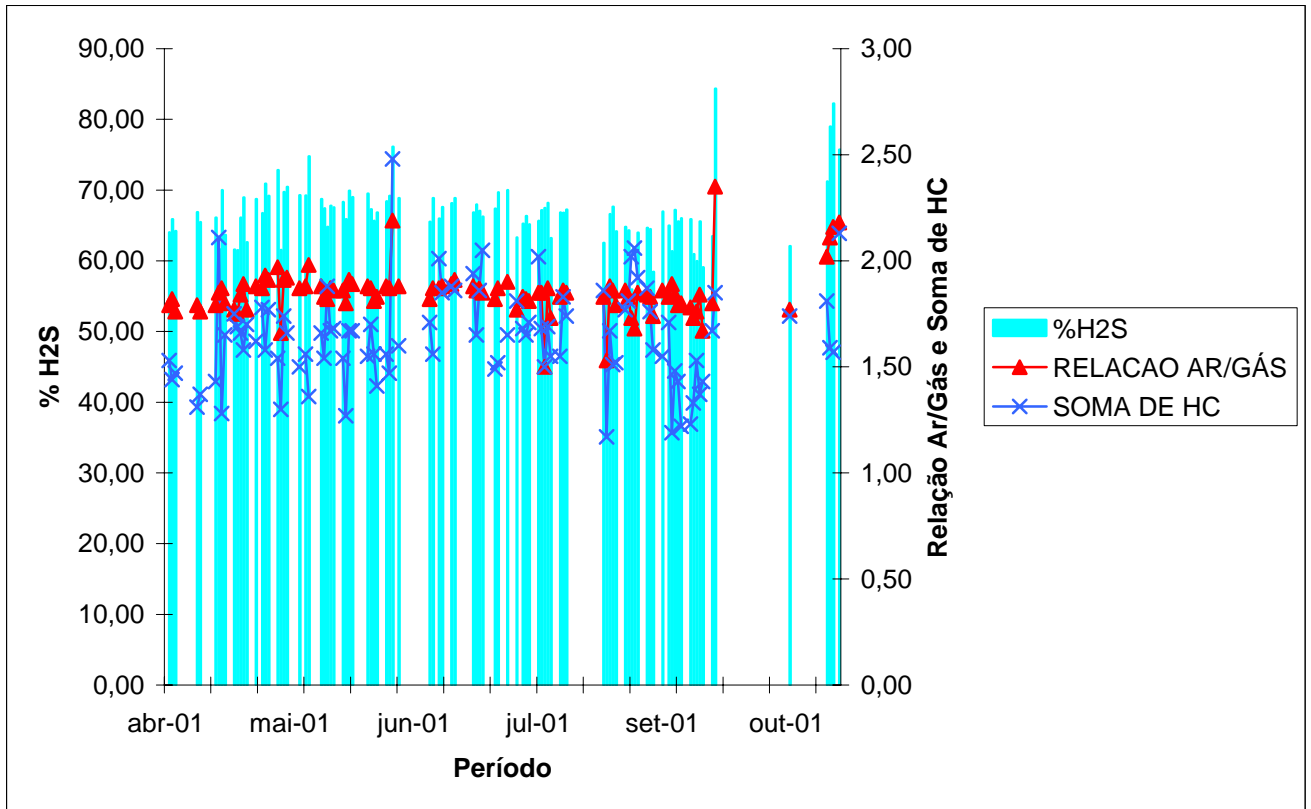


Figura 21: Gráfico da %H₂S com a relação Ar/Gás e Soma de Hidrocarbonetos – Parada 2001

Outro fator fundamental do processo é a temperatura de operação do permutador de calor. A temperatura média de entrada do segundo permutador de calor foi de 215,7 °C e a temperatura média de saída, 154,2°C, conforma Figura 22.

No dia 24 de setembro, houve uma redução brusca de aproximadamente 40% na carga caindo para 463,9 Nm³/h, e a temperatura de entrada do permutador de calor (151°C) foi inferior à recomendada pela PETROBRAS que é de 180°C, porém não foi inferior à recomendada pela literatura que é de 150°C. A URE teve suas atividades paralisadas em 28 de setembro retornando a operar normalmente em 18 de outubro.

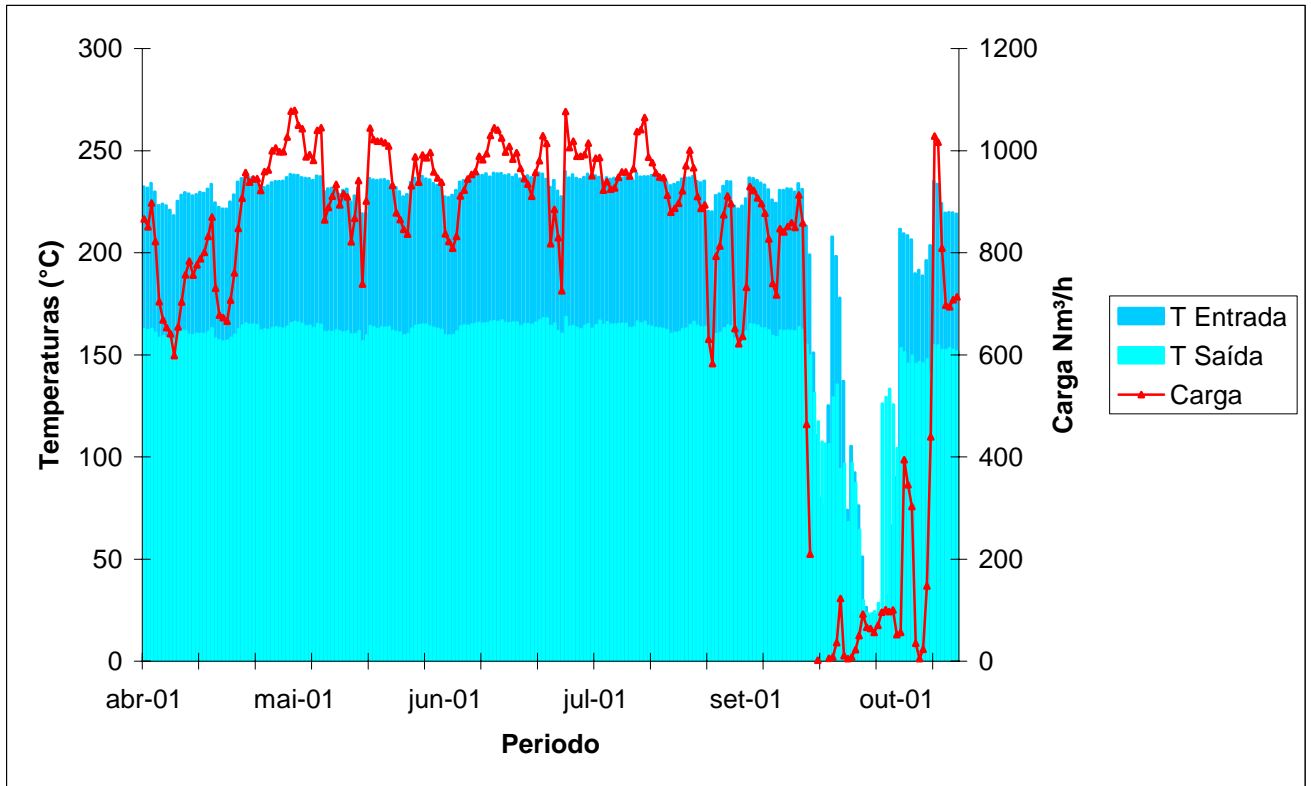


Figura 22: Gráfico das Temperaturas no permutador e Carga na Unidade – Parada 2001

A unidade teve suas atividades paralisadas devido a um vazamento no segundo permutador de calor. O casco do trocador de calor apresentou corrosão alveolar, visualmente observada. O feixe de tubos encontrou-se em boas condições, com leve indício de corrosão dos tubos, espelho e acessórios, sendo detectado apenas um tubo furado.

A corrosão alveolar no permutador de calor foi devido provavelmente a irregularidade da relação Ar/Gás. Durante este período, o número maior de ocorrências foi de falta de ar na unidade, assim a relação Ar/Gás foi deficiente para queimar os hidrocarbonetos e o gás, ocasionando um excesso de H_2S na unidade. A camada de proteção de sulfeto de ferro provavelmente tinha falhas que possibilitou a formação de pilhas locais ocasionando a corrosão alveolar por H_2S . Considerando que na temperatura de operação do segundo permutador de calor entre 150 a 230°C pode ocorrer corrosão localizada por H_2S (ASM,1987), esta pode ter sido a causa do furo em um dos tubos do permutador.

Em alguns dias foi observado que ocorreu a redução do teor de H₂S e hidrocarbonetos, e a relação Ar/Gás não foi ajustada imediatamente, ocorrendo assim um excesso de oxigênio. O aumento de oxigênio em contato com CO₂ favorece a corrosão alveolar. O CO₂ reage com a água gerando H₂CO₃. Este ácido reage com o aço para formar carbonato ferroso (Ramos et al, 1982). Geralmente, a forma de corrosão ocasionada pelo CO₂ é em forma de pite, mas são formados alvéolos se a velocidade de escoamento dos gases for alta (Ramos et al, 1982). Ramos et al (1982) também observaram que o aumento do O₂ nos gases acelera a corrosão do aço.

Foi substituído o tubo furado do feixe que saiu de operação e foram testados o casco com pressão de 11,0 kgf/cm² e os tubos com 6,0 kgf/cm² (teste hidrostático) sendo ambos aprovados pelos critérios de inspeção de equipamentos.

6.2. Parada Dezembro/2002

Na Parada de 2002 foram levantados os dados da URE de 3 de novembro de 2001 até 29 de dezembro de 2002. Neste período, a URE processou uma carga média de 836,7 Nm³/h com aproximadamente 65,3% de H₂S, 25,9% de CO₂ e 1,61% de hidrocarbonetos.

A concentração de H₂S foi máxima no dia 12 de maio com 84,3% e mínima no dia 27 de fevereiro com 46,8% sendo que estes valores estão fora do limite recomendado pela REGAP-Petrobras (56 a 82%). A concentração de CO₂ foi máxima no dia 16 de setembro com 39,5% e mínima no dia 12 de maio com 3,6%. Durante este período, os desvios padrão da concentração de H₂S e CO₂ foram 6,13% e 5,32% respectivamente, enquanto o desvio padrão da carga foi de 209,5 % (Figura 23).

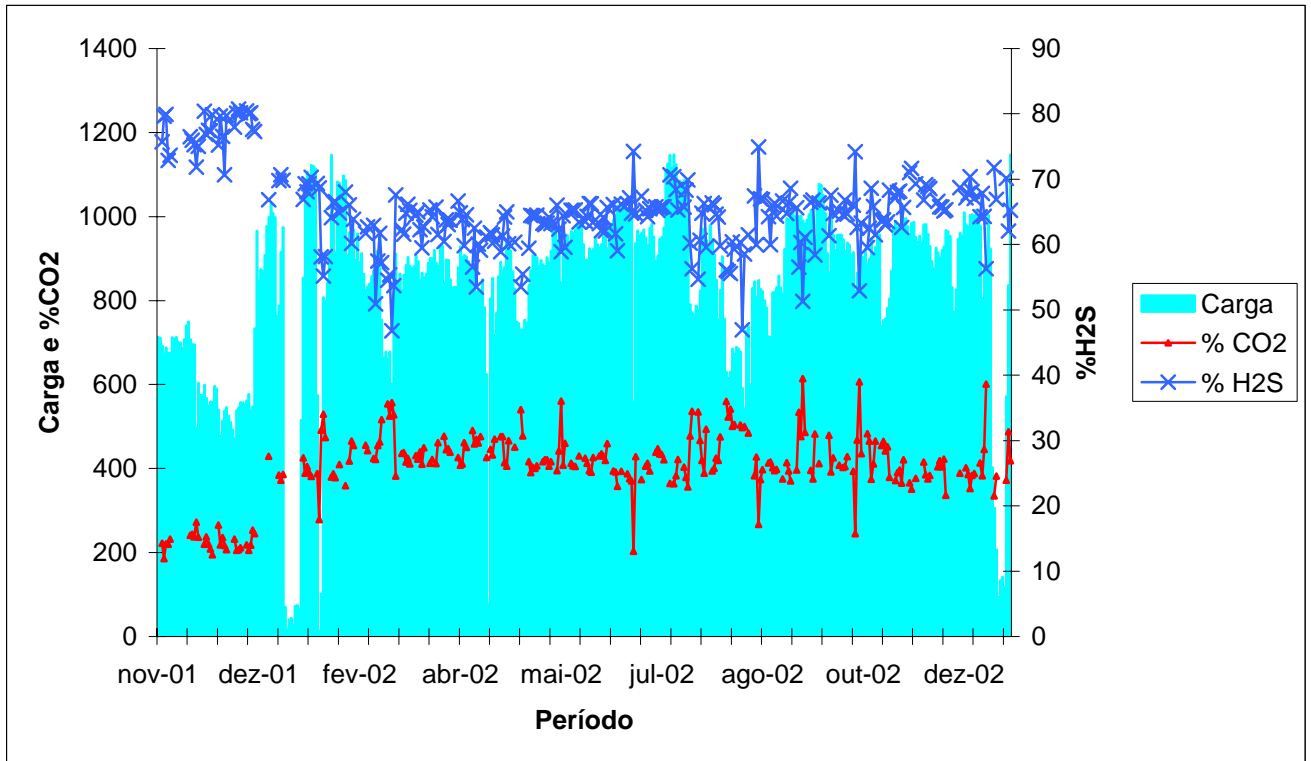


Figura 23: Gráfico da relação da carga e porcentagens de CO₂ e H₂S – Parada 2002

A carga da URE variou durante todo o período, porém a admissão de ar na unidade não acompanhou esta variação tendo um desvio padrão de apenas 0,14. A admissão de ar é ajustada em função da porcentagem de H₂S e a porcentagem de hidrocarbonetos na carga. Na Figura 24, tem-se a relação Ar/Gás variando com a %H₂S e a porcentagem da soma de hidrocarbonetos.

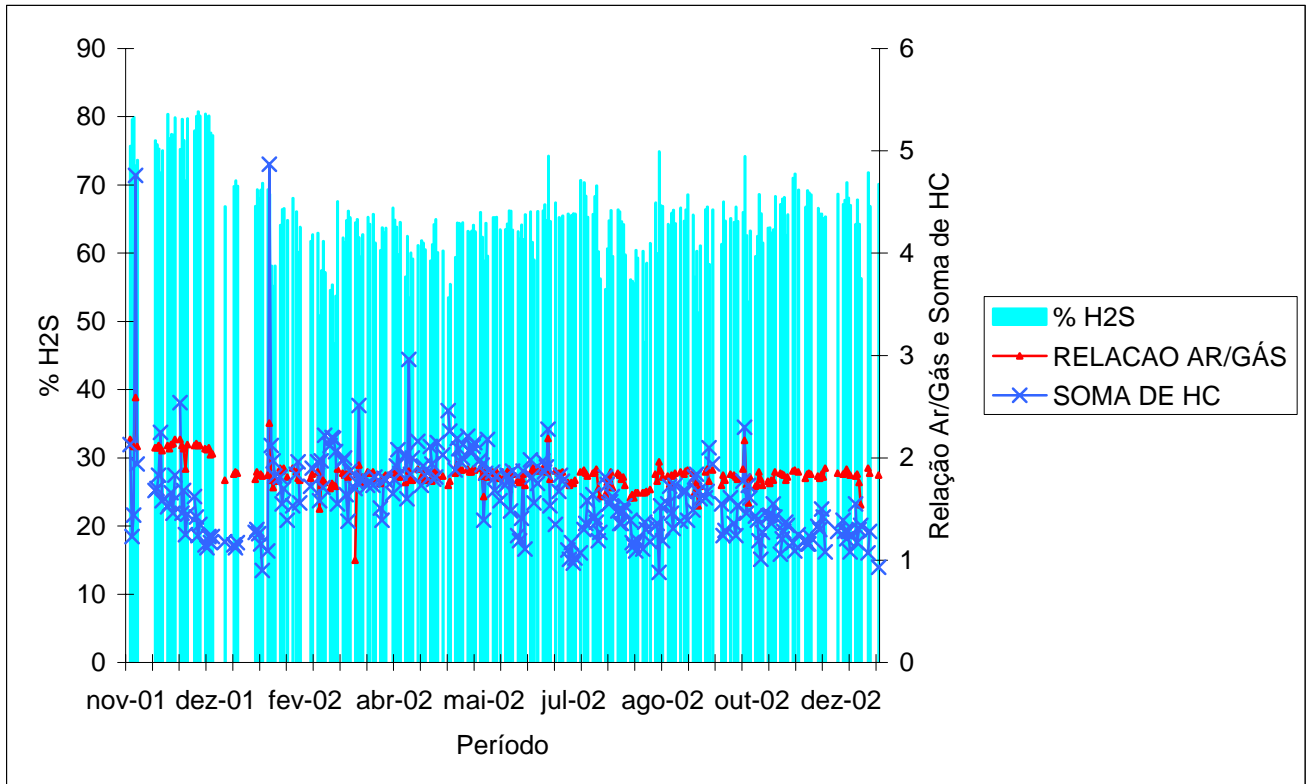


Figura 24: Gráfico do conteúdo de H₂S com a relação Ar/Gás e a soma de hidrocarbonetos – Parada 2002

Na operação prévia à Parada de 2002, houve um número maior de dias em que o valor da relação Ar/Gás calculado para a queima de $\frac{1}{3}$ do H₂S presente na carga mais todo hidrocarboneto na forma de etano e o valor obtido pelas análises no laboratório REGAP foram iguais, totalizando 28 dias que a relação de Ar/Gás ficou ajustada com a carga processada. A Tabela 15 apresenta alguns destes dias onde as relações calculadas e analisadas foram as mesmas. Nesses dias, o Processo Claus ocorreu conforme a relação de 2H₂S: 1SO₂ proporcionando assim maior eficiência na unidade.

Tabela 15: Dados em que a admissão de ar na unidade estava ajustada para a carga processada

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|
| 19/nov/01 | 707,59 | 76,49 | 2,10 | 1,68 | 1401,87 | 1,98 | 0,12 | 1486,78 | 2,10 | 0,00 |
| 27/nov/01 | 567,90 | 76,83 | 2,09 | 1,55 | 1122,69 | 1,98 | 0,11 | 1185,57 | 2,09 | 0,00 |
| 6/dez/01 | 538,03 | 70,67 | 1,89 | 1,25 | 969,35 | 1,80 | 0,09 | 1017,39 | 1,89 | 0,00 |
| 21/dez/01 | 733,21 | 77,26 | 2,04 | 1,23 | 1434,65 | 1,96 | 0,08 | 1499,06 | 2,04 | 0,00 |
| 16/jan/02 | 1106,62 | 68,07 | 1,83 | 1,26 | 1926,32 | 1,74 | 0,09 | 2025,91 | 1,83 | 0,00 |
| 21/jan/02 | 574,59 | 69,35 | 1,83 | 1,09 | 1008,40 | 1,76 | 0,08 | 1053,13 | 1,83 | 0,00 |
| 8/fev/02 | 968,79 | 63,88 | 1,78 | 1,56 | 1617,42 | 1,67 | 0,11 | 1725,38 | 1,78 | 0,00 |
| 7/mar/02 | 903,09 | 66,20 | 1,81 | 1,38 | 1542,13 | 1,71 | 0,10 | 1631,15 | 1,81 | 0,00 |
| 12/mar/02 | 893,21 | 64,99 | 1,84 | 1,76 | 1531,85 | 1,72 | 0,13 | 1644,14 | 1,84 | 0,00 |
| 27/mar/02 | 964,58 | 65,27 | 1,86 | 1,86 | 1669,87 | 1,73 | 0,13 | 1798,02 | 1,86 | 0,00 |
| 21/jun/02 | 1031,61 | 66,16 | 1,87 | 1,75 | 1796,97 | 1,74 | 0,13 | 1925,92 | 1,87 | 0,00 |
| 15/jul/02 | 1146,10 | 70,70 | 1,86 | 1,07 | 2046,06 | 1,79 | 0,07 | 2133,65 | 1,86 | 0,00 |
| 19/jul/02 | 1080,01 | 65,31 | 1,82 | 1,58 | 1841,92 | 1,71 | 0,11 | 1963,81 | 1,82 | 0,00 |
| 20/set/02 | 983,08 | 61,07 | 1,72 | 1,60 | 1579,24 | 1,61 | 0,11 | 1691,60 | 1,72 | 0,00 |
| 1/nov/02 | 805,02 | 68,35 | 1,86 | 1,42 | 1418,94 | 1,76 | 0,10 | 1500,59 | 1,86 | 0,00 |
| 19/nov/02 | 981,39 | 69,18 | 1,84 | 1,16 | 1724,92 | 1,76 | 0,08 | 1806,23 | 1,84 | 0,00 |
| 6/dez/02 | 960,18 | 68,70 | 1,85 | 1,28 | 1687,64 | 1,76 | 0,09 | 1775,42 | 1,85 | 0,00 |

Também neste período houve dias de excesso e falta de ar na URE comprometendo o processo. Na Tabela 16 tem-se dados dos dias que ocorreram excesso de ar na unidade, com geração de excesso de SO₂ e, na Tabela 17, exemplos de alguns dias em que a entrada de ar na unidade não foi o suficiente para queimar $\frac{1}{3}$ do H₂S mais os hidrocarbonetos na forma de etano.

Tabela 16: Dados de excesso de ar na URE

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) | O ₂ (Nm ³ /h) | SO ₂ (Nm ³ /h) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 20/ago/02 | 590,95 | 46,97 | 1,66 | 1,37 | 737,98 | 1,25 | 0,41 | 795,81 | 1,35 | 0,31 | 38,88 | 12,18 |
| 27/fev/02 | 601,90 | 46,82 | 1,73 | 2,19 | 796,52 | 1,32 | 0,41 | 890,67 | 1,48 | 0,25 | 31,63 | 9,87 |
| 19/jun/02 | 1025,37 | 59,05 | 1,91 | 1,56 | 1593,96 | 1,55 | 0,36 | 1708,21 | 1,67 | 0,24 | 52,55 | 20,69 |
| 29/nov/02 | 966,79 | 65,36 | 1,90 | 1,08 | 1603,95 | 1,66 | 0,24 | 1678,54 | 1,74 | 0,16 | 33,26 | 14,49 |
| 6/mar/02 | 836,53 | 59,42 | 1,85 | 1,88 | 1333,28 | 1,59 | 0,26 | 1445,61 | 1,73 | 0,12 | 21,42 | 8,48 |
| 27/ago/02 | 807,91 | 59,98 | 1,77 | 1,36 | 1258,42 | 1,56 | 0,21 | 1336,91 | 1,65 | 0,12 | 19,55 | 7,82 |
| 18/jun/02 | 1002,22 | 61,62 | 1,88 | 1,81 | 1643,16 | 1,64 | 0,24 | 1772,73 | 1,77 | 0,11 | 23,40 | 9,61 |
| 13/ago/02 | 615,79 | 55,87 | 1,64 | 1,17 | 887,77 | 1,44 | 0,20 | 939,23 | 1,53 | 0,11 | 14,84 | 5,53 |
| 28/fev/02 | 819,99 | 53,73 | 1,72 | 2,06 | 1209,87 | 1,48 | 0,24 | 1330,53 | 1,62 | 0,10 | 16,77 | 6,01 |
| 10/abr/02 | 819,58 | 53,52 | 1,87 | 2,96 | 1275,43 | 1,56 | 0,31 | 1448,71 | 1,77 | 0,10 | 17,62 | 6,29 |
| 14/ago/02 | 630,37 | 55,58 | 1,61 | 1,14 | 902,63 | 1,43 | 0,18 | 953,96 | 1,51 | 0,10 | 12,80 | 4,74 |

Observa-se que, no dia 19 de junho (terceira linha da Tabela 16), houve um grande excesso de SO₂ no sistema devido a quantidade de carga processada e ao teor de H₂S no gás ácido. O excesso de SO₂ neste dia foi de 496,56 Nm³/d. No dia 20 de agosto apesar da diferença

entre as relações de Ar/Gás calculada e a obtida pela análise ter sido a maior diferença encontrada de 0,31 (primeira linha da Tabela 16), a quantidade de SO₂ formada não foi a maior deste período devido este valor ser dependente do percentual de H₂S processado.

O excesso de SO₂ no sistema diminui a eficiência do projeto e favorece a formação de ácidos (H₂SO₃ e H₂SO₄). Neste período analisado tem-se 188 dias em que a unidade operou com excesso de ar.

Neste período houveram dias em que a entrada de ar na unidade não foi suficiente para manter a eficiência do processo, devido ao excesso de H₂S sem reagir na unidade.

Na Tabela 17 observa-se que a diferença entre o valor da relação Ar/Gás calculado e o valor ajustado na unidade é negativo, tem-se, assim, uma falta de oxigênio no processo. A falta de oxigênio faz com que menos de 1/3 do H₂S presente na carga não reaja e este permanece na unidade sem reagir, favorecendo um ambiente propenso à corrosão. Foram 40 dias em que este evento foi constatado.

Tabela 17: Dados de processo em que ocorreu falta de ar na URE

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) | O ₂ (Nm ³ /h) | H ₂ S (Nm ³ /h) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 11/mar/02 | 907,05 | 64,51 | 1,00 | 1,70 | 1540,05 | 1,70 | -0,70 | 1650,19 | 1,82 | -0,82 | -156,06 | 67,12 |
| 22/jan/02 | 13,60 | 68,69 | 2,34 | 4,87 | 28,56 | 2,10 | 0,24 | 33,29 | 2,45 | -0,11 | -0,31 | 0,14 |
| 26/nov/01 | 598,71 | 80,41 | 2,12 | 1,52 | 1232,92 | 2,06 | 0,06 | 1297,93 | 2,17 | -0,05 | -6,02 | 3,23 |
| 17/jun/02 | 992,34 | 66,11 | 1,85 | 1,98 | 1749,12 | 1,76 | 0,09 | 1889,47 | 1,90 | -0,05 | -11,26 | 4,96 |
| 5/abr/02 | 904,93 | 64,57 | 1,81 | 1,85 | 1550,66 | 1,71 | 0,10 | 1670,23 | 1,85 | -0,04 | -6,79 | 2,92 |
| 7/nov/01 | 687,65 | 79,93 | 2,11 | 1,44 | 1402,98 | 2,04 | 0,07 | 1473,71 | 2,14 | -0,03 | -4,78 | 2,55 |
| 30/nov/01 | 557,78 | 79,88 | 2,18 | 1,83 | 1158,07 | 2,08 | 0,10 | 1230,98 | 2,21 | -0,03 | -3,15 | 1,68 |
| 3/dez/01 | 539,86 | 75,22 | 2,18 | 2,54 | 1097,46 | 2,03 | 0,15 | 1195,41 | 2,21 | -0,03 | -3,89 | 1,95 |
| 6/fev/02 | 961,70 | 66,09 | 1,86 | 1,84 | 1681,83 | 1,75 | 0,11 | 1808,23 | 1,88 | -0,02 | -4,09 | 1,80 |
| 1/abr/02 | 878,70 | 66,66 | 1,84 | 1,65 | 1532,71 | 1,74 | 0,10 | 1636,27 | 1,86 | -0,02 | -4,09 | 1,82 |
| 14/jun/02 | 924,30 | 65,67 | 1,73 | 1,11 | 1542,93 | 1,67 | 0,06 | 1616,21 | 1,75 | -0,02 | -3,60 | 1,58 |
| 27/set/02 | 1077,44 | 66,39 | 1,88 | 1,94 | 1902,20 | 1,77 | 0,11 | 2051,50 | 1,90 | -0,02 | -5,44 | 2,41 |

No dia 11 de março (primeira linha da Tabela 17), a quantidade de H₂S que permaneceu no sistema sem reagir foi de 1610,88 Nm³/d, sendo 11% do percentual de gás ácido processado no dia.

O H_2S em excesso em contato com a água é fonte de íons hidrogênio e segundo Ramos (1982) e Salles (1990), os equipamentos de aço carbono podem sofrer corrosão-sob-tensão fraturante, empoamento pelo hidrogênio, fissuração induzida pela pressão de hidrogênio, corrosão por pite e alveolar além de trincas em soldas.

A temperatura média de entrada do segundo permutador de calor foi de $226,7\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura média de saída de $164,3\text{ }^\circ\text{C}$. No dia 5 de janeiro, a carga da URE teve uma redução de 92% e no dia 7, a temperatura do permutador ficou bem abaixo da recomendada na literatura ($68,4\text{ }^\circ\text{C}$), permanecendo nesta temperatura por seis dias. A URE voltou às condições normais de operação no dia 13 de janeiro de 2002. Com a redução brusca de temperatura nestes dias provavelmente teve formação de condensado no permutador de calor. A redução brusca na carga também favorece a condensação do vapor d'água na unidade.

Em 16 de abril de 2002, a temperatura de entrada foi de $152\text{ }^\circ\text{C}$ voltando para acima de $180\text{ }^\circ\text{C}$ no dia seguinte. No dia 22 de dezembro de 2002, teve-se uma redução na carga em aproximadamente 50%. No dia 25 de dezembro, a temperatura de entrada ficou abaixo da recomendada pela operação ($170\text{ }^\circ\text{C}$) e, no dia seguinte, a temperatura ficou abaixo da recomendada na literatura ($78\text{ }^\circ\text{C}$). No dia 27 de dezembro, houve a parada da URE. Estes dados podem ser observados na Figura 25.

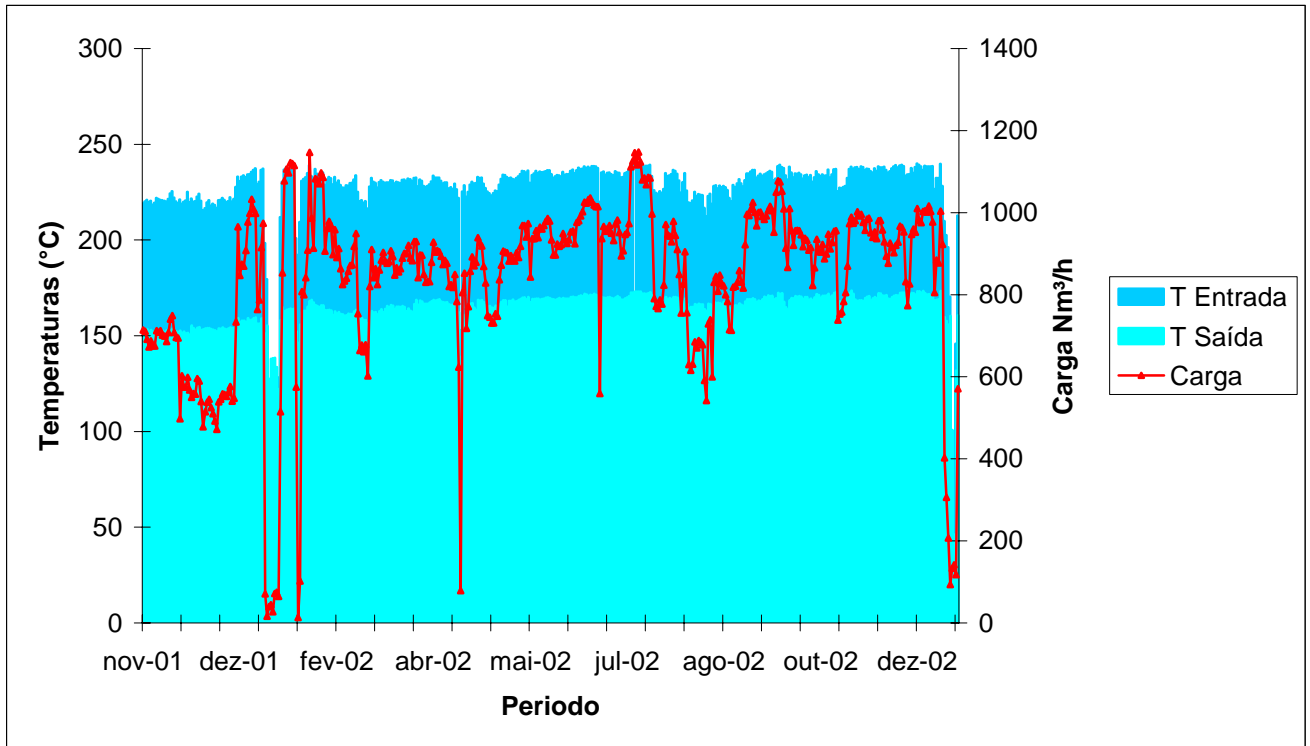


Figura 25: Gráfico das Temperaturas no permutador e Carga na Unidade – Parada 2002

Com a parada da URE, foi inspecionado o permutador de calor, sob suspeita de obstrução dos tubos. Após a abertura das tampas dos carretéis, foi constatada uma camada de óxido bastante compacta, magnética e facilmente destacável da superfície interna do carretel de entrada de gás com cerca de 1 mm de espessura. Esta camada de óxido é provavelmente de Fe_3O_4 , produto de corrosão do ferro com oxigênio que esteve em excesso na unidade por 188 dias na presença de umidade, vapor d'água condensado o que justifica a corrosão pelo oxigênio no equipamento.

Foi constatado um resíduo sólido na seção inferior dos carretéis, provavelmente sulfato de ferro, devido à corrosão por SO_2 e água. Este fato é justificado pela formação excessiva de SO_2 neste período. Os tubos da seção inferior do feixe encontravam-se parcialmente obstruídos. Foi realizado um hidrojateamento dos tubos, permanecendo uma carepa de enxofre impregnado internamente a esses. Foram removidos os resíduos sólidos internos aos carretéis. Nesta intervenção não foram realizados testes hidrostáticos.

No vaso de pressão 114-V-07 foi constatado enxofre escurecido solidificado, assim como na seção inferior da tubulação que interliga o 114-E-02 ao 114-V-07 causando obstrução do trecho, este fato ocorreu devido ao fato da unidade ter operado alguns dias fora das condições de temperatura recomendada. Desta forma, a temperatura de operação ficou abaixo da temperatura de solidificação do enxofre e este se solidificou na linha obstruindo a passagem. Foi circulado vapor de média pressão desobstruindo os trechos citados. Segundo Bersou (1967) a coloração do enxofre é devido à quantidade de carbono que se incorpora em sua estrutura. Neste período, a porcentagem de hidrocarboneto na carga foi acima do valor de 0,5% recomendado na literatura, o que justifica a cor escura do enxofre produzido. Outra justificada para a obstrução das linhas com enxofre pode ser pela variação brusca da carga, pois a troca térmica nos trocadores de calor não são ajustadas com a variação da carga e assim, quando se tem uma redução brusca da carga, a água utilizada para condensação do enxofre pode ser suficiente para baixar sua temperatura até seu ponto de solidificação.

6.3. Parada Maio/2003

Para analisar a Parada de Maio/2003, foram levantados os dados de carga, temperaturas do segundo permutador e composição do gás ácido no período de 29 de dezembro de 2002 até 30 de julho de 2003. Neste período, a URE processou uma carga média de 643,8 Nm³/h com aproximadamente 64,1% de H₂S, 25,5% de CO₂ e 3,19% de hidrocarbonetos.

A concentração de H₂S foi máxima no dia 16 de abril com 70,8% e mínima no dia 18 de março com 1,6%. O limite inferior do teor de H₂S está fora do limite recomendado pela operação da refinaria e pela literatura. A concentração de CO₂ foi máxima no dia 28 de janeiro com 32,4% e mínima no dia 12 de maio com 2,4%. Durante este período, os desvios padrão da concentração de H₂S e CO₂ foram 10,3% e 4,23% respectivamente, enquanto o desvio padrão da carga foi de 444,8% (Figura 26).

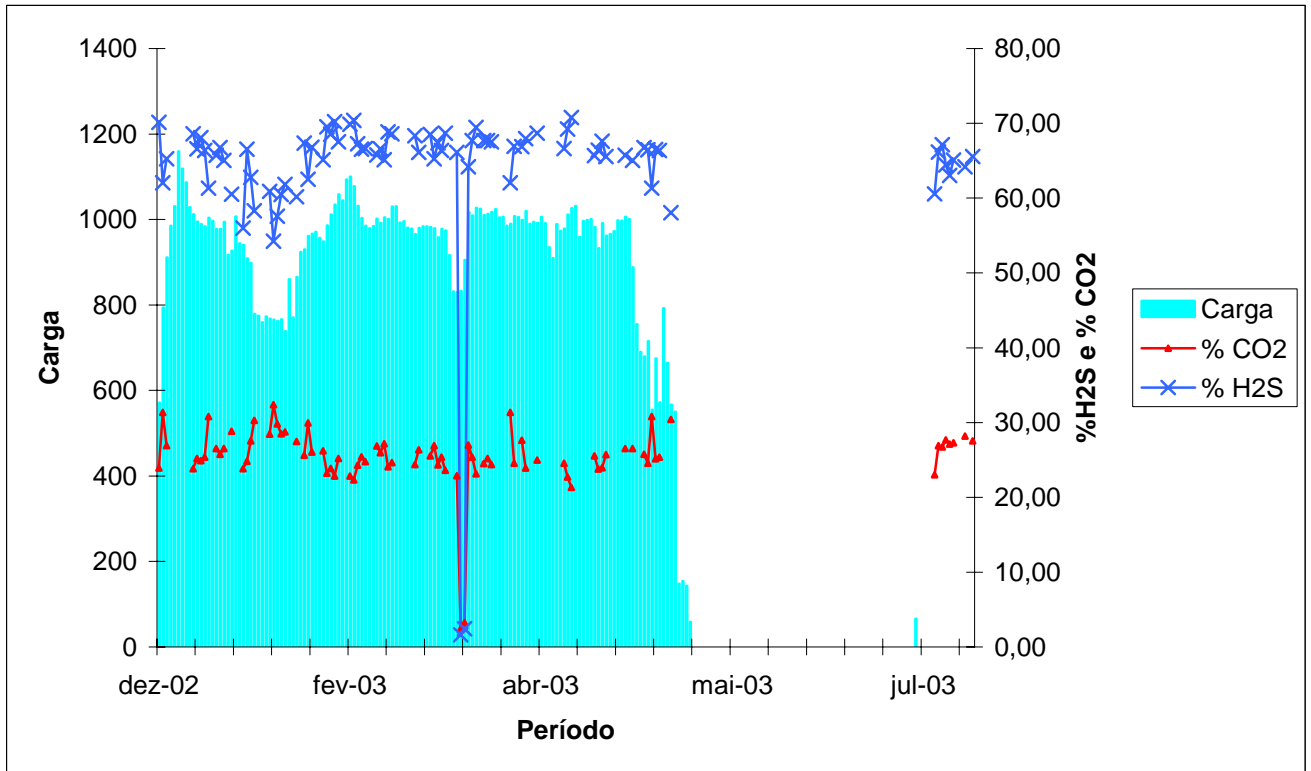


Figura 26: Gráfico da relação da carga e percentagens de CO₂ e H₂S – Parada 2003/1

Na Figura 27, observa-se a relação Ar/Gás, a percentagem de hidrocarbonetos e a percentagem de H₂S, no período de dezembro de 2002 a julho de 2003.

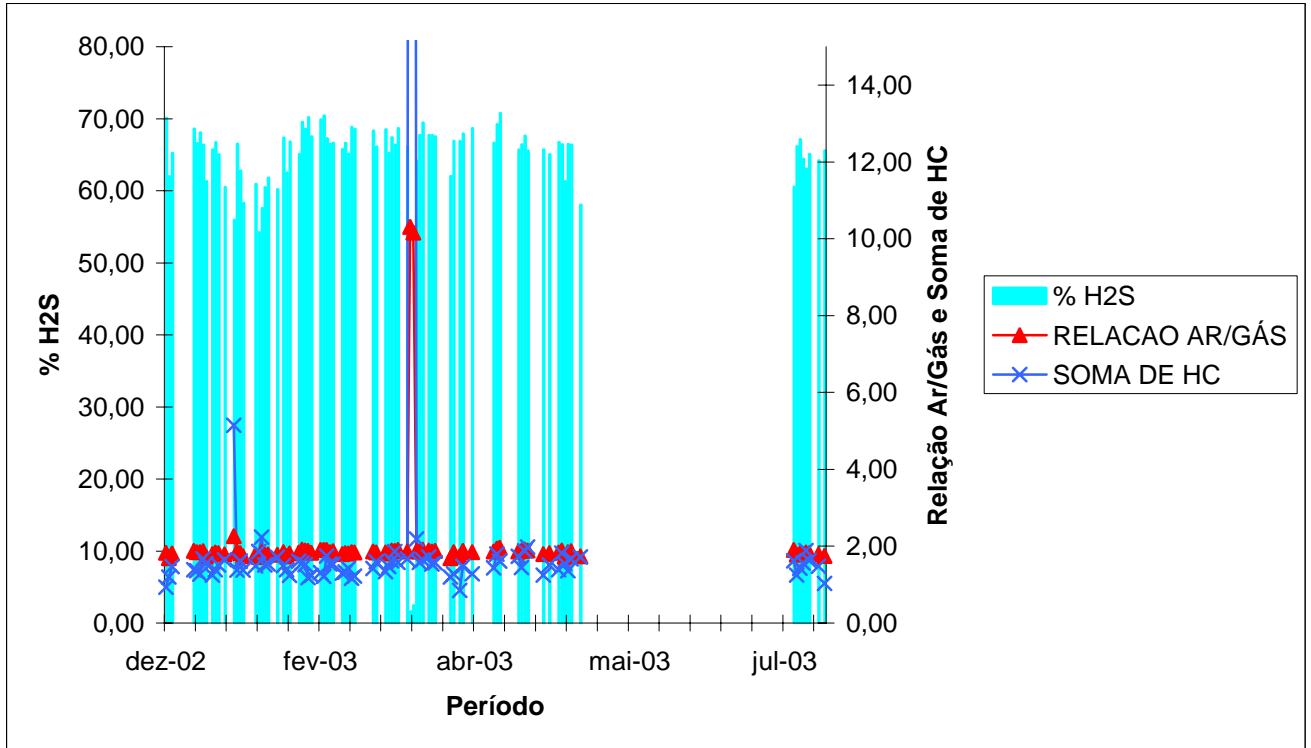


Figura 27: Gráfico da concentração de H₂S com a relação Ar/Gás e Soma de Hidrocarbonetos – Parada 2003/1

Considerando que todo o hidrocarboneto na carga da URE é etano tem-se alguns dias no período analisado em que a unidade estava com o ajuste ideal de Ar/Gás, não tendo neste dias nem excesso de SO₂ formado nem H₂S sem reagir. Estes dados podem ser conferidos na Tabela 18.

Tabela 18: Dados de processo em que a URE operou em condições ideais para o Processo Claus no período de 12/2002 a 07/2003

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|
| 5/fev/03 | 929,85 | 67,36 | 1,85 | 1,50 | 1624,05 | 1,75 | 0,10 | 1723,68 | 1,85 | 0,00 |
| 12/fev/03 | 1011,07 | 68,56 | 1,89 | 1,52 | 1796,82 | 1,78 | 0,11 | 1906,59 | 1,89 | 0,00 |
| 28/fev/03 | 1029,86 | 68,58 | 1,84 | 1,22 | 1801,27 | 1,75 | 0,09 | 1891,02 | 1,84 | 0,00 |
| 6/mar/03 | 965,86 | 68,35 | 1,86 | 1,42 | 1702,44 | 1,76 | 0,10 | 1800,40 | 1,86 | 0,00 |
| 7/mar/03 | 979,66 | 66,12 | 1,84 | 1,60 | 1691,54 | 1,73 | 0,11 | 1803,50 | 1,84 | 0,00 |
| 14/mar/03 | 973,89 | 68,69 | 1,90 | 1,58 | 1739,32 | 1,79 | 0,11 | 1849,23 | 1,90 | 0,00 |
| 7/abr/03 | 991,70 | 68,70 | 1,85 | 1,28 | 1743,04 | 1,76 | 0,09 | 1833,71 | 1,85 | 0,00 |
| 25/abr/03 | 962,22 | 65,57 | 1,89 | 1,98 | 1683,65 | 1,75 | 0,14 | 1819,74 | 1,89 | 0,00 |
| 6/mai/03 | 715,39 | 66,44 | 1,89 | 1,82 | 1255,69 | 1,76 | 0,13 | 1348,69 | 1,89 | 0,00 |

O excesso e falta de ar compromete a eficiência do processo e favorece a corrosão dos equipamentos. Na Tabela 19, pode-se verificar os dados de alguns dias em que houve excesso de ar na URE.

Tabela 19: Dados de processo em que ocorreu excesso de ar na URE

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) | O ₂ (Nm ³ /h) | SO ₂ (Nm ³ /h) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 23/jan/03 | 778,64 | 58,32 | 1,74 | 1,38 | 1183,53 | 1,52 | 0,22 | 1260,28 | 1,62 | 0,12 | 19,86 | 7,72 |
| 28/jan/03 | 765,60 | 54,24 | 1,72 | 1,86 | 1124,33 | 1,47 | 0,25 | 1226,05 | 1,60 | 0,12 | 19,06 | 6,89 |
| 29/jan/03 | 762,18 | 57,59 | 1,85 | 2,24 | 1207,70 | 1,58 | 0,27 | 1329,65 | 1,74 | 0,11 | 16,88 | 6,48 |
| 30/jan/03 | 766,16 | 60,50 | 1,79 | 1,51 | 1213,82 | 1,58 | 0,21 | 1296,45 | 1,69 | 0,10 | 15,74 | 6,35 |
| 27/jan/03 | 767,95 | 60,91 | 1,79 | 1,49 | 1222,69 | 1,59 | 0,20 | 1304,42 | 1,70 | 0,09 | 14,74 | 5,99 |
| 17/jan/03 | 926,82 | 60,51 | 1,79 | 1,65 | 1480,92 | 1,60 | 0,19 | 1590,15 | 1,72 | 0,07 | 14,46 | 5,83 |
| 20/jan/03 | 940,29 | 55,98 | 2,26 | 5,15 | 1714,46 | 1,82 | 0,44 | 2060,35 | 2,19 | 0,07 | 13,59 | 5,07 |
| 12/mai/03 | 566,83 | 58,05 | 1,74 | 1,72 | 876,30 | 1,55 | 0,19 | 945,94 | 1,67 | 0,07 | 8,47 | 3,28 |
| 22/jan/03 | 898,68 | 62,79 | 1,82 | 1,61 | 1481,32 | 1,65 | 0,17 | 1584,66 | 1,76 | 0,06 | 10,69 | 4,48 |
| 31/jan/03 | 738,63 | 61,84 | 1,79 | 1,54 | 1195,88 | 1,62 | 0,17 | 1277,13 | 1,73 | 0,06 | 9,45 | 3,90 |
| 3/fev/03 | 865,85 | 60,20 | 1,78 | 1,71 | 1382,07 | 1,60 | 0,18 | 1487,82 | 1,72 | 0,06 | 11,21 | 4,50 |
| 23/abr/03 | 932,63 | 66,43 | 1,88 | 1,45 | 1603,89 | 1,72 | 0,16 | 1700,49 | 1,82 | 0,06 | 11,10 | 4,92 |

O excesso de ar produz SO₂ que ficará sem reagir na unidade. No dia 23 de janeiro (primeira linha da Tabela 19), a unidade produziu 185,28 Nm³/d de SO₂ excedente. No período analisado, foram 56 dias que a unidade operou com SO₂ em excesso.

A falta de ar também compromete o processo Claus devido ao fato de que menos de 1/3 da quantidade de H₂S necessário para produção de enxofre é queimado. Na Tabela 20, observam-se os dados dos dias em que houve falta de ar.

Tabela 20: Dados de processo em que houve falta de ar na URE

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) | O ₂ (Nm ³ /h) | H ₂ S (Nm ³ /h) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 18/mar/03 | 832,49 | 1,61 | 10,31 | 71,71 | 5717,41 | 6,87 | 3,44 | 9981,53 | 11,99 | -1,68 | -293,70 | 3,15 |
| 19/mar/03 | 905,48 | 2,44 | 10,16 | 70,48 | 6130,53 | 6,77 | 3,39 | 10688,98 | 11,80 | -1,64 | -312,75 | 5,09 |
| 21/mar/03 | 1008,79 | 67,70 | 1,86 | 1,58 | 1777,86 | 1,76 | 0,10 | 1891,71 | 1,88 | -0,02 | -3,23 | 1,46 |
| 22/mar/03 | 1026,82 | 69,45 | 1,91 | 1,65 | 1859,28 | 1,81 | 0,10 | 1980,30 | 1,93 | -0,02 | -4,00 | 1,85 |
| 10/mar/03 | 982,25 | 68,51 | 1,84 | 1,34 | 1727,58 | 1,76 | 0,08 | 1821,60 | 1,85 | -0,01 | -3,00 | 1,37 |
| 20/mar/03 | 1016,75 | 64,18 | 1,88 | 2,19 | 1765,75 | 1,74 | 0,14 | 1924,80 | 1,89 | -0,01 | -2,80 | 1,20 |
| 24/abr/03 | 990,92 | 67,61 | 1,91 | 1,88 | 1772,57 | 1,79 | 0,12 | 1905,64 | 1,92 | -0,01 | -2,73 | 1,23 |

A unidade operou 112 dias com falta de ar necessário para o processo de produção de enxofre, sendo que a falta de ar faz com que H₂S fique no sistema sem reagir. O excesso de H₂S favorece a corrosão dos equipamentos da URE.

Na Figura 28, observa-se o material escuro e aderente constituído de sulfeto de ferro (FeS) formado pela corrosão do H₂S em presença de água no 114-E-02.



Figura 28: Depósito escuro e aderente no feixe do Permutador 114-E-02

Observou-se nos dados de processo que nos dias 18 e 19 de março os percentuais de hidrocarbonetos foram elevadíssimos de 71,71 e 70,48%, e a admissão de ar não foi suficiente para queimar todo o hidrocarboneto mais $\frac{1}{3}$ do H₂S. Como o percentual de hidrocarbonetos nestes dias foi bastante elevado, a quantidade de CO₂ e H₂O no sistema também foi muito grande, o que favoreceu a corrosão por ácido carbônico neste período.

Quando o CO₂ é dissolvido na água, tem-se a formação do ácido carbônico (ASM, 1987). O ácido formado ataca o aço carbono segundo as reações (12) e (13). Ramos et al (1982) relatam que a corrosão ocasionada pelo CO₂ é do tipo pite, mas, quando a velocidade do escoamento do fluido é alta, tem-se a corrosão alveolar. Ramos et al (1982) ressaltam também que o teor de oxigênio presente no meio pode acelerar a corrosão. Craig e

Anderson (1995) advertem sobre o CO_2 na presença de H_2S que acelera a corrosão do aço carbono.

No permutador de calor, foi verificada a ocorrência de corrosão alveolar, e a presença de resíduo sólido impregnado nas paredes internas. Este resíduo sólido é o sulfeto de ferro (resultado obtido em análises), produto da corrosão do aço por H_2S , e este fato foi devido à falta de ar no Processo Claus que ocasionou H_2S sem reagir no sistema (Figura 28). Após a sua remoção, foi verificada a corrosão alveolar. A corrosão alveolar pode ser justificada pelo excesso de CO_2 na unidade durante este período, devido ao fato de que, a unidade teve grande volume deste gás e oxigênio em excesso, e o aumento de oxigênio na presença de CO_2 favorece a corrosão alveolar (Ramos et al, 1982).

A temperatura média de entrada no permutador de calor foi de $232,1^\circ\text{C}$ e a temperatura média de saída de $168,2^\circ\text{C}$. No dia 14 de maio, a temperatura de entrada no permutador foi $163,0^\circ\text{C}$ e a carga da unidade caiu cerca de 77% (Figura 29). A redução da carga no processo diminui a eficiência da produção de enxofre, pois interfere na troca térmica dos trocadores de calor, devido a vazão da água utilizada no resfriamento não ser ajustada com a variação da carga. A URE foi paralisada no dia 18 de maio para manutenção da unidade, sendo esta uma parada programada.

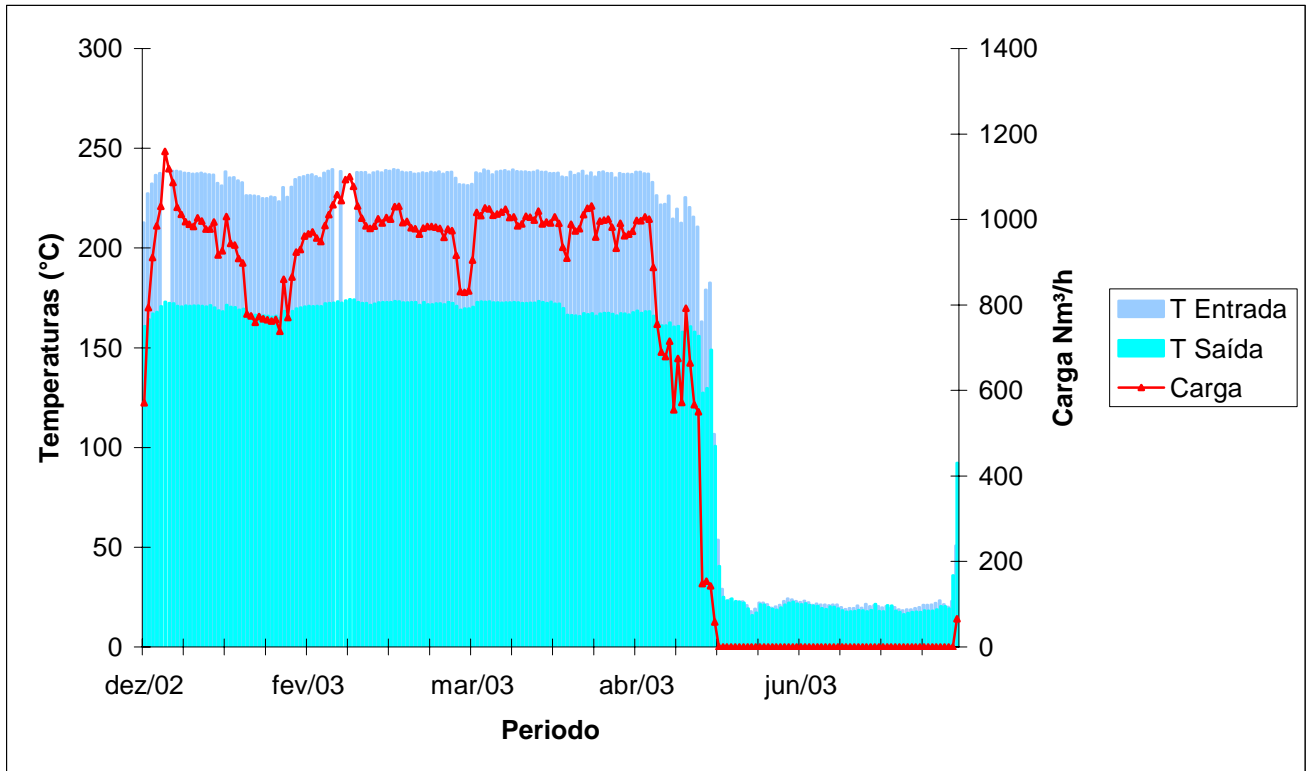


Figura 29: Gráfico das Temperaturas no permutador e Carga na Unidade – Parada 2003/1

Com a parada de manutenção, foi realizado um teste de medição de espessura no Permutador de Calor 114-E-02 encontrando-se uma espessura mínima de 4,8 mm no casco e nos demais pontos de controle, com resultado aprovado. Foi realizado um Teste Hidrostático com pressão de 10,5 kgf/cm² e também ensaio visual

Nos Carretéis Leste e Oeste lado externo/interno, nos corpos externamente foi verificada corrosão alveolar leve, devido, provavelmente, ao grande volume de CO₂ no sistema, e internamente na abertura do equipamento foi constatada a presença de resíduo sólido impregnado nas paredes internas. Este resíduo sólido é o sulfeto de ferro, produto da corrosão do aço por H₂S na presença de água. Após a sua remoção, foi verificada a corrosão alveolar confirmando a corrosão por H₂S e CO₂. A espessura mínima encontrada no carretel foi de 4,8 mm.

Nas conexões e tampas, foram verificadas corrosões alveolares pelo CO₂ e O₂ presentes em grandes quantidades na unidade.

Nos feixes interno/externo, os tubos internos com a abertura apresentaram depósito escuro e aderente, Figura 28. Os espelhos também com a abertura apresentaram depósito aderente. Este material escuro e aderente provavelmente é sulfeto de ferro (FeS) formado pela corrosão do H₂S em presença de umidade.

No Vaso de Pressão 114-V-07, externamente, o isolamento térmico estava em boas condições físicas, e, internamente, o processo corrosivo foi alveolar, de leve intensidade e generalizado. A corrosão interna do vaso de pressão foi por H₂S na presença de umidade e excesso de CO₂ na presença de oxigênio.

Na Camisa de Pote, externamente, passa vapor de baixa pressão (3,5 kgf/cm²) para manter uma temperatura específica de modo a não haver solidificação de enxofre em seu interior, o isolamento térmico desse equipamento estava em boas condições físicas. Internamente, o processo corrosivo foi alveolar, de leve intensidade e generalizado. A Perna de Selagem, internamente (este equipamento é por onde escoar o enxofre formado) fica exposta ao enxofre líquido na presença de certa quantidade de vapor de enxofre. Este equipamento estava com corrosão alveolar leve e generalizada. Quando a camisa apresenta corrosão, vapor d'água pode misturar-se com enxofre e gerar H₂S e SO₂ que, em presença de água, irão produzir a corrosão destes equipamentos.

6.4. Parada Novembro/2003

Para analisar a parada de Novembro/2003, foram levantados os dados de carga, temperaturas do segundo permutador de calor e composição do gás ácido da URE no período de 15 de julho de 2003 até 31 de outubro de 2003. Neste período, a carga média de operação da URE foi de 870,5 Nm³/h com aproximadamente 63,2% de H₂S, 29,9% de CO₂ e 1,16% de hidrocarbonetos.

A concentração de H₂S foi máxima no dia 5 de agosto com 68,4% e mínima no dia 13 de setembro com 46,7%, sendo que o limite inferior está fora do limite recomendado pela

operação. A concentração de CO_2 foi máxima no dia 13 de setembro com 48,3% e mínima no dia 21 de julho com 23,0%. Durante este período, os desvios padrão dos teores de H_2S e CO_2 foram 4,58 e 4,43 respectivamente, enquanto o desvio padrão da carga foi de 334,9 (Figura 30).

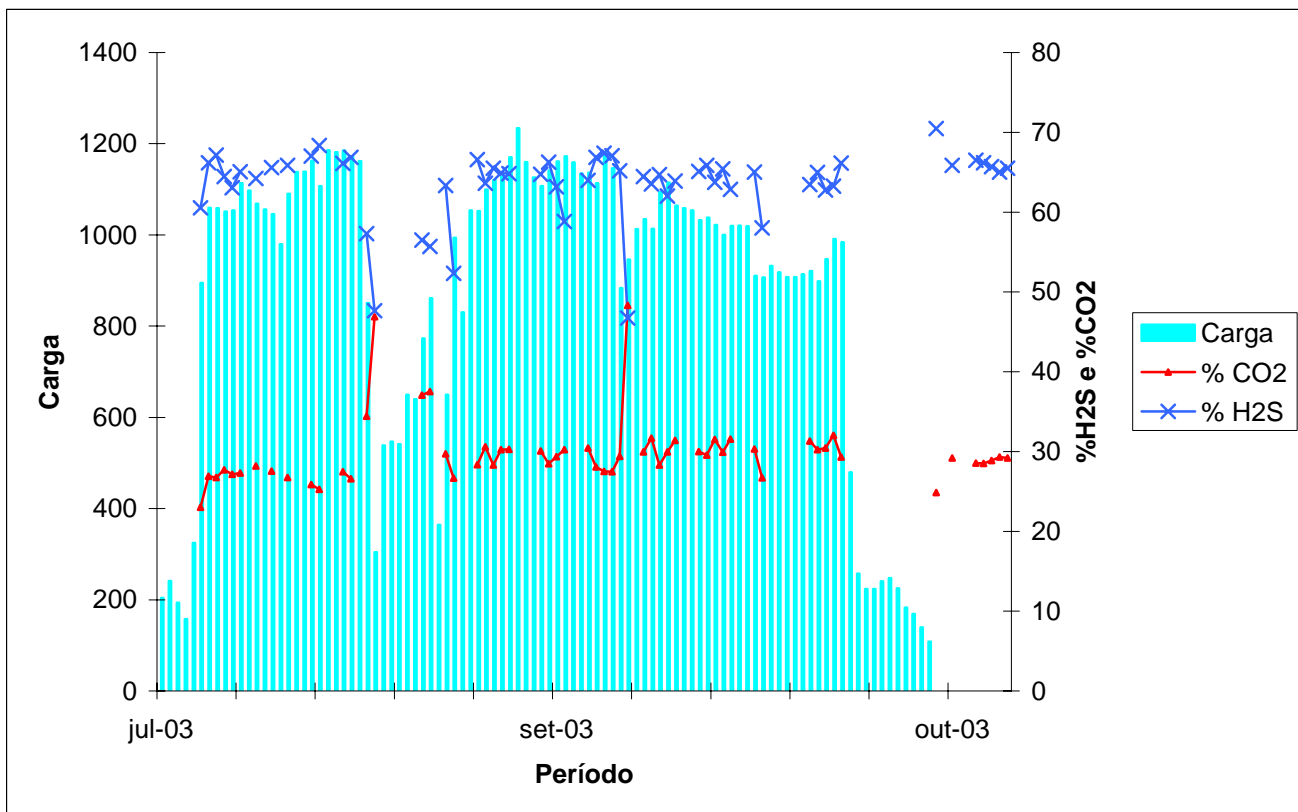


Figura 30: Gráfico da relação da carga e porcentagens de CO_2 e H_2S – Parada 2003/2

A carga da URE variou durante todo o período, porém a admissão de ar na unidade não acompanhou esta variação tendo um desvio padrão de apenas 2,78.

Na Figura 31, observa-se a relação Ar/Gás, o conteúdo de hidrocarbonetos e o teor de H_2S , para o período de julho a outubro de 2003. No dia 22 de agosto, o percentual de hidrocarbonetos foi mais elevado que o de costume com a unidade processando 3,02% de hidrocarbonetos havendo, assim, um aumento do percentual de CO_2 e água devido à combustão dos hidrocarbonetos e isto acarreta em corrosão alveolar na URE segundo Ramos (1982).

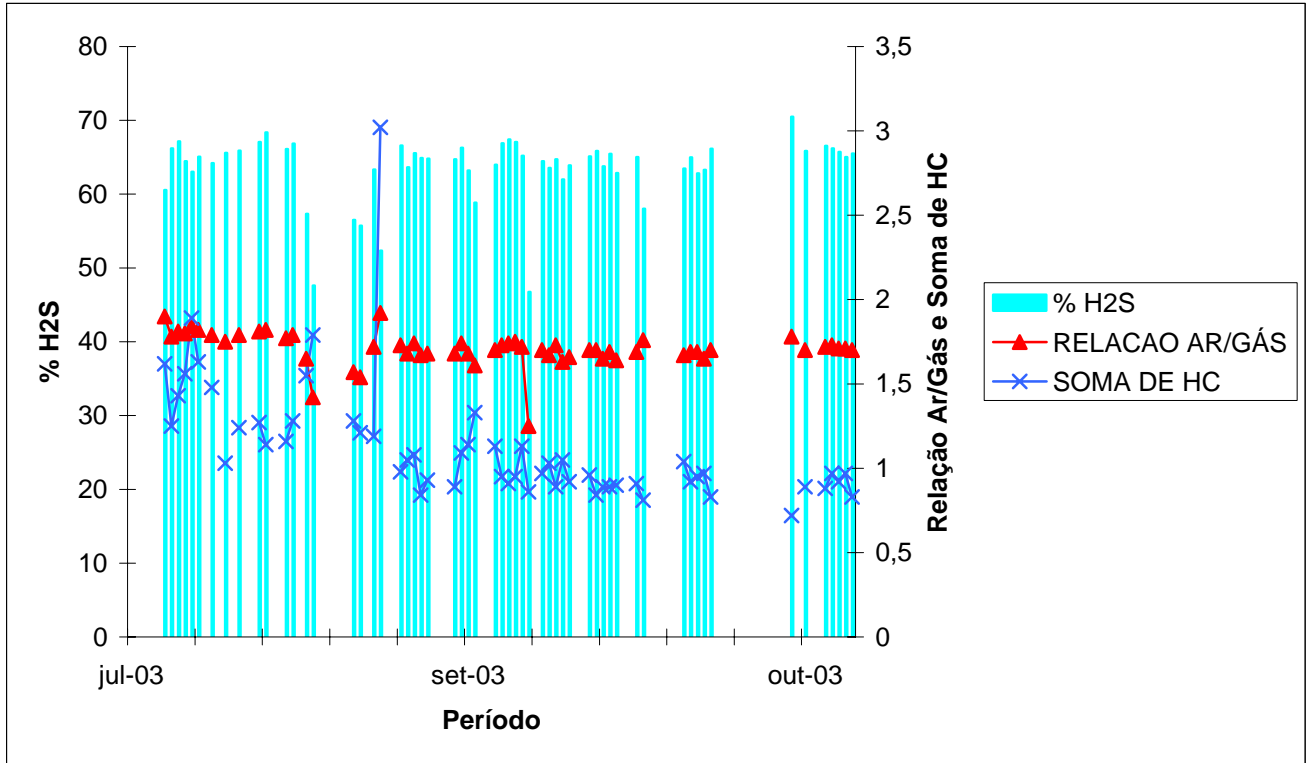


Figura 31: Gráfico do teor de H₂S com a relação Ar/Gás e soma de Hidrocarbonetos – Parada 2003/2

A URE operou alguns dias no período considerado com a quantidade de ar ajustada com a carga processada como pode ser confirmado com os dados da Tabela 21.

Tabela 21: Dados de processo em que a unidade operou com a quantidade de ar ajustada à carga processada

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|
| 22/jul/03 | 1059,54 | 66,18 | 1,78 | 1,25 | 1795,67 | 1,69 | 0,09 | 1890,27 | 1,78 | 0,00 |
| 26/jul/03 | 1113,09 | 65,08 | 1,82 | 1,63 | 1897,55 | 1,70 | 0,12 | 2027,15 | 1,82 | 0,00 |
| 4/ago/03 | 1162,72 | 67,04 | 1,81 | 1,27 | 1996,55 | 1,72 | 0,09 | 2102,03 | 1,81 | 0,00 |
| 5/ago/03 | 1106,94 | 68,36 | 1,82 | 1,14 | 1921,85 | 1,74 | 0,08 | 2011,99 | 1,82 | 0,00 |
| 8/ago/03 | 1184,87 | 66,11 | 1,77 | 1,16 | 1995,94 | 1,68 | 0,09 | 2094,12 | 1,77 | 0,00 |
| 27/ago/03 | 1120,22 | 65,52 | 1,74 | 1,08 | 1862,76 | 1,66 | 0,08 | 1949,18 | 1,74 | 0,00 |
| 15/set/03 | 1034,47 | 64,46 | 1,70 | 0,97 | 1683,22 | 1,63 | 0,07 | 1754,90 | 1,70 | 0,00 |

Porém neste período ocorreram excessos e falta de ar na unidade comprometendo o Processo Claus de produção de enxofre. Na Tabela 22 pode-se observar alguns dias em que houve grande quantidade de ar na unidade com geração de excesso de SO₂.

Tabela 22: Dados dos dias de geração de excesso de SO₂ na URE

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) | O ₂ (Nm ³ /h) | SO ₂ (Nm ³ /h) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 30/set/03 | 906,44 | 58,02 | 1,76 | 0,81 | 1322,11 | 1,46 | 0,30 | 1374,55 | 1,52 | 0,24 | 46,36 | 17,93 |
| 21/jul/03 | 894,93 | 60,56 | 1,90 | 1,62 | 1428,48 | 1,60 | 0,30 | 1532,03 | 1,71 | 0,19 | 35,35 | 14,27 |
| 22/ago/03 | 993,35 | 52,34 | 1,92 | 3,02 | 1523,61 | 1,53 | 0,39 | 1737,89 | 1,75 | 0,17 | 35,56 | 12,41 |
| 17/set/03 | 1094,14 | 64,72 | 1,73 | 0,89 | 1778,76 | 1,63 | 0,10 | 1848,32 | 1,69 | 0,04 | 9,35 | 4,04 |
| 8/out/03 | 946,81 | 62,80 | 1,69 | 0,95 | 1501,38 | 1,59 | 0,10 | 1565,62 | 1,65 | 0,04 | 7,24 | 3,03 |
| 11/ago/03 | 850,75 | 57,31 | 1,65 | 1,55 | 1286,46 | 1,51 | 0,14 | 1380,65 | 1,62 | 0,03 | 4,85 | 1,85 |
| 25/jul/03 | 1054,07 | 63,05 | 1,84 | 1,89 | 1772,09 | 1,68 | 0,16 | 1914,39 | 1,82 | 0,02 | 5,27 | 2,22 |
| 30/jul/03 | 1045,69 | 65,57 | 1,75 | 1,03 | 1735,11 | 1,66 | 0,09 | 1812,04 | 1,73 | 0,02 | 3,76 | 1,65 |
| 1/ago/03 | 1090,03 | 65,87 | 1,79 | 1,24 | 1838,25 | 1,69 | 0,10 | 1934,80 | 1,78 | 0,02 | 3,43 | 1,51 |

No dia 30 de setembro (primeira linha da Tabela 22) a quantidade de SO₂ formada na unidade foi de 430,32 Nm³/d. O excesso de SO₂ compromete a produção de enxofre, pois diminui a eficiência do processo, o SO₂ formado em excesso promove reações secundárias indesejáveis, propiciando um ambiente corrosivo na unidade.

O excesso de SO₂ em contato com a água pode formar H₂SO₃ e segundo a ASM (1987) este ácido ataca a maioria dos metais com liberação de hidrogênio. O SO₂ também pode oxidar-se e formar SO₃ que, reagindo com a água, forma H₂SO₄. O ácido sulfúrico ataca o aço carbono formando sulfato de ferro (Mainier, 1982). Ressalta-se que o excesso de SO₂ é mais prejudicial do que o excesso de H₂S.

Na Tabela 23 tem-se exemplos dos dias em que na unidade a entrada de ar foi menor que a necessária para processar a carga.

Tabela 23: Dados de processo dos dias em que a admissão de ar na unidade foi menor que a necessária

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) | O ₂ (Nm ³ /h) | H ₂ S (Nm ³ /h) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 23/jul/03 | 1058,65 | 67,13 | 1,81 | 1,43 | 1836,26 | 1,73 | 0,08 | 1944,39 | 1,84 | -0,03 | -5,93 | 2,65 |
| 9/ago/03 | 1171,53 | 66,85 | 1,79 | 1,28 | 2007,49 | 1,71 | 0,08 | 2114,61 | 1,81 | -0,02 | -3,69 | 1,64 |
| 25/ago/03 | 1052,40 | 66,58 | 1,73 | 0,98 | 1766,53 | 1,68 | 0,05 | 1840,20 | 1,75 | -0,02 | -4,10 | 1,82 |
| 28/ago/03 | 1128,05 | 64,91 | 1,67 | 0,84 | 1833,61 | 1,63 | 0,04 | 1901,30 | 1,69 | -0,02 | -3,67 | 1,59 |
| 29/ago/03 | 1170,12 | 64,82 | 1,68 | 0,93 | 1909,52 | 1,63 | 0,05 | 1987,25 | 1,70 | -0,02 | -4,50 | 1,95 |
| 3/set/03 | 1141,62 | 66,27 | 1,74 | 1,09 | 1919,83 | 1,68 | 0,06 | 2008,71 | 1,76 | -0,02 | -4,68 | 2,07 |
| 9/set/03 | 1113,47 | 66,88 | 1,73 | 0,95 | 1873,81 | 1,68 | 0,05 | 1949,37 | 1,75 | -0,02 | -4,84 | 2,16 |
| 10/set/03 | 1178,30 | 67,40 | 1,74 | 0,91 | 1993,02 | 1,69 | 0,05 | 2069,61 | 1,76 | -0,02 | -4,07 | 1,83 |
| 12/set/03 | 883,53 | 65,18 | 1,72 | 1,13 | 1466,23 | 1,66 | 0,06 | 1537,55 | 1,74 | -0,02 | -3,75 | 1,63 |
| 18/set/03 | 1115,10 | 62,01 | 1,63 | 1,05 | 1757,87 | 1,58 | 0,05 | 1841,50 | 1,65 | -0,02 | -5,02 | 2,07 |
| 24/set/03 | 1021,33 | 63,75 | 1,65 | 0,89 | 1636,80 | 1,60 | 0,05 | 1701,73 | 1,67 | -0,02 | -3,47 | 1,48 |
| 25/set/03 | 999,85 | 65,44 | 1,69 | 0,89 | 1642,61 | 1,64 | 0,05 | 1706,18 | 1,71 | -0,02 | -3,45 | 1,50 |
| 9/out/03 | 990,55 | 63,27 | 1,65 | 0,97 | 1583,71 | 1,60 | 0,05 | 1652,34 | 1,67 | -0,02 | -3,76 | 1,59 |

A unidade neste período operou, na maior parte do tempo com falta de ar ocasionando um excesso de H₂S sem reagir. No dia 23 de julho (primeira linha da Tabela 23), ocorreu a maior quantidade de H₂S no sistema sem reagir, cerca de 63,60 Nm³/d.

Devido a última parada de maio de 2003, a URE voltou às condições normais de operação somente no dia 21 de julho, operando durante cinco dias com a temperatura de entrada no permutador abaixo da recomendada pela operação e até mesmo pela literatura. Esta condição é prejudicial, pois pode haver condensação do vapor d'água e solidificação do enxofre com obstrução de trechos da unidade.

Neste período, a temperatura média de entrada no permutador de calor foi de 210,7°C e a temperatura média de saída de 171,3°C. No dia 12 de agosto, a carga da unidade diminuiu para 35% só retornando à normalidade no dia 21 de agosto. No dia 20 de agosto, a temperatura de entrada do trocador de calor foi 180°C. No dia 11 de outubro, a carga caiu aproximadamente 50% e no dia 12 de outubro a temperatura caiu bruscamente para 162,8°C e a carga caiu mais ainda sendo que a unidade estava processando 25% do valor médio. A variação da carga afeta a temperatura de operação, pois nos permutadores de calor a água de resfriamento não é ajustada com a vazão da carga desta forma ocorre um super-resfriamento podendo condensar o vapor d'água e solidificar o enxofre. A URE paralisou suas atividades em 21 de outubro, permanecendo fora das condições de operação

por nove dias, e nestes dias provavelmente houve formação de condensado no permutador de calor (Figura 32).

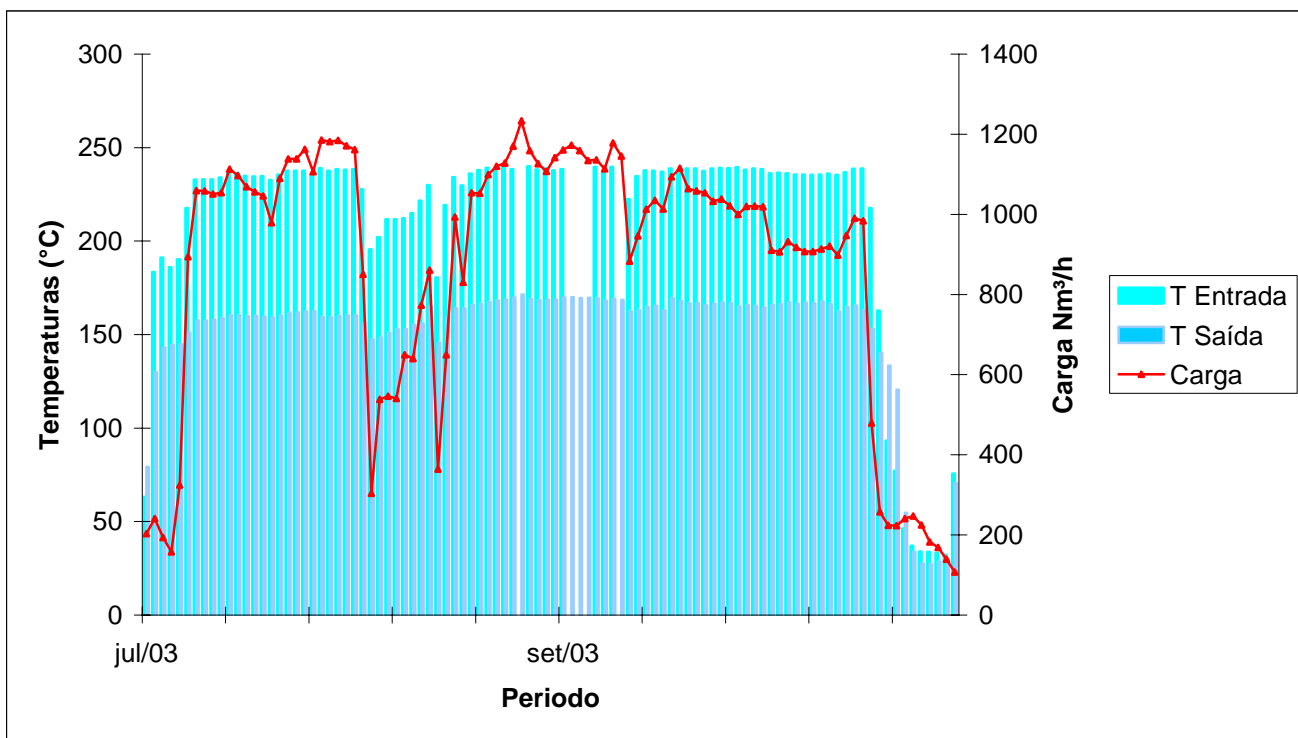


Figura 32: Gráfico das temperaturas no permutador de calor e Carga na Unidade – Parada 2003/2

Devido ao aumento da pressão a montante do permutador, devido possivelmente a solidificação do enxofre que obstruía as linhas, vinha sendo injetado periodicamente vapor de média pressão 17,5 kgf/cm² no carretel de saída do 114-E-02 (permutador de calor), no intuito de eliminar possíveis obstruções no equipamento.

O vapor de média pressão foi injetado no carretel do permutador cuja pressão é 0,2 kgf/cm², condensando na forma de água e reagindo com os gases sulfurosos oxidados SO₂ e SO₃, formando uma solução ácida (H₂SO₄), cujo potencial corrosivo é alto. Segundo Mainier (1982), inicialmente o ácido sulfúrico formado é concentrado, porém, a medida que ocorre o resfriamento da carga com conseqüente condensação do vapor d'água, a concentração do ácido cai, e, em concentrações mais baixas, a ação corrosiva do H₂SO₄ é bastante intensa. Como conseqüência do fato exposto houve uma corrosão severa na seção inferior do carretel de saída do 114-E-02 ocasionando vazamento de vapor de baixa pressão

3,5 kgf/cm² da camisa da bota do bocal de saída para dentro do carretel (vapor para manter o enxofre líquido), com isto vapor de baixa pressão misturou-se com o enxofre formado. O enxofre reage com a água formando H₂S e SO₂. Também ocorreu vazamento de enxofre para a atmosfera devido a um furo na chapa do carretel.

O processo corrosivo também se manifestou no espelho do casco/feixe do lado do carretel de saída, causando desgaste das soldas de selagem dos tubos no espelho, com conseqüente vazamento de água do casco para o carretel.

Após a remoção do carretel oeste foi constatado um processo corrosivo severo na seção inferior do espelho do lado do carretel de saída, com perda do material de adição da selagem com solda dos tubos e na chapa do espelho (Figura 33).



Figura 33: Corrosão inferior do espelho do lado do carretel

No espelho leste, foi constatado um processo corrosivo médio nos cordões de soldas de selagem dos tubos na seção superior do feixe (Figura 34).

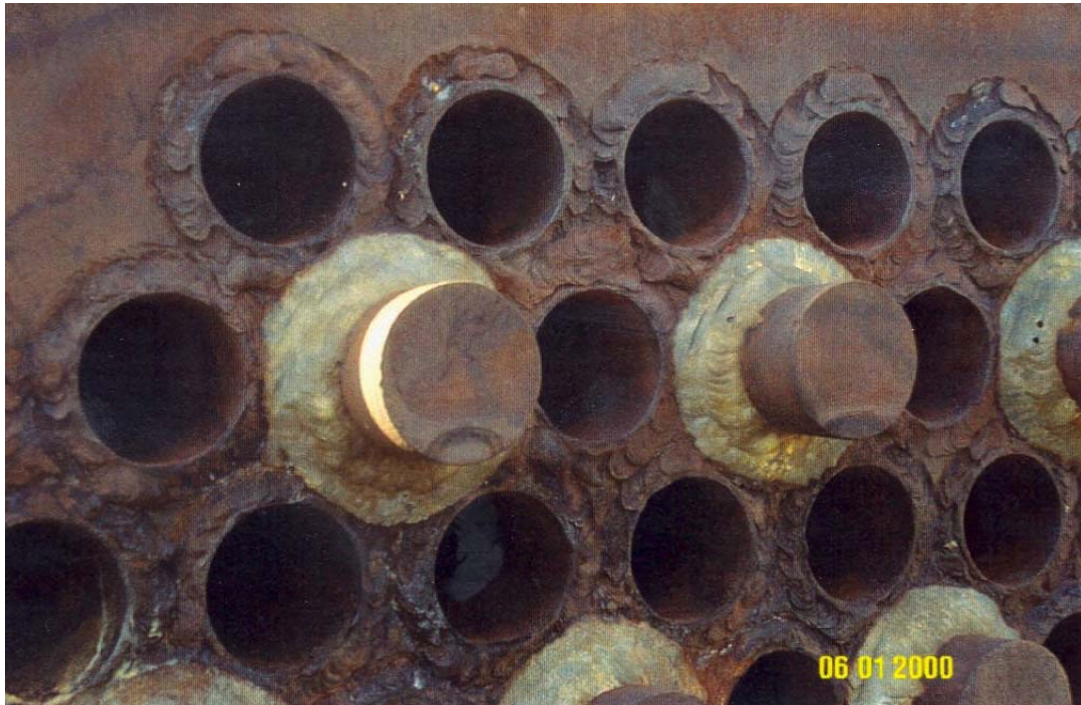


Figura 34: Corrosão nos cordões de solda de selagem dos tubos

Antes da limpeza foi realizado um teste hidrostático no casco que estava operando, sendo constatado vazamento na selagem dos tubos no espelho oeste. Apesar da indicação de corrosão nos cordões de soldas de selagem dos tubos na seção superior do espelho leste, (entrada da carga) não foi constatado vazamento neste local durante o teste hidrostático que também não evidenciou vazamento internamente aos tubos, onde se concluiu que não haviam tubos furados.

Após a abertura da tampa do carretel leste, foi realizada uma inspeção visual não sendo constatado indícios de materiais depositados que pudessem causar obstrução nos tubos com conseqüente aumento da pressão. Foi realizada uma limpeza por hidrojateamento com posterior inspeção visual, não sendo encontrados sinais da corrosão ocorrida no carretel oeste.

Foi realizado um teste hidrostático no carretel, na pressão de $5,3 \text{ kgf/cm}^2$, sendo o mesmo aprovado.

Após a abertura da tampa do carretel, foi constatada a presença de uma massa de cor clara e consistência pastosa formando um depósito não aderente na seção inferior do carretel, no bocal de saída e sobre a seção inferior do espelho (Figuras 35 e 36). Provavelmente, essa massa é enxofre formado na presença excessiva de hidrocarbonetos, segundo Bersou (1967). Devido à grande variação da carga, a troca de calor nos permutadores foi suficiente para baixar a temperatura até o ponto de solidificação do enxofre.



Figura 35: Depósito de consistência pastosa, não aderente, na seção inferior do carretel, sobre a seção inferior do espelho

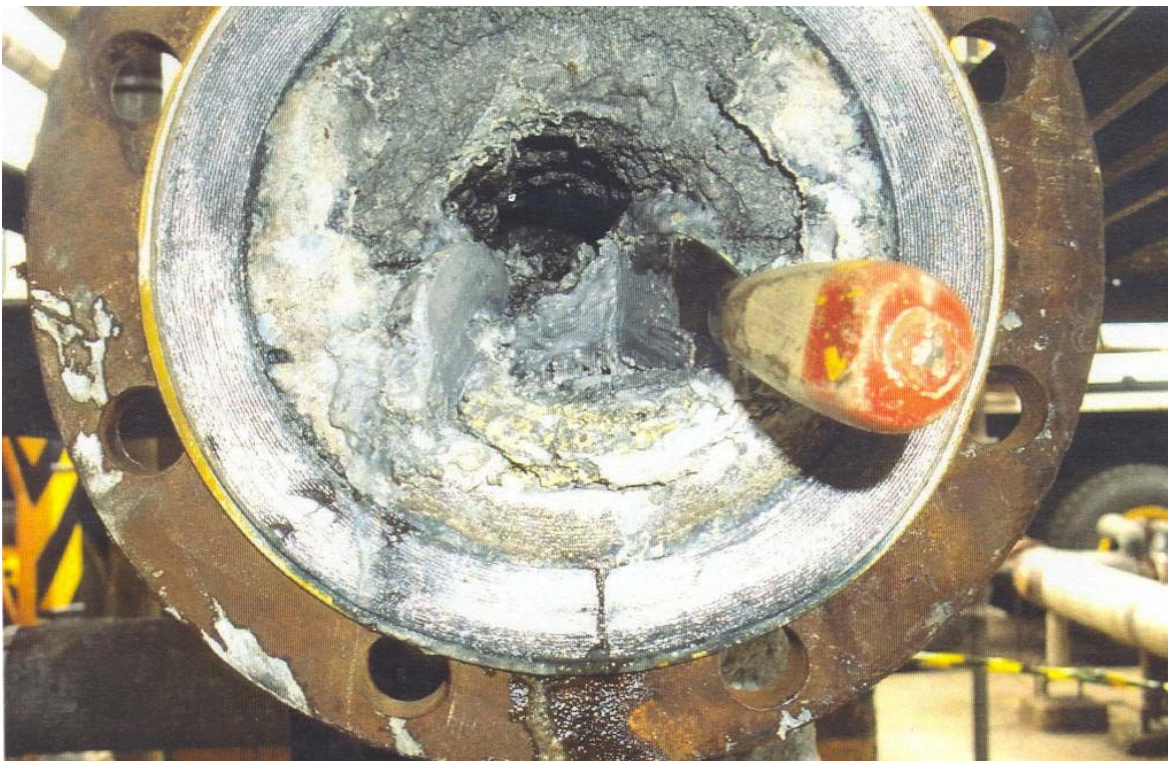


Figura 36: Depósito de consistência pastosa no bocal de saída

Após a limpeza por hidrojateamento, foi realizada uma inspeção visual sendo constatada corrosão severa no trecho inferior do carretel, onde foi possível visualizar um furo na chapa do carretel para a atmosfera (Figura 37) e um furo comunicante da camisa de vapor da bota de saída para o interior do carretel (Figura 38), confirmando que vapor de baixa pressão encontrou em contato com enxofre formado, invertendo o sentido do Processo Claus, formando H_2S e SO_2 que estiveram em contato com água. Segundo Ramos (1982), em um meio de H_2S em contato com água podem ocorrer as seguintes formas de corrosão em aço carbono: corrosão sob-tensão-fraturante, empolamento pelo hidrogênio, fissuração induzida pela pressão de hidrogênio, corrosão por pite e corrosão alveolar, além de trincas em cordão de solda segundo Salles (1990). O SO_2 reage com a água formando H_2SO_3 , sendo prontamente oxidado em ácido sulfúrico (Craig e Anderson, 1995).



Figura 37: Corrosão severa no trecho inferior do carretel



Figura 38: Furo comunicante da camisa de vapor da bota

Como consequência do furo no carretel, houve vazamento do produto condensado no carretel.

Foi realizada uma inspeção visual internamente ao tubo de saída de enxofre do carretel, sendo constatado um processo corrosivo de médio a severo com perda de espessura considerável (Figura 39). Não foi possível realizar a medição de espessura nesse local visto que o tubo de saída é encamisado. Foi constatada corrosão no cordão de solda na selagem da camisa.

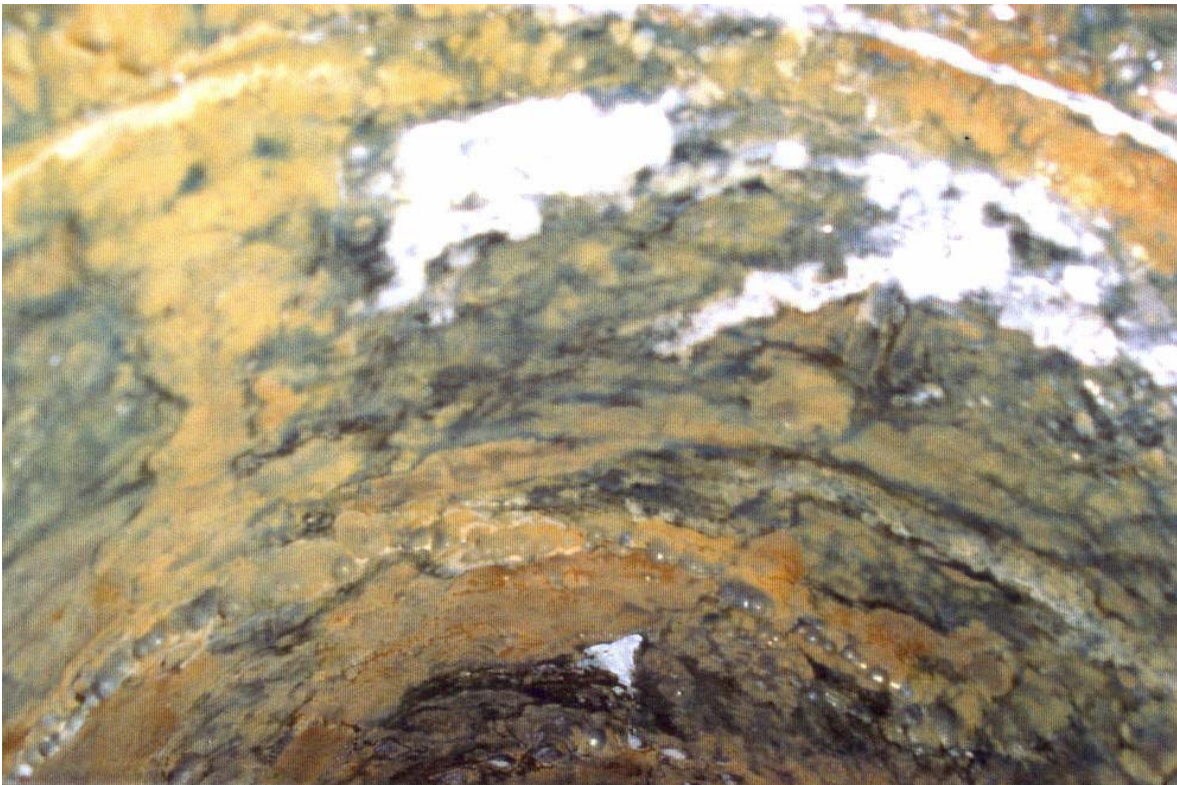


Figura 39: Processo corrosivo de médio a severo no tubo de saída de enxofre

Foi instalado um colarinho de reforço ao carretel nas adjacências da conexão da bota (Figura 40), e uma chapa na seção inferior do carretel para tapar o furo e reforçar a chapa do carretel.



Figura 40: Colarinho de reforço ao carretel

Foi feito um teste hidrostático no carretel na pressão de $5,3 \text{ kgf/cm}^2$, sendo aprovado. Foi feita a medição de espessura, sendo encontrada a menor espessura de 8,0 mm, portanto acima da espessura mínima de 4,0 mm.

Foi realizada inspeção visual nas tubulações de interligação do permutador ao pote 114-V-07, não sendo constatado processo corrosivo aparente.

Foram realizados ensaios hidrostáticos na solda de recomposição da espessura do tubo da saída do carretel oeste, sendo aprovada. Foram feitas as medições de espessura na região interna (tubo) e externa (Camisa) da saída de enxofre, sendo encontrada a menor espessura de 6,5 mm e a maior 11,7 mm.

Foi removido o pote de selagem do permutador 114-E-02 para desobstrução. Após injeção de vapor no vaso de pressão 114-V-07, foram realizados hidrojateamento e condicionamento para inspeção. Externamente, o pote não apresentou avarias.

Na inspeção interna, foi constatada a perda de espessura no tubo de selagem (central) que chegou a apresentar a espessura de décimos de milímetro na extremidade inferior (Figura 41) devido à corrosão interna e externa ao tubo. O processo corrosivo se estendeu para o tubo interno da camisa de vapor sendo constatada perda de espessura no cordão de solda da extremidade inferior (Figura 42). Foi constatado processo corrosivo severo em um ponto localizado internamente na interligação do 114-E-02 ao pote (Figura 43).



Figura 41: Corrosão interna do tubo de selagem



Figura 42: Perda de espessura no cordão de solda da extremidade inferior do tubo interno da camisa de vapor



Figura 43: Processo corrosivo severo em um ponto localizado internamente ao flange

O processo corrosivo se instalou devido à condensação ácida no carretel de saída do 114-E-02, uma vez que o produto gerado no carretel escoou para o pote de selagem.

O tubo de selagem interno à perna apresentou perda de espessura devido à corrosão interna e externa ao tubo, atribuída à formação de ácido sulfúrico no carretel de saída do 114-E-02.

Foi constatado processo corrosivo leve internamente ao tubo da camisa de vapor, ocasionado pelo escoamento do ácido formado no carretel do 114-E-02. Não foi possível realizar a medição de espessura neste tubo devido à falta de acesso pelo lado externo do mesmo. Foi constatada corrosão severa no cordão de solda.

Foram feitos a desobstrução com vapor de média pressão e hidrojateamento, além do enchimento com solda na região corroída do cordão de solda.

Após hidrojateamento nas tubulações de interligação do 114-E-02 ao 114-V-07, foi realizada inspeção visual interna.

6.5. Parada Janeiro/2004

Para analisar a parada de Janeiro/2004, foram levantados os dados de carga, temperaturas e composição do gás ácido da URE no período de 21 de outubro de 2003 até 4 de dezembro deste mesmo ano. A URE processou uma carga média de 477,0 Nm³/h com aproximadamente 65,4% de H₂S, 29,4% de CO₂ e 0,90% de hidrocarboneto.

A concentração de H₂S foi máxima no dia 22 de outubro com 70,5% e mínima no dia 7 de novembro com 59,8%. A concentração de CO₂ foi máxima no dia 7 de novembro com 34,7% e mínima no dia 22 de outubro, com 24,9%. Durante este período, os desvios padrão do teor de H₂S e de CO₂ foram 4,54 e 2,99 respectivamente, enquanto o desvio padrão da carga foi de 411,3 (Figura 44).

A carga durante este período apresentou um desvio padrão elevado e a variação de admissão de ar foi pequena, apresentando um desvio de 0,06%.

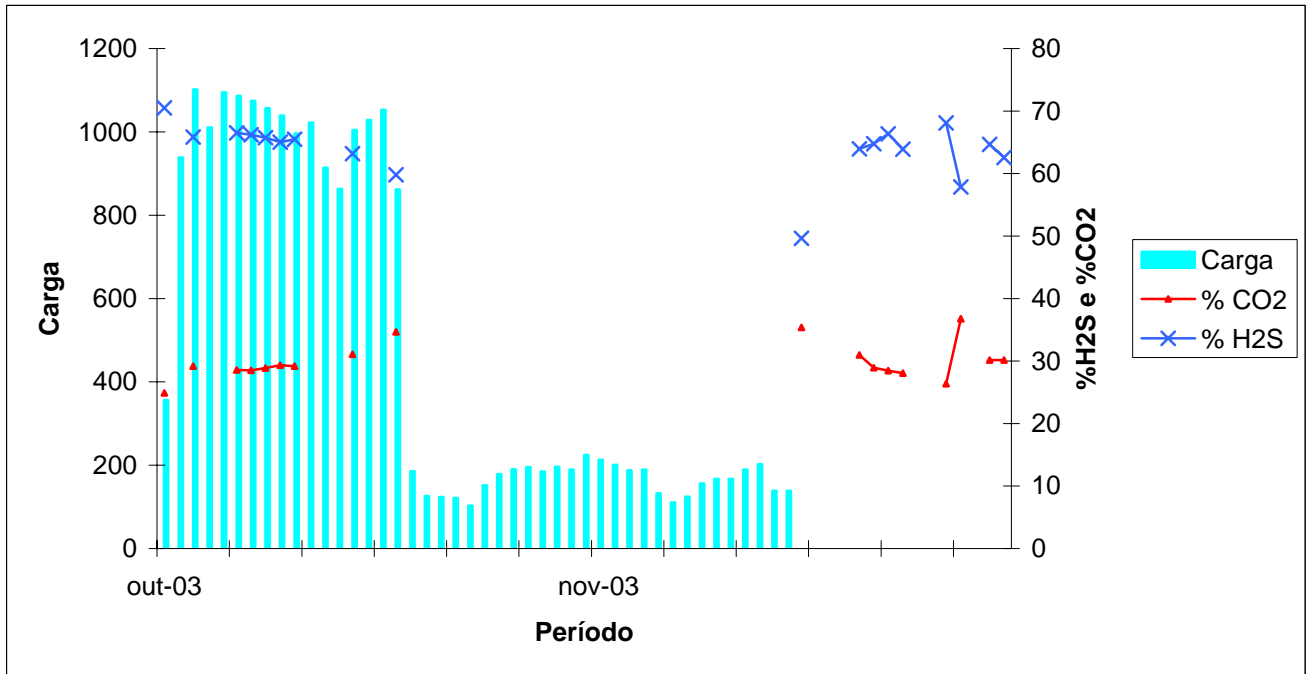


Figura 44: Gráfico da relação da carga e concentração de CO₂ e H₂S – Parada 2004/1

A Figura 45 apresenta a variação da relação Ar/Gás com a carga, o percentual de H₂S e o percentual de hidrocarboneto. Observa-se nesta Figura a interferência da quantidade de hidrocarbonetos na admissão de ar.

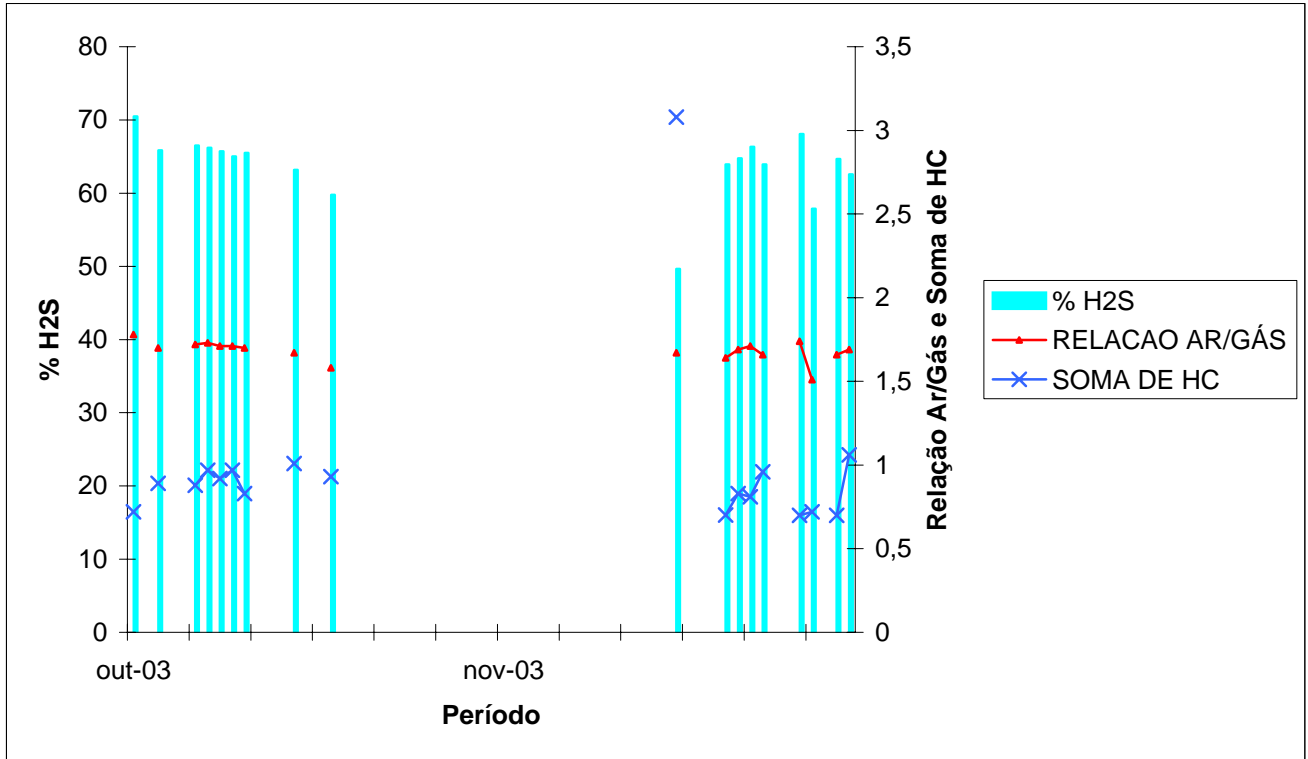


Figura 45: Gráfico da concentração de H₂S com a relação Ar/Gás e o valor da soma de Hidrocarbonetos – Parada 2004/1

Neste período, a unidade operou grande parte dos dias com falta de ar, desta forma a quantidade de oxigênio admitida pela unidade não foi suficiente para queimar $\frac{1}{3}$ do H₂S presente na carga e este permaneceu em excesso.

Na Tabela 24 estão citados todos os dias em que a unidade operou com a carga ajustada para a queima do percentual de H₂S e todo hidrocarboneto presente na forma de etano. Como se pode observar foram apenas 4 dias em que a unidade operou ajustada ao processo.

Tabela 24: Dados dos 4 dias que a URE operou com a adequada relação Ar/Gás

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|
| 30/out/03 | 1039,24 | 65,01 | 1,71 | 0,97 | 1704,61 | 1,64 | 0,07 | 1776,61 | 1,71 | 0,00 |
| 31/out/03 | 996,09 | 65,5 | 1,7 | 0,83 | 1632,17 | 1,64 | 0,06 | 1691,23 | 1,70 | 0,00 |
| 4/nov/03 | 1004,26 | 63,17 | 1,67 | 1,01 | 1607,05 | 1,60 | 0,07 | 1679,50 | 1,67 | 0,00 |
| 7/nov/03 | 861,71 | 59,79 | 1,58 | 0,93 | 1303,03 | 1,51 | 0,07 | 1360,28 | 1,58 | 0,00 |

Os demais dias neste período operaram com falta de ar no processo, com H₂S no sistema em excesso por não haver ar suficiente para queimar $\frac{1}{3}$ da quantidade requerida pelo processo. Na Tabela 25 observam-se alguns deste dias.

Tabela 25: Dados de processo dos dias em que ocorreu falta de ar na unidade

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) | O ₂ (Nm ³ /h) | H ₂ S (Nm ³ /h) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 22/out/03 | 355,91 | 70,48 | 1,78 | 0,72 | 621,65 | 1,75 | 0,03 | 639,95 | 1,80 | -0,02 | -1,35 | 0,64 |
| 24/out/03 | 1102,06 | 65,86 | 1,7 | 0,89 | 1821,54 | 1,65 | 0,05 | 1891,60 | 1,72 | -0,02 | -3,80 | 1,67 |
| 27/out/03 | 1086,54 | 66,52 | 1,72 | 0,88 | 1811,94 | 1,67 | 0,05 | 1880,24 | 1,73 | -0,01 | -2,39 | 1,06 |
| 28/out/03 | 1074,59 | 66,2 | 1,73 | 0,97 | 1793,02 | 1,67 | 0,06 | 1867,48 | 1,74 | -0,01 | -1,77 | 0,78 |
| 29/out/03 | 1056,92 | 65,72 | 1,71 | 0,92 | 1746,44 | 1,65 | 0,06 | 1815,89 | 1,72 | -0,01 | -1,80 | 0,79 |

A temperatura média de entrada no permutador de calor foi de 129,2°C e a temperatura média de saída de 109,5°C. A unidade operou apenas dezessete dias em condições normais depois da última parada, e operou 25 dias com a temperatura de entrada no permutador abaixo da recomendada na literatura. Com a temperatura abaixo da recomendada pela operação, provavelmente, houve condensação de vapor d'água (Figura 46). A condensação de água e o excesso de H₂S no sistema contribuem para a corrosão por H₂S.

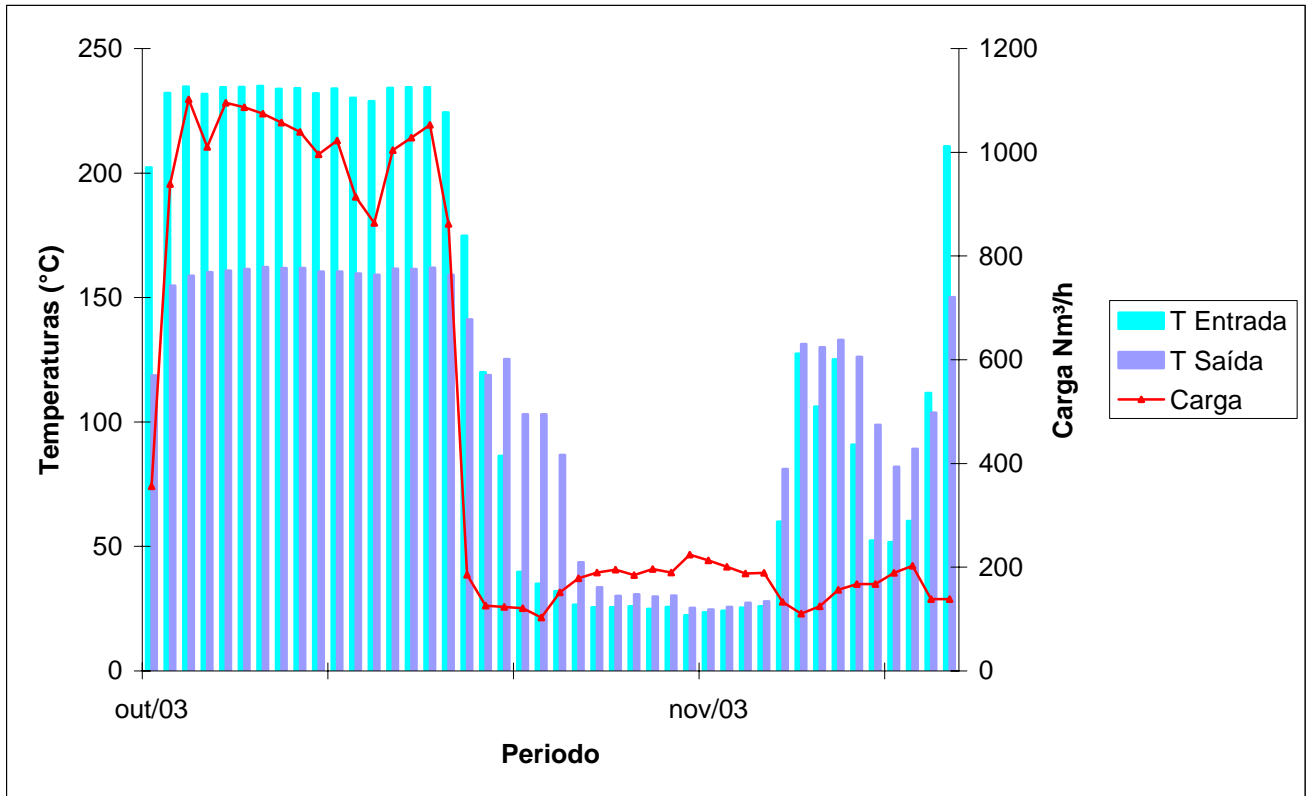


Figura 46: Gráfico das temperaturas no permutador e Carga na Unidade – Parada 2004/1

As atividades da URE foram paralisadas devido ao vazamento de vapor pela caneta no Permutador de calor 114-E-02. Após a remoção do pote e abertura do tubo de selagem foi constatado enxofre endurecido solidificado, causando obstrução do trecho, assim como da seção inferior do trecho de tubulação que interliga o 114-E-02 ao 114-V-07. Foi circulado vapor de média pressão através de mangote para liquefação do enxofre e desobstrução dos trechos. O enxofre solidificado nos trechos é devido a variação da carga pois a água de resfriamento nos permutadores não possui nenhum ajuste tendo a mesma vazão para carga máxima e mínima, ocasionando um super-resfriamento da carga até o ponto de solidificação do enxofre.

6.6. Parada Agosto/2004

Para analisar a parada de Agosto/2004, foram levantados os dados de carga, temperaturas e composição do gás ácido da URE no período de 5 de dezembro de 2003 até 10 de agosto de 2004. A URE processou uma carga média de 969,0 Nm³/h com aproximadamente 61,2% de H₂S, 31,5% de CO₂ e 1,22% de hidrocarboneto.

A concentração de H₂S foi máxima no dia 3 de maio com 70,8% e mínima no dia 10 de agosto com 47,5%. A concentração de CO₂ foi máxima no dia 3 de janeiro com 47,9% e mínima no dia 14 de maio, com 21,4%. Durante este período, os desvios padrão do teor de H₂S e de CO₂ foram 4,93 e 4,59, respectivamente, enquanto que o desvio padrão da carga foi de 190,1 (Figura 47).

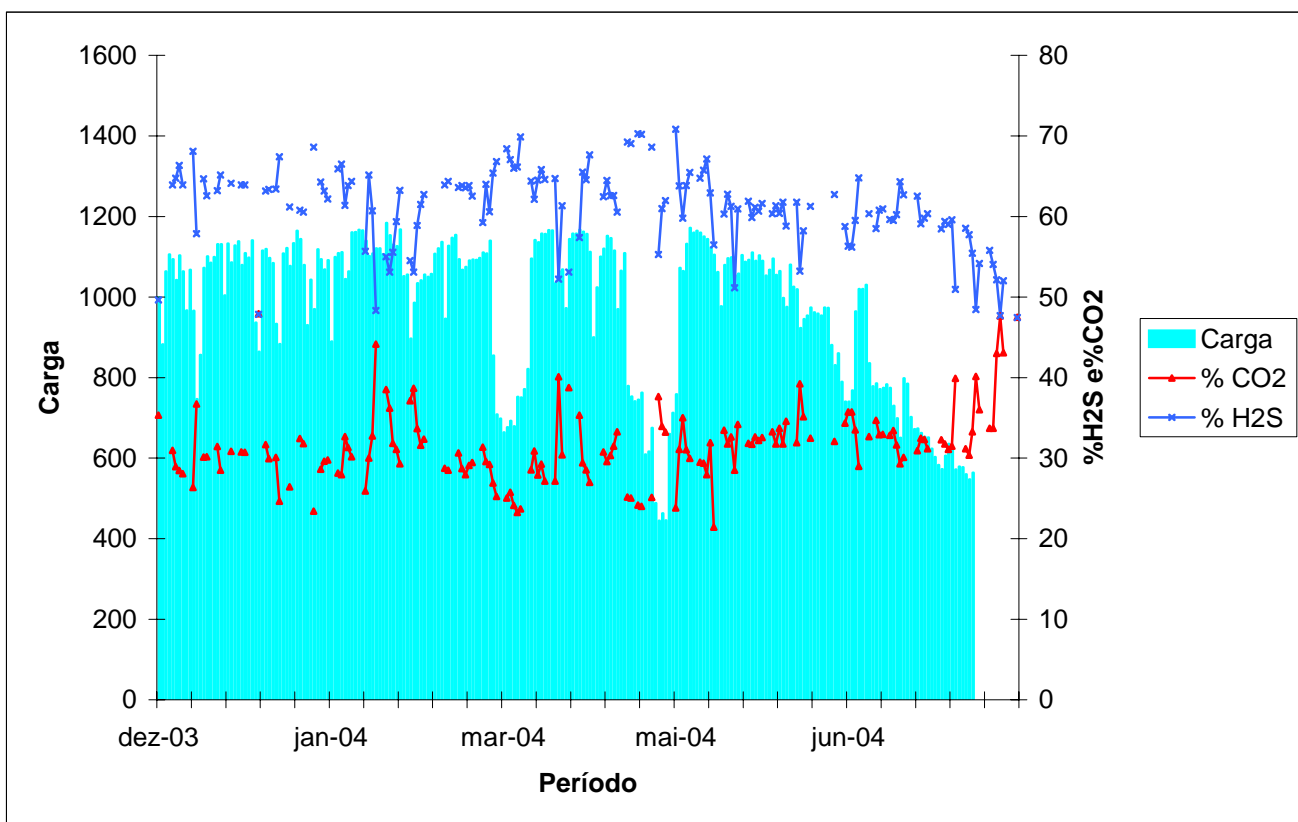


Figura 47: Gráfico da relação da carga e concentrações de CO₂ e H₂S – Parada 2004/2

A Figura 48 apresenta a variação da relação Ar/Gás com a carga, o teor de H₂S e o teor de hidrocarbonetos. Nesta Figura observa-se que, em determinados períodos, quando o teor de H₂S cai a relação de Ar/Gás deveria cair, o que não acontece. Em fevereiro de 2004, tem-se uma grande concentração de hidrocarbonetos na unidade, o que resulta num aumento da quantidade de CO₂ e água no sistema. O CO₂ reage com a água formando um ácido fraco (H₂CO₃) que é fonte de íons hidrogênio e corroi o aço carbono com formação de alvéolos.

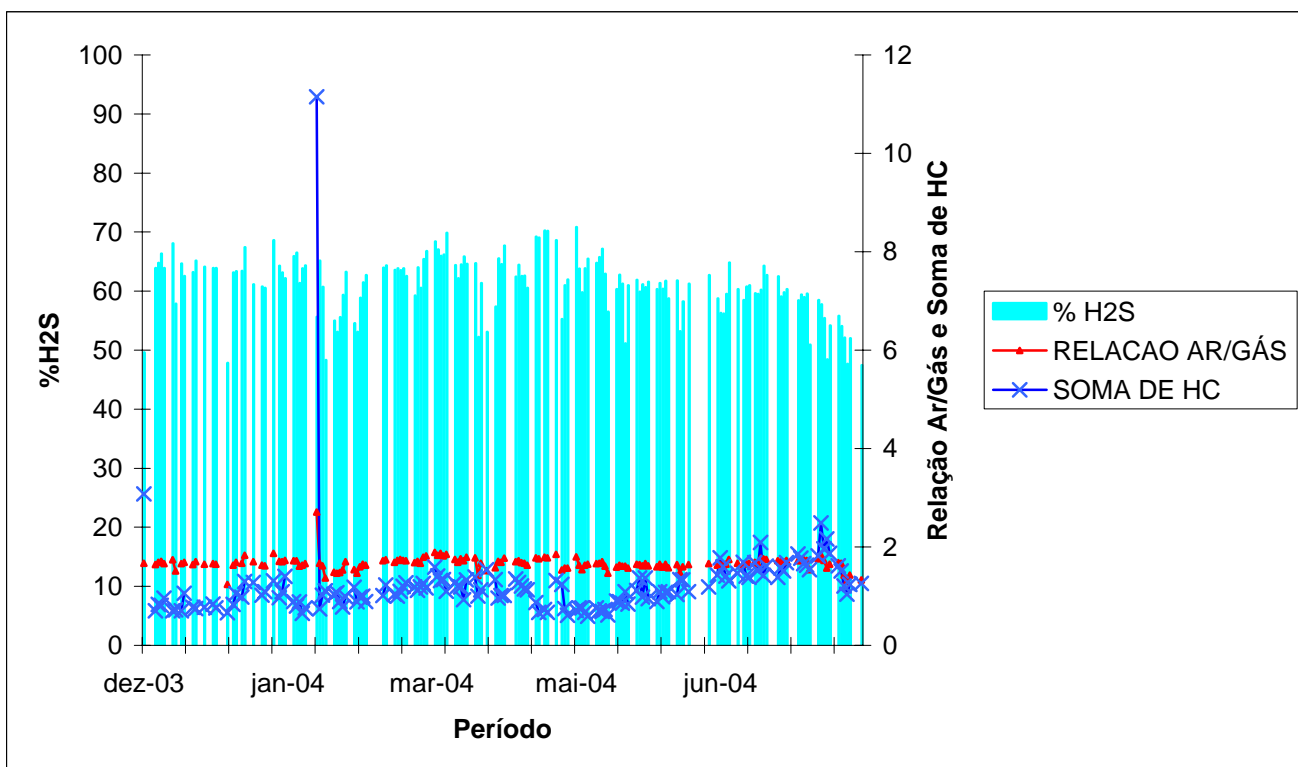


Figura 48: Gráfico do teor de H₂S com a relação Ar/Gás e soma de Hidrocarbonetos – Parada 2004/2

Durante este período a unidade operou em alguns dias da unidade com a quantidade de ar de admissão na unidade ajustada conforme a carga processada. Na Tabela 26 apresentam-se dados de alguns destes dias em que o valor de ar ajustado na unidade conforme a análise do laboratório foi igual ao valor calculado para a queima de $\frac{1}{3}$ do H₂S presente na carga mais todo hidrocarboneto na forma de etano. Desta forma, a unidade opera com a maior eficiência para a produção de enxofre e o controle da corrosão está assegurado por não haver nem excesso de SO₂ nem de H₂S na unidade.

Tabela 26: Dados de alguns dos dias em que a unidade operou com a maior eficiência para produção de enxofre

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|
| 9/dez/03 | 1093,45 | 63,93 | 1,64 | 0,70 | 1737,40 | 1,59 | 0,05 | 1792,15 | 1,64 | 0,00 |
| 8/jan/04 | 933,30 | 63,42 | 1,67 | 0,98 | 1496,39 | 1,60 | 0,07 | 1561,72 | 1,67 | 0,00 |
| 27/jan/04 | 1110,84 | 66,50 | 1,72 | 0,80 | 1843,47 | 1,66 | 0,06 | 1906,94 | 1,72 | 0,00 |
| 4/fev/04 | 1101,48 | 65,15 | 1,67 | 0,74 | 1786,23 | 1,62 | 0,05 | 1844,45 | 1,67 | 0,00 |
| 27/fev/04 | 1126,45 | 64,35 | 1,74 | 1,23 | 1857,84 | 1,65 | 0,09 | 1956,80 | 1,74 | 0,00 |
| 1/mar/04 | 1093,22 | 63,60 | 1,69 | 1,04 | 1763,74 | 1,61 | 0,08 | 1844,95 | 1,69 | 0,00 |
| 2/abr/04 | 1143,53 | 53,10 | 1,52 | 1,54 | 1613,47 | 1,41 | 0,11 | 1739,26 | 1,52 | 0,00 |
| 26/abr/04 | 675,22 | 68,60 | 1,85 | 1,32 | 1187,74 | 1,76 | 0,09 | 1251,41 | 1,85 | 0,00 |
| 3/mai/04 | 757,98 | 70,81 | 1,80 | 0,71 | 1329,18 | 1,75 | 0,05 | 1367,62 | 1,80 | 0,00 |
| 26/mai/04 | 1089,17 | 61,16 | 1,62 | 0,98 | 1687,70 | 1,55 | 0,07 | 1763,94 | 1,62 | 0,00 |
| 3/jun/04 | 997,13 | 61,76 | 1,65 | 1,08 | 1568,82 | 1,57 | 0,08 | 1645,74 | 1,65 | 0,00 |
| 24/jun/04 | 964,33 | 59,52 | 1,65 | 1,41 | 1496,08 | 1,55 | 0,10 | 1593,21 | 1,65 | 0,00 |
| 5/jul/04 | 729,52 | 59,53 | 1,67 | 1,52 | 1139,62 | 1,56 | 0,11 | 1218,83 | 1,67 | 0,00 |
| 9/nov/04 | 1166,44 | 70,91 | 1,81 | 0,71 | 2048,21 | 1,76 | 0,05 | 2107,37 | 1,81 | 0,00 |
| 29/dez/04 | 1264,93 | 69,33 | 1,87 | 1,30 | 2244,65 | 1,77 | 0,10 | 2362,10 | 1,87 | 0,00 |
| 5/jan/05 | 866,69 | 77,11 | 1,89 | 0,35 | 1620,10 | 1,87 | 0,02 | 1641,76 | 1,89 | 0,00 |

Porém neste período a unidade operou 225 dias com excesso de oxigênio e, conseqüentemente, excesso de SO₂ na unidade conforme pode ser observado na Tabela 27. O excesso de SO₂ compromete a operação da unidade devido a perda da eficiência na produção de enxofre e ao aumento da probabilidade de corrosão por ácidos na unidade. Neste período, a unidade operou com um volume excessivo de SO₂ e O₂, evidenciando um descontrole no Processo Claus de fabricação de enxofre.

Nestes determinados períodos em que a entrada de ar foi maior do que a necessária estequiometricamente, a formação de SO₂ foi favorecida, e o que SO₂ pode oxidar-se a SO₃ e formar ácido sulfúrico na presença de água. O ácido sulfúrico é muito agressivo ao aço carbono.

Tabela 27: Dados de processo dos dias em que houve excesso de ar e SO₂ na URE

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) | O ₂ (Nm ³ /h) | SO ₂ (Nm ³ /h) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 29/out/04 | 919,72 | 6,27 | 1,84 | 0,72 | 200,37 | 0,22 | 1,62 | 247,67 | 0,27 | 1,57 | 303,37 | 12,68 |
| 5/nov/04 | 1137,46 | 61,11 | 1,93 | 1,28 | 1793,67 | 1,58 | 0,35 | 1897,66 | 1,67 | 0,26 | 62,50 | 25,46 |
| 6/jan/05 | 991,12 | 60,27 | 1,75 | 0,45 | 1464,74 | 1,48 | 0,27 | 1496,60 | 1,51 | 0,24 | 49,95 | 20,07 |
| 20/mar/04 | 1053,46 | 51,13 | 1,61 | 1,09 | 1391,82 | 1,32 | 0,29 | 1473,83 | 1,40 | 0,21 | 46,67 | 15,91 |
| 9/mar/05 | 799,20 | 72,36 | 2,00 | 0,68 | 1428,67 | 1,79 | 0,21 | 1467,49 | 1,84 | 0,16 | 27,49 | 13,26 |
| 30/out/04 | 1168,69 | 62,79 | 1,73 | 0,54 | 1807,30 | 1,55 | 0,18 | 1852,37 | 1,59 | 0,15 | 35,59 | 14,90 |
| 14/mar/05 | 1135,61 | 67,77 | 1,86 | 0,71 | 1909,18 | 1,68 | 0,18 | 1966,77 | 1,73 | 0,13 | 30,55 | 13,80 |
| 19/abr/05 | 1492,12 | 70,63 | 1,90 | 0,54 | 2585,98 | 1,73 | 0,17 | 2643,53 | 1,77 | 0,13 | 40,21 | 18,93 |
| 10/mar/05 | 1133,29 | 65,86 | 1,79 | 0,63 | 1845,11 | 1,63 | 0,16 | 1896,10 | 1,67 | 0,12 | 27,82 | 12,22 |
| 27/abr/05 | 1531,64 | 67,50 | 1,84 | 0,70 | 2563,68 | 1,67 | 0,17 | 2640,26 | 1,72 | 0,12 | 37,37 | 16,82 |

O ajuste de ar na unidade também ocorreu para uma vazão menor que a necessária e a URE operou com excesso de H₂S no processo de produção de enxofre, conforme alguns dados listados na Tabela 28. A falta de ar compromete o processo por não queimar $\frac{1}{3}$ da quantidade de H₂S presente na carga, afetando a quantidade de enxofre produzido e propiciando um ambiente corrosivo.

Tabela 28: Dados de alguns dos eventos em que ocorreu falta de ar na URE

| DATA | Carga (Nm ³ /h) | %H ₂ S | Relação AR/GÁS | % Soma de HC | AR (CH ₄) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (CH ₄) | Diferença AR/GÁS (CH ₄) | AR (C ₂ H ₆) (Nm ³ /h) | AR/GÁS calculado (C ₂ H ₆) | Diferença AR/GÁS (C ₂ H ₆) | O ₂ (Nm ³ /h) | H ₂ S (Nm ³ /h) |
|-----------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 3/fev/04 | 1139,46 | 55,65 | 2,71 | 11,15 | 2719,78 | 2,39 | 0,32 | 3627,28 | 3,18 | -0,47 | -113,26 | 42,02 |
| 15/dez/04 | 872,63 | 56,88 | 1,71 | 2,93 | 1425,30 | 1,63 | 0,08 | 1607,92 | 1,84 | -0,13 | -24,30 | 9,22 |
| 21/dez/04 | 1100,51 | 66,24 | 1,82 | 2,08 | 1953,66 | 1,78 | 0,04 | 2117,17 | 1,92 | -0,10 | -23,99 | 10,59 |
| 16/mar/05 | 1072,66 | 55,67 | 1,77 | 3,19 | 1747,66 | 1,63 | 0,14 | 1992,08 | 1,86 | -0,09 | -19,63 | 7,29 |
| 14/dez/04 | 854,99 | 58,99 | 1,59 | 1,58 | 1329,51 | 1,56 | 0,04 | 1426,01 | 1,67 | -0,08 | -13,98 | 5,50 |
| 29/nov/04 | 1037,21 | 67,28 | 1,77 | 1,42 | 1801,78 | 1,74 | 0,03 | 1906,98 | 1,84 | -0,07 | -14,94 | 6,70 |
| 1/dez/04 | 1109,71 | 68,56 | 1,82 | 1,52 | 1972,11 | 1,78 | 0,04 | 2092,59 | 1,89 | -0,07 | -15,31 | 7,00 |
| 6/dez/04 | 975,87 | 69,16 | 1,81 | 1,32 | 1729,61 | 1,77 | 0,04 | 1821,62 | 1,87 | -0,06 | -11,61 | 5,35 |
| 20/dez/04 | 1036,83 | 67,47 | 1,74 | 1,15 | 1779,15 | 1,72 | 0,02 | 1864,32 | 1,80 | -0,06 | -12,65 | 5,69 |

Neste período, a temperatura de entrada do permutador ficou abaixo de 150°C em um dia no mês de março e em dois dias no mês de abril. Estes dados podem ser verificados na Figura 49. A temperatura baixa favorece a solidificação de enxofre e a obstrução da linha.

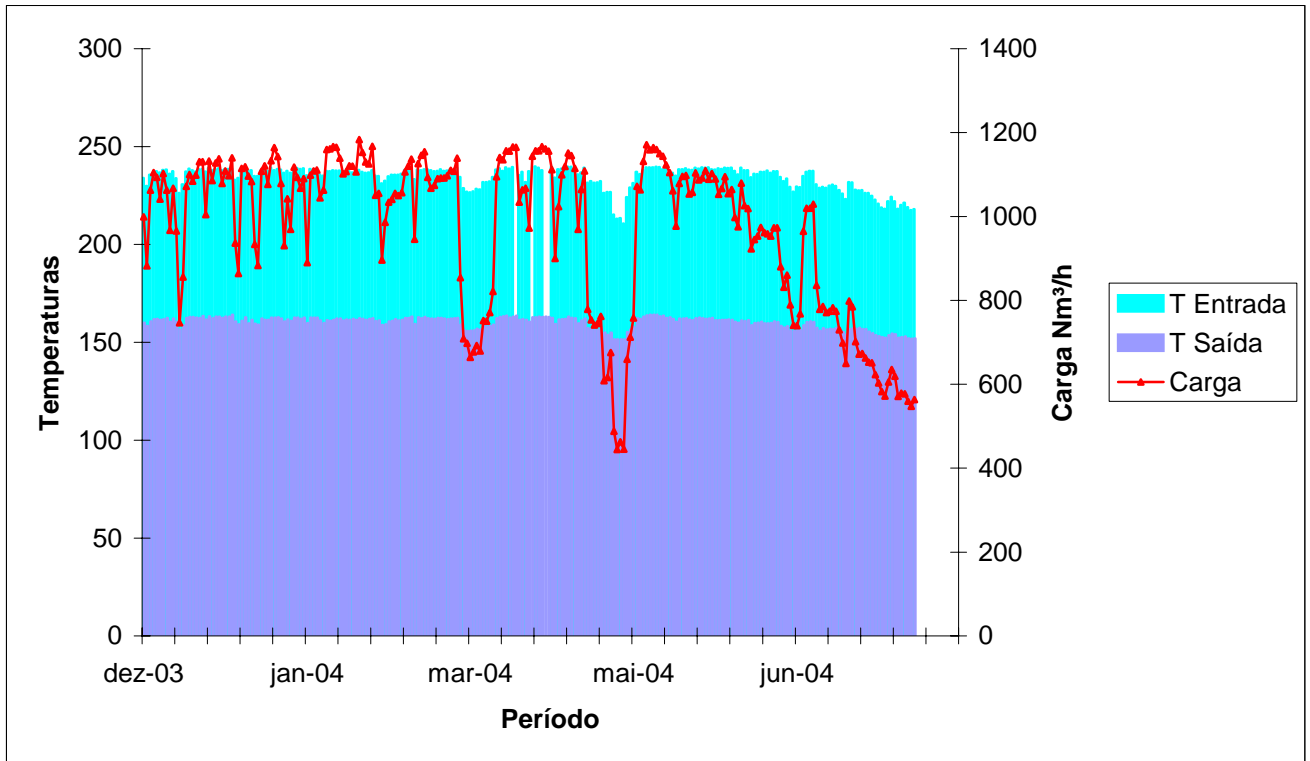


Figura 49: Gráfico das temperaturas no permutador e Carga na Unidade – Parada 2004/2

A URE parou no dia 31 de julho e retornou à sua operação no dia 11 de agosto de 2004.

Foi realizada a abertura das 2 tampas dos carretéis do permutador 114-E-02 e a pressurização do casco com vapor na pressão de $3,5 \text{ kgf/cm}^2$, sendo detectada névoa em ambos os lados, onde se conclui que havia vazamento, porém não foi possível determinar o local exato da falha.

Foi removido o casco após hidrojateamento dos tubos e, na realização do teste hidrostático, foi constatado vazamento nas soldas de selagens dos tubos no espelho oeste (Figura 50), fato idêntico ao ocorrido em Novembro/2003, quando o casco/feixe foi substituído. A corrosão na solda segundo Salles (1990) ocorre pelo H_2S em contato com a água.

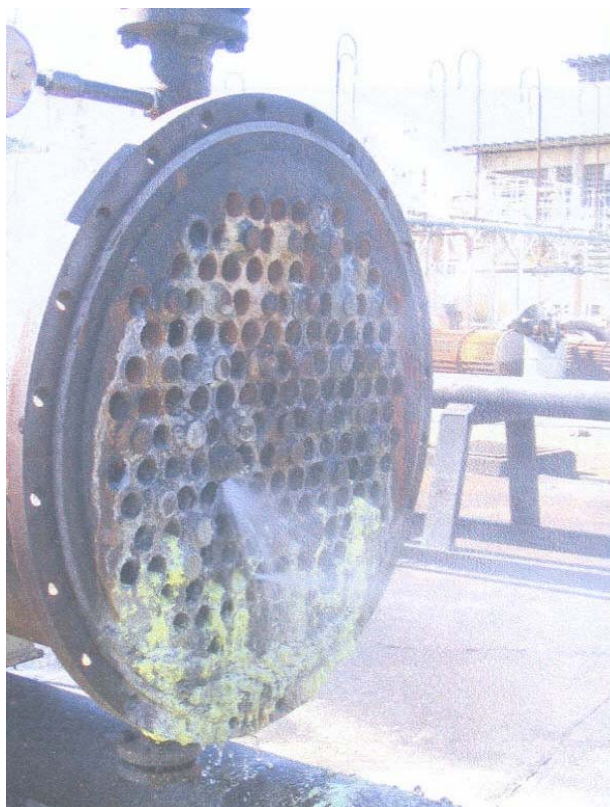


Figura 50: Vazamento nas soldas de selagens dos tubos no espelho oeste do trocador de calor

Na inspeção visual dos espelhos, notou-se um processo corrosivo leve nas adjacências dos cordões de soldas do espelho leste (Figura 51).

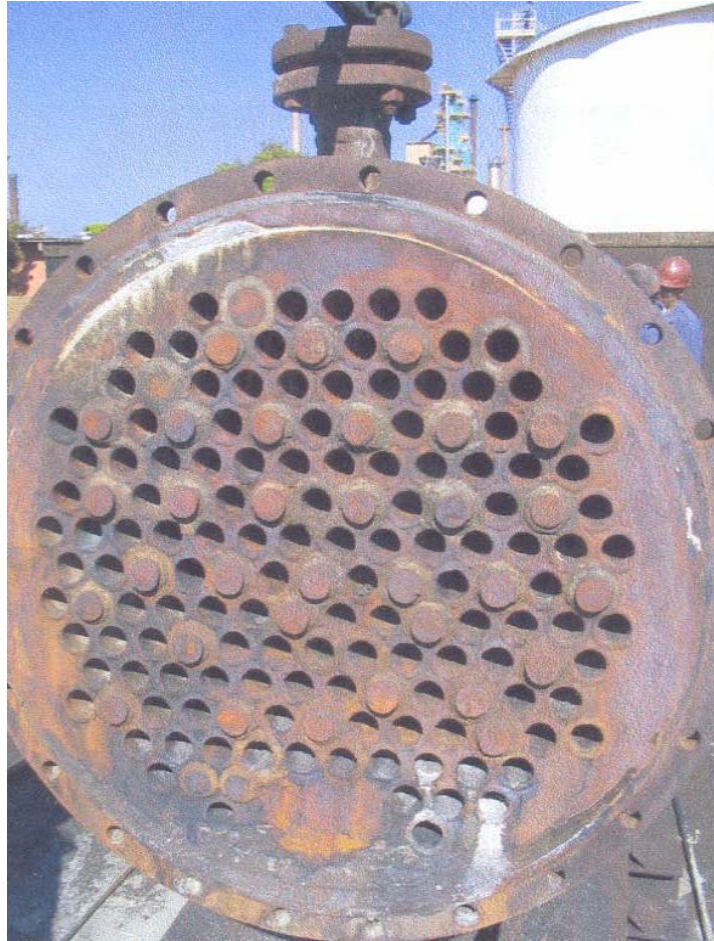


Figura 51: Processo corrosivo leve nas adjacências dos cordões de soldas do espelho leste do trocador de calor

No espelho oeste, também foi constatada corrosão severa nas adjacências dos cordões de solda de selagem dos tubos, sendo consumido parte do material dos espelhos, e a ocorrência de vazamentos somente ao se encher o casco com água, sem pressurização.

Após a abertura da tampa do carretel leste, foi constatado um resíduo pastoso de cor cinza na seção inferior do carretel, cobrindo aproximadamente um quarto do espelho (Figura 52). Este resíduo pastoso escuro é o enxofre solidificado e, segundo Bersou (1967), a coloração é devida a quantidade de carbono que se incorpora ao enxofre.



Figura 52: Resíduo pastoso de cor cinza na seção inferior do carretel

Após hidrojateamento, foi realizada a inspeção visual internamente ao carretel, não sendo evidenciado processo corrosivo acentuado na chapa do carretel e na tampa.

Após a abertura da tampa, foi constatado um acúmulo de enxofre solidificado em toda a seção interna do carretel (Figura 53).



Figura 53: Acúmulo de enxofre solidificado em toda seção interna do carretel

Foi quebrado o enxofre e realizado o hidrojateamento no carretel e na bota de saída. Após o hidrojateamento, foi realizada a inspeção visual interna na chapa do carretel não sendo detectadas avarias, inclusive na chapa de proteção instalada na seção inferior do carretel na parada de Novembro/2003 (Figura 54).



Figura 54: Inspeção visual interna na chapa do carretel

A bota de saída do carretel apresentou trinca na solda entre a linha de enxofre e a camisa de vapor (Figura 55) e foi substituída. A trinca em solda neste sistema segundo Salles (1990) ocorre devido à corrosão por H_2S na presença de água.



Figura 55: Trinca na solda entre a linha de enxofre e a camisa de vapor

Foram realizados ensaios nas soldas da nova bota do carretel, não sendo detectadas falhas. Foi realizado teste hidrostático no feixe após a montagem dos carretéis na pressão de 6,0 kgf/cm², sendo também o feixe aprovado. A menor espessura medida foi de 0,97 mm.

Foram realizadas a caracterização química da pasta corrosiva encontrada no casco, sendo as amostras coletadas em três pontos da Unidade. A Tabela 29 apresenta a composição química da pasta, obtida por análise de fluorescência de raios-X (FRX). A Tabela 30 apresenta os resultados da análise por difração de raios-X (DRX) do produto. A Tabela 31 apresenta a determinação do teor de carbono nas amostras coletadas no casco.

Tabela 29: Análise Semi-Quantitativa da Pasta usando-se FRX

| Elemento (%) | Pote de selagem V07(1) | Carretel do 114-E-02 | Pote de selagem V07(2) |
|--------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| Al | 0,8 | - | - |
| S | 64 | 5,0 | 65 |
| Fe | 17 | 3,0 | 15 |

Tabela 30: Identificação dos compostos cristalinos por DRX

| Fases cristalinas | Pote de selagem V07(1) | Carretel 114-E-02 | Pote de selagem V07(2) |
|-------------------|---|--|--|
| | FeSO ₄ .H ₂ O, sulfato de ferro hidratado, S, enxofre, traços de NH ₄ Al(SO ₄) ₂ - sulfato de amônia e alumínio | FeSO ₄ .H ₂ O, sulfato de ferro hidratado, S, enxofre, traços de FeO(OH), goethita, e traços de (NH ₄) ₂ SO ₄ .xH ₂ O-sulfato de amônia hidratado | FeSO ₄ .H ₂ O, sulfato de ferro hidratado, S, enxofre, FeO(OH), lepidocrocita, e (NH ₄) ₂ SO ₄ .xH ₂ O, sulfato de amônia hidratado |

Tabela 31: Determinação do Teor de Carbono (Leco CS 244) em Amostras Sólidas

| Amostras | %C |
|------------------------|------|
| Pote de Selagem V06(1) | 0,06 |
| Carretel do 114-E-02 | 0,08 |
| Pote de Selagem V06(2) | 0,06 |

Observa-se que os elementos identificados na análise de fluorescência de raios-X (FRX) estão de acordo com os resultados da análise por difração de raios-X (DRX). Observa-se pela análise de determinação de carbono que a maior concentração foi encontrada no

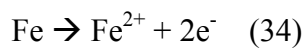
carretel do permutador de calor, o que comprova que carbono incorporou-se na estrutura do enxofre e este passou a ter uma cor escura, conforme Bersou (1967).

Foi realizado teste de vapor na camisa do tubo de enxofre, estando essa aprovada. Sendo assim, vapor de baixa pressão não misturou-se com o enxofre formado. No carretel superior também foi feito teste de vapor onde foi constatado vazamento na solda de selagem da camisa, sendo reparado por soldagem.

Proposta de mecanismos da corrosão

Dos dados levantados, foram propostas as seguintes reações anódicas (34) e catódicas (36) para a corrosão do aço carbono por ácido sulfúrico na URE:

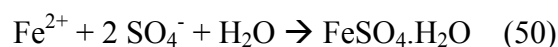
- Anodo



- Catodo



O produto da corrosão, então, deve ser o sulfato ferroso hidratado, reação (50):



A formação do ácido numa planta recuperadora de enxofre deve, tal como numa planta de produção de ácido sulfúrico, envolver a rota $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$. O evento ocorre pelo simples fato de que se faz uso de um processo no qual promove-se a seqüência $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{S}$, ou seja, no qual produz-se como composto intermediário, o SO_2 .

Mais especificamente, $\frac{1}{3}$ do H_2S contido na carga deve ser queimado na câmara de combustão (114-F-01) mediante a admissão estequiometricamente ajustada de ar em conformidade com a reação $2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_v$, empregando-se os $\frac{2}{3}$ restantes para ao reagir com o SO_2 previamente gerado e produzir enxofre elementar segundo a reação, $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}_v$. Embora a maior parte do gás ácido seja direcionado para queima parcial no 114-F-01, uma pequena fração é alinhada para queima nos queimadores de linha, os 114-F-02/03/04, locais em que, tal como F-01, há formação de SO_2 (mais gás ácido residual), devido à queima incompleta do H_2S .

Para viabilizar a formação de SO_3 , e daí a formação de ácido sulfúrico, deve-se ter a rota $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$. Neste caso, a oxidação do SO_2 ocorreria na presença de Fe_2O_3 , também catalisador da reação (tal como o V_2O_5) e seguramente presente naquele ambiente devido à oxidação que o aço sofrera a altas temperaturas. Assim, o SO_2 não pode ser totalmente consumido na câmara. Daí existir uma série de reatores, 114-R-01/02/03, nos quais a conversão do SO_2 (mais gás ácido residual), do 114-F-01 e dos queimadores de linha, em enxofre é feita com leito catalisador de Al_2O_3 , à temperaturas relativamente baixas de aproximadamente 200°C . O enxofre é produzido cataliticamente.

Conseqüentemente, parece natural presumir que quanto maior for a quantidade de SO_2 produzido no F-01, maior deverá ser a probabilidade de ter-se $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ de parte do SO_2 a ser direcionado aos reatores.

Como a parte importante do SO_2 é produzida no F-01, para maximizar o SO_2 bastaria queimar-se lá uma fração superior a $\frac{1}{3}$ do H_2S . Considerando expressiva a variabilidade da concentração na carga e a ausência de uma malha de controle que permita o ajuste em tempo real da vazão de ar, entende-se que tal ocorrência parece ser de fato bastante provável.

A URE foi projetada para processar uma vazão de gás ácido de $2700 \text{ Nm}^3/\text{h}$, podendo a concentração de H_2S variar entre 56 e 82%, ou seja, entre 1512 e $2214 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Presumindo que essa variação venha de fato a ocorrer, especificamente de 2214 para $1512 \text{ H}_2\text{S Nm}^3/\text{h}$,

será requerido (considerando que a reação $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{S}$ se complete no âmbito do 14-F-01, o que não ocorre), alterar a vazão de ar de $5300 \text{ Nm}^3/\text{h}$ para $3600 \text{ Nm}^3/\text{h}$ com a mesma rapidez. Então caso isso venha a ocorrer, deve-se refletir sobre quais seriam as conseqüências de se manter os $5300 \text{ Nm}^3/\text{h}$ para uma carga que repentinamente passa a conter apenas $1512 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de H_2S . Neste caso, seriam gerados, a cada hora, um excesso de cerca de 234 Nm^3 de SO_2 que estariam disponíveis para seguir para os reatores mas também para, ao oxidar-se, viabilizar a produção do ácido.

Na Tabela 32 apresenta o diagnostico das condições de operação da URE no período de 2001 a 2004 e observa-se que a maior parte do tempo a Unidade permaneceu fora das condições ideais, tendo assim um ambiente propicio à corrosão. Em 2001 apenas 9% do tempo de operação permaneceu nas condições ajustadas e no período da parada de 2004/1 45% do tempo esteve nas condições ótimas, porém 55% do período houve excesso de H_2S na URE ocasionando corrosão por H_2S . Por esta Tabela pode-se observar como o ambiente de trabalho na URE não é ajustado as condições de operação.

Tabela 32: Diagnostico das condições de operação da URE no período de 2001 a 2004

| Período | 2001 | 2002 | 2003/1 | 2003/2 | 2004/1 | 2004/2 |
|-------------------------------------|-------------|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Condições Ideais(%) | 9 | 11 | 12 | 14 | 45 | 19 |
| Excesso de H_2S (%) | 65 | 16 | 16 | 59 | 55 | 29 |
| Excesso de SO_2 (%) | 26 | 74 | 72 | 27 | 0 | 52 |

Na Tabela 33 tem-se um resumo das paradas analisadas identificando as ocorrências indesejáveis, a corrosão prevista devido ao maior número de eventos observados (falta ou excesso de ar) e a corrosão efetivamente observada.

Tabela 33: Resumo das Paradas da URE

| Parada | Anomalias Verificadas | Ocorrências indesejáveis | Corrosão Prevista | Corrosão Observada |
|---------------|---|--|---|---|
| Novembro/2001 | * Excesso de ar * Falta de ar | * Excesso de SO ₂ * Excesso de H ₂ S * Excesso de O ₂ | * Corrosão por H ₂ S * Corrosão por CO ₂ | * Corrosão alveolar por H ₂ S * Corrosão alveolar por CO ₂ na presença de O ₂ |
| Dezembro/2002 | * Excesso de ar * Falta de ar * Redução da temperatura de entrada do permutador | * Excesso de SO ₂ * Excesso de H ₂ S * Excesso de O ₂ * Formação de condensado * Solidificação do enxofre | * Corrosão por ácido sulfúrico * Corrosão por CO ₂ * Corrosão por O ₂ | * Corrosão do ferro pelo O ₂ em presença de água (formação de óxido de ferro) * Corrosão por ácido sulfúrico (formação de sulfato de ferro) |
| Maio/2003 | * Excesso de ar * Falta de ar * Elevado percentual de hidrocarboneto com formação de CO ₂ e H ₂ O | * Excesso de SO ₂ * Excesso de H ₂ S * Excesso de O ₂ * Excesso de CO ₂ * Formação de condensado | * Corrosão alveolar por CO ₂ dissolvido em água * Corrosão por H ₂ S em água | * Corrosão alveolar * Corrosão por H ₂ S (formação de sulfeto de ferro) |
| Novembro/2003 | * Excesso de ar * Falta de ar * Redução da temperatura de entrada do permutador * Injeção de vapor na unidade | * Excesso de SO ₂ * Excesso de H ₂ S * Excesso de O ₂ * Excesso de CO ₂ * Formação de condensado * Solidificação do enxofre | * Corrosão alveolar por CO ₂ dissolvido em água * Corrosão por ácido sulfúrico | * Corrosão por ácido sulfúrico |
| Janeiro/2004 | * Excesso de ar * Falta de ar * Redução da temperatura de entrada do permutador * Injeção de vapor na unidade | * Excesso de SO ₂ * Excesso de H ₂ S * Formação de condensado * Solidificação do enxofre | * Corrosão alveolar por CO ₂ dissolvido em água * Corrosão por H ₂ S em água | * Corrosão por H ₂ S |
| Agosto/2004 | * Excesso de ar * Falta de ar * Elevado percentual de hidrocarboneto com formação de CO ₂ e H ₂ O * Redução da temperatura de entrada do permutador * Injeção de vapor na unidade | * Excesso de SO ₂ * Excesso de H ₂ S * Excesso de O ₂ * Excesso de CO ₂ * Formação de condensado * Solidificação do enxofre | * Corrosão por H ₂ S e SO ₂ em água * Corrosão alveolar por CO ₂ dissolvido em água * Corrosão por ácido sulfúrico | * Corrosão por H ₂ S |

7. CONCLUSÕES

O método de proteção à corrosão adotado pela URE da Refinaria Gabriel Passos REGAP/PETROBRAS é indireto, pois atualmente na URE não são utilizados inibidores, proteção catódica ou equipamentos revestidos. A prevenção à corrosão se dá pelo controle da relação AR/Gás nas reações do Processo Claus.

A admissão de ar na Unidade deve ser suficiente para queimar $\frac{1}{3}$ do H₂S presente na carga mais todo os hidrocarbonetos. A carga da URE não é constante e a admissão de ar deveria acompanhar as variações da composição da carga, o que não ocorre, pois a relação Ar/Gás é estabelecida através de análise da composição da carga realizada apenas uma vez ao dia.

É necessário determinar a razão de ar, mais de uma vez ao dia, para que a variação da porcentagem de H₂S e hidrocarbonetos seja acompanhada da variação de ar na unidade, reduzindo, assim, o tempo de ajuste de ar entre as análises.

Com um controle mais efetivo da admissão de ar na URE, não ocorreriam as reações indesejáveis. A injeção de vapor de média pressão seria desnecessária e, conseqüentemente, se evitaria a parada da unidade com a queima de gás ácido e liberação de SO_x para a atmosfera. Sem a injeção de vapor, os problemas de condensação seriam reduzidos, evitando-se a corrosão por ácido sulfúrico.

Uma alternativa é a instrumentação da admissão de ar na unidade com a análise do gás ácido feita em linha (análise por cromatografia gasosa realizada na própria tubulação da unidade) e com o sinal da quantidade dos componentes presentes na carga sendo enviado para um comando da válvula de admissão de ar na unidade, que seria ajustada conforme a carga processada. Desta forma, o controle de admissão de ar na URE seria muito mais efetivo e os problemas com a corrosão dos equipamentos em aço carbono minimizados.

8. REFERÊNCIAS

Alvim, J.A.C. *Corrosão na Armadura do Concreto: Influência dos Agentes Cloretos e da Carbonatação*, 2002.

Apostila de Processo de Refino PETROBRAS, 2002.

ASM International, *Handbook Corrosion*, 1987, Ninth Edition, Volume13.

Bersou, A.P., *Enxofre: Recursos Naturais: Processo de Obtenção*, 1967.

Bouhroum, A., *Proteção contra corrosão por revestimento em pó influencia de H₂S e enxofre*, Science and Technology, 1992, Chem 45 (2), p.79-83.

Carneiro, R.A.; Ratnapuli, R.C.; Lins, V.F.C., *The influence of chemical composition and microstructure of API linepipes steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking*, Materials Science and Engineering A357, 2003, p.104-110.

Chen, Y.Y.; Liou Y.M.; Shih, H.C., *Stress corrosion cracking of type 321 stainless steels in simulated petrochemical process environments containing hydrogen sulfide and chloride*, Materials Science e Engineering A 407, July 2005, p. 114-126.

Craig, B.D., Anderson, D.S., *Handbook of Corrosion Data*, 1995, 2nd Edition.

D'Alkaine, C.V.; Souza, J. A.; Capelato, M.D., *Corrosão de aços inoxidáveis em aço sulfúrico 15% a temperatura de 50°C*, Rio de Janeiro, 1982.

Domingos, C.E.S; Moura, E.B., *Avaliação da Carga da URE na REGAP U-114 com a entrada das Novas Unidades*, 2002.

Dutra, A.C.; Nunes, L.P., *Proteção Catódica Técnica de Combate a Corrosão*, Editora Interciência, 1999, 3^a edição.

Erdohelyi, A.; Fodor, K.; Szailer, T., *Effect of H₂S on the reaction of methane with carbon dioxide over supported Rh catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental 53, 2004, p. 153-160.

Filho, Joaquim Marques, *Estudo da Fase Térmica do Processo Claus utilizando fluidodinâmica computacional*, 2004.

Garcia, L.A.C.J.; Joia, C.J.B.M.; Cardoso, E.M.; Mattos, O.R., *Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results*, *Electrochimica Acta* (46), 2001, p. 3879-3886.

Gentil, Vicente, *Corrosão*, Rio de Janeiro, Editora Guanabara S. A., 2003, 4ª edição.

Jones, D.A, *A Laboratory Study on Metal Corrosion Ammonia Gas* Macmillan Publishing Company, New York, 1992.

Kalis, Bernhard; *Keeping costs down for clean fuels*, *Hydrocarbon Engineering*, Setember 2005, p. 55-62.

Lobo, A.C.O., *Condicionamento de Caldeiras*, Rio de Janeiro, 1982.

Mainier, F.B.; Sales, M., *Corrosão de Caldeiras por ácido sulfúrico e procedimentos para sua prevenção*, Rio de Janeiro, 1982.

Mainier, F.B.; Ramos, M.A., *Estudo de corrosão em caldeira de navio transporte*, Rio de Janeiro, 1982.

Manual de Operação da Unidade de Recuperação de Enxofre U-114, 1982, Volume I.

Mariano, J.B., *Impactos ambientais do Refino do Petróleo*, Rio de Janeiro, 2001.

Meira, E.T, *Uma Experiência com Revestimento Anti-Ácido*, 24º Seminário de Manutenção, Rio de Janeiro, 1985, p. 14-34 .

Nogueira, P.M., *Estudo da Utilização de Filmes de Carbono Tipo Diamante como Camada de Revestimento Interno em Dutos de Transporte de Petróleo*, Rio de Janeiro, 2002.

Piza, M.; Serra, F.; *Aspersão Térmica para Proteção Contra a Corrosão em Meios com H₂S*, VII Encontro Caldeiraria e Tubulações, 1998.

Ramos, M.A.; Mainier, F.B.; Pimenta, G.S, *Corrosão por H₂S e CO₂ em sistema de produção de petróleo*, Rio de Janeiro, 1982.

Roberge P.R., *Handbook of Corrosion Engineering*, 1999.

Rodda, J.R.; Ives, M.B., *Determination of Corrosion Rates in Hot Concentrated Sulfuric Acid*, *ProQuest Science Journals*, Abril 2003, número 4, volume 59, p.363.

Rosa, C.W., *Amônia, um contaminante ocupacional*, SOLUÇÃO ON-LINE, 1998, Edição 27.

Salles, M., *Corrosão por H₂S em FCC*, 1º Curso Funcional em FCC e Tratamento DEA, 1990

Silva, L E.M.C; Vidal, J.P.N., *Cálculo estimado da Conversão para acompanhamento de Unidade Claus*, Curso Básico Recuperação de Enxofre, jun 1991, p.75-82.

Texto técnico, *Corrosão do concreto e das armaduras*, junho de 2004

Vagapov,R.K.; Frolova,L.V.; Kuznetsov, Y.I, *Inhibition Effect of Schiff Bases on Steel Hydrogenation in H₂S-Containing Media*, *Protection of Metals*, 2002, vol 38, nº1.

Vigdorovich, V.I.; Sinyutina, S.E.; Chivilena, *Emulgin as an Inhibitor of Corrosion an Hydrogenation of Carbon Steel in Weakly Acidic H₂S-Containing Solutions*, *Protection of Metals*, 2000, vol 36, nº6, p.555-559.

ANEXO A

PORCENTAGENS MOLARES DOS COMPONENTES

| CLASSE/CORRENTE NOME | <1 /AGUA> | <1 / GA1> | <1 /GACS> | <1 / GAN> | |
|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------|
| SET TERMODINAMICO FASE | SET01 --AQU SUB-- | SET01 ---MISTA--- | SET01 --VAP SUP-- | SET01 --VAP SAT-- | |
| 1 HIDROGÊNIO | 0.0000 | 4.9789 | 5.1546 | 4.9837 | |
| 2 METANO | 0.0000 | 0.8962 | 0.9278 | 0.8971 | |
| 3 DIÓXIDO DE CARBONO | 0.0000 | 24.9942 | 25.8763 | 25.0183 | |
| 4 SULFETO DE HIDROG. | 0.0000 | 64.6263 | 66.9072 | 64.6888 | |
| 5 ETENO | 0.0000 | 0.0996 | 0.1031 | 0.0997 | |
| 6 ETANO | 0.0000 | 0.2987 | 0.3093 | 0.2990 | |
| 7 PROPENO | 0.0000 | 0.0996 | 0.1031 | 0.0997 | |
| 8 PROPANO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| 9 ISOBUTANO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| 10 ÁGUA | 100.0000 | 3.4090 | 0.0000 | 3.3156 | |
| 11 MONÓXIDO DE CARBONO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| 12 NITROGÊNIO | 0.0000 | 0.5975 | 0.6186 | 0.5980 | |
| 13 OXIGÊNIO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| 14 AR | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| VAZAO TOTAL | KGMOL/H | 3.5293 | 103.5293 | 100.0000 | 103.4293 |
| TEMPERATURA | C | 33.0000 | 18.3489 | 33.0000 | 33.0000 |
| PRESSAO | KGF/CM2 | 1.5400 | 1.5400 | 1.5400 | 1.5400 |
| ENTALPIA | MMKCAL/H | -0.0283 | 0.2092 | 0.2375 | 0.2457 |
| EXERGIA | MMKCAL/H | -0.0464 | -1.2950 | -1.2473 | -1.2934 |
| PESO MOLECULAR | | 18.0153 | 34.2111 | 34.7827 | 34.2267 |
| FR. MOLAR VAPOR. | | 0.0000 | 0.9794 | 1.0000 | 1.0000 |
| FR. MOLAR AGUA | | 1.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| GRAU API | | 10.0000 | 51.0340 | 51.7841 | 51.0549 |
| KUOP | | 8.7576 | 9.1132 | 9.1197 | 9.1134 |

RESUMO DAS PROPRIEDADES DAS CORRENTES

| CLASSE/CORRENTE NOME | <1 /AGUA> | <1 / GAL> | <1 /GACS> | <1 / GAN> |
|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| SET TERMODINAMICO FASE | SET01 --AQU SUB-- | SET01 ---MISTA--- | SET01 --VAP SUP-- | SET01 --VAP SAT-- |
| ----CORRENTE TOTAL---- | | | | |
| VAZAO MOLAR KGMOL/H | 3.5293 | 103.5293 | 100.0000 | 103.4293 |
| VAZAO MASSICA KG/H | 63.5820 | 3541.8506 | 3478.2686 | 3540.0490 |
| VAZAO VOL T, P M3/H | 0.0639 | 1611.3058 | 1671.5914 | 1728.3955 |
| V VOL STD 60F M3/H | 0.0636 | 4.5733 | 4.5097 | 4.5715 |
| TEMPERATURA C | 33.0000 | 18.3489 | 33.0000 | 33.0000 |
| PRESSAO KGF/CM2 | 1.5400 | 1.5400 | 1.5400 | 1.5400 |
| PESO MOLECULAR | 18.0153 | 34.2111 | 34.7827 | 34.2267 |
| FR. MOLAR VAPOR. | 0.0000 | 0.9794 | 1.0000 | 1.0000 |
| FR. MOLAR AGUA | 1.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| ENTALPIA MMKCAL/H | -0.0283 | 0.2092 | 0.2375 | 0.2457 |
| GRAU API | 10.0000 | 51.0340 | 51.7841 | 51.0549 |
| KUOP | 8.7576 | 9.1132 | 9.1197 | 9.1134 |
| TR (PSEUDO-CRITICA) | 0.4731 | 0.8584 | 0.9207 | 0.9020 |
| TEMP PSCRITIC C | 373.9800 | 66.4452 | 59.3798 | 66.2493 |
| PR (PSEUDO-CRITICA) | 0.0068 | 0.0178 | 0.0184 | 0.0178 |
| PRES PSCRITIC KGF/CM2 | 224.8979 | 86.4302 | 83.5479 | 86.3497 |
| PRESSAO BOLHA KGF/CM2 | 0.0513 | 168.7350 | 125.1688 | 151.9346 |
| ---- FASE VAPOR ---- | | | | |
| VAZAO MOLAR KGMOL/H | 0.0000 | 101.3946 | 100.0000 | 103.4293 |
| VAZAO MASSICA KG/H | 0.0000 | 3502.9432 | 3478.2686 | 3540.0490 |
| VAZAO VOL T, P M3/H | 0.0000 | 1611.2665 | 1671.5914 | 1728.3955 |
| V VOL STD VAP M3/H | 0.0000 | 2272.6406 | 2241.3828 | 2318.2472 |
| PESO MOLECULAR | 0.0000 | 34.5476 | 34.7827 | 34.2267 |
| MASSA ESP T, P KG/M3 | 0.0000 | 2.1740 | 2.0808 | 2.0482 |
| FATOR COMPRES | 0.0000 | 0.9902 | 0.9918 | 0.9915 |
| CALOR ESPECIF KC/KGMLC | 0.0000 | 8.4009 | 8.4512 | 8.4467 |
| CALOR ESPECIF KCAL/KGC | 0.0000 | 0.2432 | 0.2430 | 0.2468 |
| VISCOSIDADE CP | 0.0000 | 0.0122 | 0.0129 | 0.0128 |
| COND. TERMICA KCAL/MHC | 0.0000 | 0.0157 | 0.0168 | 0.0168 |
| CP/CV REAL | 0.0000 | 1.3275 | 1.3221 | 1.3230 |
| CP/CV IDEAL | 0.0000 | 1.3160 | 1.3124 | 1.3129 |
| % MASSICA DE AGUA | 0.0000 | 0.7306 | 0.0000 | 1.7452 |

PORCENTAGENS MOLARES DOS COMPONENTES

| CLASSE/CORRENTE | <1 /AGUA> | <1 / GAL> | <1 /GACS> | <1 / GAN> | |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------|
| NOME | | | | | |
| SET TERMODINAMICO | SET01 | SET01 | SET01 | SET01 | |
| FASE | --AQU SUB-- | ---MISTA--- | --VAP SUP-- | --VAP SAT-- | |
| 1 HIDROGÊNIO | 0.0000 | 0.5522 | 0.5718 | 0.5527 | |
| 2 METANO | 0.0000 | 0.0994 | 0.1029 | 0.0995 | |
| 3 DIÓXIDO DE CARBONO | 0.0000 | 2.7720 | 2.8702 | 2.7747 | |
| 4 SULFETO DE HIDROG. | 0.0000 | 93.0341 | 96.3293 | 93.1241 | |
| 5 ETENO | 0.0000 | 0.0110 | 0.0114 | 0.0111 | |
| 6 ETANO | 0.0000 | 0.0331 | 0.0343 | 0.0332 | |
| 7 PROPENO | 0.0000 | 0.0110 | 0.0114 | 0.0111 | |
| 8 PROPANO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| 9 ISOBUTANO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| 10 ÁGUA | 100.0000 | 3.4207 | 0.0000 | 3.3274 | |
| 11 MONÓXIDO DE CARBONO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| 12 NITROGÊNIO | 0.0000 | 0.0663 | 0.0686 | 0.0663 | |
| 13 OXIGÊNIO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| 14 AR | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| VAZAO TOTAL | KGMOL/H | 3.5419 | 103.5419 | 100.0000 | 103.4419 |
| TEMPERATURA | C | 33.0000 | 18.3042 | 33.0000 | 33.0000 |
| PRESSAO | KGF/CM2 | 1.5400 | 1.5400 | 1.5400 | 1.5400 |
| ENTALPIA | MMKCAL/H | -0.0284 | 0.2134 | 0.2418 | 0.2500 |
| EXERGIA | MMKCAL/H | -0.0465 | -1.2611 | -1.2133 | -1.2596 |
| PESO MOLECULAR | | 18.0153 | 33.6074 | 34.1596 | 33.6224 |
| FR. MOLAR VAPOR. | | 0.0000 | 0.9791 | 1.0000 | 1.0000 |
| FR. MOLAR AGUA | | 1.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| GRAU API | | 10.0000 | 45.5911 | 46.2559 | 45.6095 |
| KUOP | | 8.7576 | 9.0855 | 9.0917 | 9.0857 |

VAZOES MOLARES DAS CORRENTES - KGMOL/H

| CLASSE/CORRENTE NOME | <1 /AGUA> | <1 / GA1> | <1 /GACS> | <1 / GAN> |
|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| SET TERMODINAMICO FASE | SET01 --AQU SUB-- | SET01 ---MISTA--- | SET01 --VAP SUP-- | SET01 --VAP SAT-- |
| 1 HIDROGÊNIO | 0.0000 | 9.0090 | 9.0090 | 9.0090 |
| 2 METANO | 0.0000 | 1.6216 | 1.6216 | 1.6216 |
| 3 DIÓXIDO DE CARBONO | 0.0000 | 45.2252 | 45.2252 | 45.2252 |
| 4 SULFETO DE HIDROG. | 0.0000 | 42.1622 | 42.1622 | 42.1622 |
| 5 ETENO | 0.0000 | 0.1802 | 0.1802 | 0.1802 |
| 6 ETANO | 0.0000 | 0.5405 | 0.5405 | 0.5405 |
| 7 PROPENO | 0.0000 | 0.1802 | 0.1802 | 0.1802 |
| 8 PROPANO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 9 ISOBUTANO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 10 ÁGUA | 3.5578 | 3.5578 | 0.0000 | 3.4578 |
| 11 MONÓXIDO DE CARBONO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 12 NITROGÊNIO | 0.0000 | 1.0811 | 1.0811 | 1.0811 |
| 13 OXIGÊNIO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 14 AR | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| VAZAO TOTAL KGMOL/H | 3.5578 | 103.5578 | 100.0000 | 103.4578 |
| TEMPERATURA C | 33.0000 | 18.4132 | 33.0000 | 33.0000 |
| PRESSAO KGF/CM2 | 1.5400 | 1.5400 | 1.5400 | 1.5400 |
| ENTALPIA MMKCAL/H | -0.0285 | 0.2054 | 0.2339 | 0.2422 |
| EXERGIA MMKCAL/H | -0.0467 | -1.3029 | -1.2548 | -1.3013 |
| PESO MOLECULAR | 18.0153 | 34.7127 | 35.3067 | 34.7288 |
| FR. MOLAR VAPOR. | 0.0000 | 0.9793 | 1.0000 | 1.0000 |
| FR. MOLAR AGUA | 1.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| GRAU API | 10.0000 | 55.4572 | 56.2824 | 55.4800 |
| KUOP | 8.7576 | 9.1356 | 9.1425 | 9.1358 |

RESUMO DAS PROPRIEDADES DAS CORRENTES

CLASSE/CORRENTE <1 /AGUA> <1 / GA1> <1 /GACS> <1 / GAN>
 NOME

SET TERMODINAMICO SET01 SET01 SET01 SET01
 FASE --AQU SUB-- ---MISTA--- --VAP SUP-- --VAP SAT--

----CORRENTE TOTAL----

| | | | | | |
|-----------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| VAZAO MOLAR | KGMOL/H | 3.5578 | 103.5578 | 100.0000 | 103.4578 |
| VAZAO MASSICA | KG/H | 64.0941 | 3594.7656 | 3530.6715 | 3592.9641 |
| VAZAO VOL T,P | M3/H | 0.0645 | 1615.0741 | 1674.4326 | 1731.7972 |
| V VOL STD 60F | M3/H | 0.0642 | 4.7542 | 4.6900 | 4.7524 |
| TEMPERATURA | C | 33.0000 | 18.4132 | 33.0000 | 33.0000 |
| PRESSAO | KGF/CM2 | 1.5400 | 1.5400 | 1.5400 | 1.5400 |
| PESO MOLECULAR | | 18.0153 | 34.7127 | 35.3067 | 34.7288 |
| FR. MOLAR VAPOR. | | 0.0000 | 0.9793 | 1.0000 | 1.0000 |
| FR. MOLAR AGUA | | 1.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| ENTALPIA | MMKCAL/H | -0.0285 | 0.2054 | 0.2339 | 0.2422 |
| GRAU API | | 10.0000 | 55.4572 | 56.2824 | 55.4800 |
| KUOP | | 8.7576 | 9.1356 | 9.1425 | 9.1358 |
| TR (PSEUDO-CRITICA) | | 0.4731 | 0.9397 | 1.0118 | 0.9874 |
| TEMP PSCRITIC C | | 373.9800 | 37.1274 | 29.4250 | 36.9155 |
| PR (PSEUDO-CRITICA) | | 0.0068 | 0.0191 | 0.0198 | 0.0191 |
| PRES PSCRITIC | KGF/CM2 | 224.8979 | 80.6935 | 77.7132 | 80.6109 |
| PRESSAO BOLHA | KGF/CM2 | 0.0513 | 212.9006 | 140.5312 | |

---- FASE VAPOR ----

| | | | | | |
|-------------------|----------|--------|-----------|-----------|-----------|
| VAZAO MOLAR | KGMOL/H | 0.0000 | 101.4102 | 100.0000 | 103.4578 |
| VAZAO MASSICA | KG/H | 0.0000 | 3555.7104 | 3530.6715 | 3592.9641 |
| VAZAO VOL T,P | M3/H | 0.0000 | 1615.0347 | 1674.4326 | 1731.7972 |
| V VOL STD VAP | M3/H | 0.0000 | 2272.9917 | 2241.3828 | 2318.8845 |
| PESO MOLECULAR | | 0.0000 | 35.0626 | 35.3067 | 34.7288 |
| MASSA ESP T,P | KG/M3 | 0.0000 | 2.2016 | 2.1086 | 2.0747 |
| FATOR COMPRES | | 0.0000 | 0.9922 | 0.9935 | 0.9932 |
| CALOR ESPECIF | KC/KGMLC | 0.0000 | 8.4734 | 8.5521 | 8.5431 |
| CALOR ESPECIF | KCAL/KGC | 0.0000 | 0.2417 | 0.2422 | 0.2460 |
| VISCOSIDADE | CP | 0.0000 | 0.0131 | 0.0138 | 0.0137 |
| COND. TERMICA | KCAL/MHC | 0.0000 | 0.0191 | 0.0203 | 0.0202 |
| CP/CV REAL | | 0.0000 | 1.3207 | 1.3146 | 1.3156 |
| CP/CV IDEAL | | 0.0000 | 1.3113 | 1.3066 | 1.3073 |
| % MASSICA DE AGUA | | 0.0000 | 0.7245 | 0.0000 | 1.7337 |

ANEXO B

\$ Generated by PRO/II Keyword Generation System <version 7.0>

\$ Generated on: Tue Sep 20 11:40:02 2005

TITLE PROJECT=REGAP, USER=Eliana

DIMENSION METRIC, FLENGTH=IN, PBASIS=1.033

SEQUENCE DEFINED=F1

CALCULATION RVPBASIS=APIN, TVP=37.778, RECYCLE=ALL

COMPONENT DATA

LIBID

H2O

METHANE

ETHANE

ETHYLENE

PROPANE

PROPENE

BUTANE

H2

CO2

H2S

O2

N2

CO

BANK=PROCESS,SIMSCI

THERMODYNAMIC DATA

METHOD SYSTEM=SRK, TRANSPORT=PURE, SET=SRK01, DEFAULT

METHOD SYSTEM=SRKK, SET=SRKK01

STREAM DATA

PROPERTY STREAM=S1,

TEMPERATURE=33,

PRESSURE=1.24,

PHASE=M,

RATE(WT)=100

COMPOSITION(M)=

H2O

METHANE 0.9

ETHANE 0.3

ETHYLENE 0.1

PROPANE 0.0

PROPENE 0.1

IBUTANE 0.0

H2 5.0

CO2 25.1

H2S 64.9

O2 0.6

N2

CO

NORMALIZE

PROPERTY STREAM=S2,

TEMPERATURE=33,

PRESSURE=1.24,

PHASE=M,

RATE(M)=10000,

COMPOSITION(M)=1,1

UNIT OPERATIONS

FLASH UID=F1

FEED S2,S1

PRODUCT V=S3, L=S4, W=S5

ISO TEMPERATURE=33,

PRESSURE=1.24

END

SIMULATION SCIENCES INC. R PAGE P-1
 PROJECT REGAP PRO/II VERSION 7.0 ELEC V6.6
 PROBLEM OUTPUT Eliana
 COMPONENT DATA 09/20/05

=====

| COMPONENT | COMP. TYPE | PHASE | MOL. WEIGHT | DENSITY |
|------------|------------|---------|-------------|----------|
| | | KG/M3 | | |
| 1 H2O | LIBRARY | VAP/LIQ | 18.015 | 998.566 |
| 2 METHANE | LIBRARY | VAP/LIQ | 16.043 | 299.704 |
| 3 ETHANE | LIBRARY | VAP/LIQ | 30.070 | 356.049 |
| 4 ETHYLENE | LIBRARY | VAP/LIQ | 28.054 | 369.635 |
| 5 PROPANE | LIBRARY | VAP/LIQ | 44.097 | 507.199 |
| 6 PROPENE | LIBRARY | VAP/LIQ | 42.081 | 521.485 |
| 7 IBUTANE | LIBRARY | VAP/LIQ | 58.124 | 562.545 |
| 8 H2 | LIBRARY | VAP/LIQ | 2.016 | 69.931 |
| 9 CO2 | LIBRARY | VAP/LIQ | 44.010 | 826.185 |
| 10 H2S | LIBRARY | VAP/LIQ | 34.079 | 789.281 |
| 11 O2 | LIBRARY | VAP/LIQ | 31.999 | 1126.378 |
| 12 N2 | LIBRARY | VAP/LIQ | 28.013 | 807.313 |
| 13 CO | LIBRARY | VAP/LIQ | 28.011 | 800.000 |

| COMPONENT | NBP | CRIT. TEMP. | CRIT. PRES. | CRIT. VOLM. |
|------------|----------|-------------|-------------|-------------|
| | | KG/CM2 | M3/KG-MOL | |
| 1 H2O | 100.000 | 374.200 | 225.553 | 0.0554 |
| 2 METHANE | -161.490 | -82.600 | 46.908 | 0.0990 |
| 3 ETHANE | -88.6300 | 32.300 | 49.802 | 0.1480 |
| 4 ETHYLENE | -103.710 | 9.200 | 51.351 | 0.1290 |
| 5 PROPANE | -42.0700 | 96.670 | 43.334 | 0.2030 |
| 6 PROPENE | -47.7000 | 91.800 | 47.115 | 0.1810 |
| 7 IBUTANE | -11.7300 | 134.980 | 37.196 | 0.2630 |
| 8 H2 | -252.800 | -239.900 | 13.225 | 0.0650 |
| 9 CO2 | -78.4800 | 31.040 | 75.271 | 0.0940 |
| 10 H2S | -60.3400 | 100.400 | 91.854 | 0.0977 |
| 11 O2 | -182.980 | -118.400 | 51.765 | 0.0764 |
| 12 N2 | -195.800 | -146.900 | 34.613 | 0.0901 |
| 13 CO | -191.500 | -140.200 | 35.646 | 0.0931 |

PROJECT REGAP PRO/II VERSION 7.0 ELEC V6.6

PROBLEM OUTPUT Eliana

COMPONENT DATA 09/20/05

```
=====
=====
```

| COMPONENT | ACEN. FACT. | HEAT FORM. KCAL/KG-MOL | G FORM. KCAL/KG-MOL |
|------------|-------------|---------------------------|------------------------|
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| 1 H2O | 0.34800 | -57799.99 | -54646.99 |
| 2 METHANE | 0.01040 | -17814.56 | -12070.08 |
| 3 ETHANE | 0.09860 | -20066.78 | -7672.47 |
| 4 ETHYLENE | 0.08680 | 12516.69 | 16316.66 |
| 5 PROPANE | 0.15290 | -24805.58 | -5633.13 |
| 6 PROPENE | 0.14350 | 4707.65 | 14844.27 |
| 7 IBUTANE | 0.17720 | -32150.09 | -5067.47 |
| 8 H2 | -0.22000 | 0.00 | 0.00 |
| 9 CO2 | 0.23100 | -93984.43 | -94203.21 |
| 10 H2S | 0.10000 | -4916.48 | -7995.06 |
| 11 O2 | 0.01900 | 0.00 | 0.00 |
| 12 N2 | 0.04500 | 0.00 | 0.00 |
| 13 CO | 0.09300 | -26399.16 | -32785.90 |

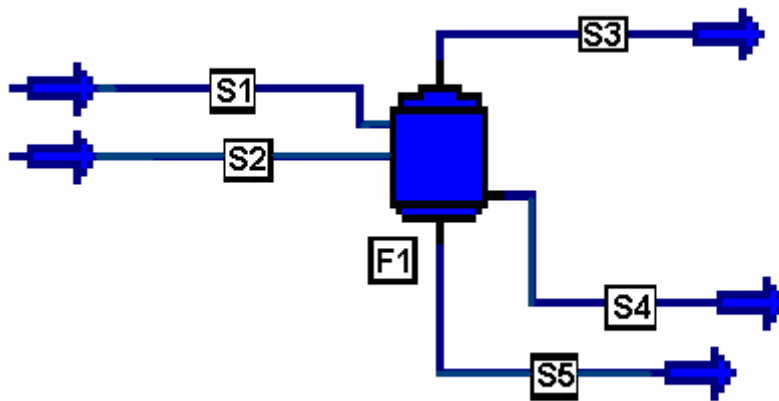
=====

=====

CALCULATION SEQUENCE

SEQ UNIT ID UNIT TYPE

1 F1 FLASH





| | |
|------------------------|-------------|
| FLASH ID | F1 |
| NAME | |
| FEEDS | S2 |
| | S1 |
| PRODUCTS VAPOR | S3 |
| LIQUID | S4 |
| WATER | S5 |
| TEMPERATURE, C | 33.000 |
| PRESSURE, KG/CM2 | 1.240 |
| PRESSURE DROP, KG/CM2 | 0.000 |
| MOLE FRAC VAPOR | 6.06114E-04 |
| MOLE FRAC TOTAL LIQUID | 0.99939 |
| MOLE FRAC H/C LIQUID | 0.00000 |
| MOLE FRAC FREE WATER | 0.99939 |
| DUTY, M*KCAL/HR | 7.42156 |
| FLASH TYPE | ISOTHERMAL |


| STREAM ID | S1 | S2 | S3 |
|------------|-----------|----------|-----------|
| NAME | | | |
| PHASE | DRY VAPOR | WATER | WET VAPOR |
| 1 H2O | 0.0000 | 100.0000 | 3.3431 |
| 2 METHANE | 0.9000 | 0.0000 | 0.8983 |
| 3 ETHANE | 0.3000 | 0.0000 | 0.2993 |
| 4 ETHYLENE | 0.1000 | 0.0000 | 0.0996 |
| 5 PROPANE | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 6 PROPENE | 0.1000 | 0.0000 | 0.0997 |
| 7 IBUTANE | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 8 H2 | 5.0000 | 0.0000 | 4.9546 |
| 9 CO2 | 25.1000 | 0.0000 | 25.0183 |
| 10 H2S | 64.9000 | 0.0000 | 64.6888 |
| 11 O2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 12 N2 | 0.6000 | 0.0000 | 0.5983 |
| 13 CO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |


| | | | |
|------------------------|---------|------------|---------|
| TOTAL RATE, KG-MOL/HR | 2.8745 | 10000.0082 | 6.0629 |
| TEMPERATURE, C | 3.0000 | 33.0000 | 33.0000 |
| PRESSURE, KG/CM2 | 1.2400 | 1.2400 | 1.2400 |
| ENTHALPY, M*KCAL/HR | 0.0124 | 8.8198 | 0.0389 |
| MOLECULAR WEIGHT | 34.7890 | 18.0150 | 25.9677 |
| MOLE FRAC VAPOR | 1.0000 | 0.0000 | 1.0000 |
| MOLE FRAC TOTAL LIQUID | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 |
| MOLE FRAC H/C LIQUID | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| MOLE FRAC FREE WATER | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 |

ANEXO C


| | | | | | | |
|----|---|-----------------------|---|------------------|---------------|----------------------------|
| 1 | UN - REGAP.....OT/COT..... Otimização de Processos Nelmo Furtado Fernandes Eng. Processamento Pleno | | Case Name: D:\PROGRAMAS\HYPROTECH\HYSYS 3.0.1\USER\NELMO\GLP+AR Unit Set: Nelmo Date/Time: Wed Aug 24 09:26:58 2005 | | | |
| 6 | Material Stream: 1Vapor media | | | | | Fluid Package: Basis-1 |
| 7 | | | | | | Property Package: Sour SRK |
| 10 | CONDITIONS | | | | | |
| 11 | | Overall | Aqueous Phase | | | |
| 12 | Vapour / Phase Fraction | 0.0000 | 1.0000 | | | |
| 13 | Temperature: (C) | 160.0 * | 160.0 | | | |
| 14 | Pressure: (kg/cm2) | 17.50 * | 17.50 | | | |
| 15 | Molar Flow (m3/h (gas)) | 597.2 | 597.2 | | | |
| 16 | Mass Flow (kg/h) | 455.0 * | 455.0 | | | |
| 17 | Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h) | 0.4559 | 0.4559 | | | |
| 18 | Molar Enthalpy (kcal/kgmole) | -6.562e+004 | -6.562e+004 | | | |
| 19 | Molar Entropy (kJ/kgmole-C) | 83.54 | 83.54 | | | |
| 20 | Heat Flow (kcal/h) | -1.657e+006 | -1.657e+006 | | | |
| 21 | Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h) | 0.4484 * | | | | |
| 23 | PROPERTIES | | | | | |
| 24 | | Overall | Aqueous Phase | | | |
| 25 | Molecular Weight | 18.02 | 18.02 | | | |
| 26 | Molar Density (kgmole/m3) | 49.68 | 49.68 | | | |
| 27 | Mass Density (kg/m3) | 895.0 | 895.0 | | | |
| 28 | Act. Volume Flow (m3/h) | 0.5084 | 0.5084 | | | |
| 29 | Mass Enthalpy (kcal/kg) | -3643 | -3643 | | | |
| 30 | Mass Entropy (kcal/g-C) | 1.108e-003 | 1.108e-003 | | | |
| 31 | Heat Capacity (kcal/kgmol-C) | 20.19 | 20.19 | | | |
| 32 | Mass Heat Capacity (kcal/kg-C) | 1.120 | 1.120 | | | |
| 33 | Lower Heating Value (kcal/kgmole) | 0.0000 | 0.0000 | | | |
| 34 | Mass Lower Heating Value (kcal/kg) | --- | --- | | | |
| 35 | Phase Fraction [Vol. Basis] | --- | 1.000 | | | |
| 36 | Phase Fraction [Mass Basis] | 0.0000 | 1.000 | | | |
| 37 | Partial Pressure of CO2 (kg/cm2) | 0.0000 | --- | | | |
| 38 | Cost Based on Flow (Cost/s) | 0.0000 | 0.0000 | | | |
| 39 | Act. Gas Flow (ACT_m3/h) | --- | --- | | | |
| 40 | Avg. Liq. Density (kgmole/m3) | 55.40 | 55.40 | | | |
| 41 | Specific Heat (kcal/kgmol-C) | 20.19 | 20.19 | | | |
| 42 | Std. Gas Flow (STD_m3/h) | 597.2 | 597.2 | | | |
| 43 | Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3) | 998.0 | 998.0 | | | |
| 44 | Act. Liq. Flow (m3/s) | 1.412e-004 | 1.412e-004 | | | |
| 45 | Z Factor | 9.592e-003 | 9.592e-003 | | | |
| 46 | Watson K | --- | --- | | | |
| 47 | User Property | --- | --- | | | |
| 48 | Cp/(Cp - R) | 1.109 | 1.109 | | | |
| 49 | Cp/Cv | 1.187 | 1.187 | | | |
| 50 | Heat of Vap. (kcal/kgmole) | 8355 | 8355 | | | |
| 51 | Kinematic Viscosity (cSt) | 0.1889 | 0.1889 | | | |
| 52 | Liq. Mass Density (Std. Cond) (kg/m3) | 1015 | 1015 | | | |
| 53 | Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h) | 0.4484 | 0.4484 | | | |
| 54 | Liquid Fraction | 1.000 | 1.000 | | | |
| 55 | Molar Volume (m3/kgmole) | 2.013e-002 | 2.013e-002 | | | |
| 56 | Mass Heat of Vap. (kcal/kg) | 463.8 | 463.8 | | | |
| 57 | Phase Fraction [Molar Basis] | 0.0000 | 1.0000 | | | |
| 58 | Surface Tension (dyne/cm) | 46.58 | 46.58 | | | |
| 59 | Thermal Conductivity (Kcal/m-hr-C) | 0.5888 | 0.5888 | | | |
| 60 | Viscosity (cP) | 0.1691 | 0.1691 | | | |
| 62 | COMPOSITION | | | | | |
| 63 | | | | | | |
| 64 | Overall Phase | | | | | Vapour Fraction 0.0000 |
| 65 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) |
| 66 | | | | | | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 67 | Methane | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * |
| 68 | Ethane | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * |
| 69 | Hyprotech Ltd. HYSYS v3.0.1 (Build 4602) | | | | | Page 1 of 12 |


| | | | | | | |
|----|---|--|--|--|--|--|
| 1 |  UN - REGAP OT/COT Otimização de Processos Nelmo Furtado Fernandes Eng. Processamento Pleno | | Case Name: D:\PROGRAMAS\HYPROTECH\HYSYS 3.0.1\USER\NELMO\GLP+AR... Unit Set: NelmoFF Date/Time: Wed Aug 24 09:28:58 2005 | | | |
| 2 | | | Fluid Package: Basis-1 | | | |
| 3 | | | Property Package: Sour SRK | | | |
| 4 | | | | | | |
| 5 | | | | | | |
| 6 | | | | | | |
| 7 | | | | | | |
| 8 | | | | | | |
| 9 | | | | | | |
| 10 | | | | | | |
| 11 | | | | | | |
| 12 | | | | | | |
| 13 | | | | | | |
| 14 | | | | | | |
| 15 | | | | | | |
| 16 | | | | | | |
| 17 | | | | | | |
| 18 | | | | | | |
| 19 | | | | | | |
| 20 | | | | | | |
| 21 | | | | | | |
| 22 | | | | | | |
| 23 | | | | | | |
| 24 | | | | | | |
| 25 | | | | | | |
| 26 | | | | | | |
| 27 | | | | | | |
| 28 | | | | | | |
| 29 | | | | | | |
| 30 | | | | | | |
| 31 | | | | | | |
| 32 | | | | | | |
| 33 | | | | | | |
| 34 | | | | | | |
| 35 | | | | | | |
| 36 | | | | | | |
| 37 | | | | | | |
| 38 | | | | | | |
| 39 | | | | | | |
| 40 | | | | | | |
| 41 | | | | | | |
| 42 | | | | | | |
| 43 | | | | | | |
| 44 | | | | | | |
| 45 | | | | | | |
| 46 | | | | | | |
| 47 | | | | | | |
| 48 | | | | | | |
| 49 | | | | | | |
| 50 | | | | | | |
| 51 | | | | | | |
| 52 | | | | | | |
| 53 | | | | | | |
| 54 | | | | | | |
| 55 | | | | | | |
| 56 | | | | | | |
| 57 | | | | | | |
| 58 | | | | | | |
| 59 | | | | | | |
| 60 | | | | | | |
| 61 | | | | | | |
| 62 | | | | | | |
| 63 | | | | | | |
| 64 | | | | | | |
| 65 | | | | | | |
| 66 | | | | | | |
| 67 | | | | | | |
| 68 | | | | | | |
| 69 | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|----|--|-----------------------|--|---|---------------------------|---------------------------|------------------------|--|
| 1 |  PETROBRAS REGAP-Refinaria Gabriel Passos | |UN - REGAP.....OT/COT..... Otimização de Processos Nelmo Furtado Fernandes Eng. Processamento Pleno | Case Name: D:\PROGRAMAS\HYPROTECH\HYSYS 3.0.1\USER\NELMO\GLP+AR | | | | |
| 2 | | | | Unit Set: Nelmo | | | | |
| 3 | | | | Date/Time: Wed Aug 24 09:26:58 2005 | | | | |
| 4 | | | | Fluid Package: Basis-1 | | | | |
| 5 | | | | Property Package: Sour SRK | | | | |
| 6 | Material Stream: 2Gas Acido (continued) | | | | | | | |
| 7 | CONDITIONS | | | | | | | |
| 8 | | Overall | Vapour Phase | Aqueous Phase | | | | |
| 9 | Pressure: | (kg/cm2) | 0.2000 | 0.2000 | 0.2000 | | | |
| 10 | Molar Flow | (m3/h (gas)) | 2597 | 2596 | 1.573 | | | |
| 11 | Mass Flow | (kg/h) | 3355 | 3354 | 1.198 | | | |
| 12 | Std Ideal Liq Vol Flow | (m3/h) | 4.220 | 4.219 | 1.201e-003 | | | |
| 13 | Molar Enthalpy | (kcal/kgmole) | -3.532e+004 | -3.530e+004 | -6.809e+004 | | | |
| 14 | Molar Entropy | (kJ/kgmole-C) | 203.2 | 203.3 | 55.36 | | | |
| 15 | Heat Flow | (kcal/h) | -3.880e+006 | -3.875e+006 | -4529 | | | |
| 16 | Liq Vol Flow @Std Cond | (m3/h) | 4.001 * | 4.000 | 1.181e-003 | | | |
| 17 | PROPERTIES | | | | | | | |
| 18 | | Overall | Vapour Phase | Aqueous Phase | | | | |
| 19 | Molecular Weight | 30.54 | 30.55 | 18.02 | | | | |
| 20 | Molar Density | (kgmole/m3) | 7.728e-003 | 7.724e-003 | 55.58 | | | |
| 21 | Mass Density | (kg/m3) | 0.2361 | 0.2360 | 1001 | | | |
| 22 | Act. Volume Flow | (m3/h) | 1.421e+004 | 1.421e+004 | 1.197e-003 | | | |
| 23 | Mass Enthalpy | (kcal/kg) | -1156 | -1155 | -3779 | | | |
| 24 | Mass Entropy | (kcal/g-C) | 1.590e-003 | 1.591e-003 | 7.344e-004 | | | |
| 25 | Heat Capacity | (kcal/kgmol-C) | 8.340 | 8.333 | 19.10 | | | |
| 26 | Mass Heat Capacity | (kcal/kg-C) | 0.2730 | 0.2728 | 1.060 | | | |
| 27 | Lower Heating Value | (kcal/kgmole) | 6.692e+004 | 6.696e+004 | 16.95 | | | |
| 28 | Mass Lower Heating Value | (kcal/kg) | 2191 | 2192 | 0.9407 | | | |
| 29 | Phase Fraction [Vol. Basis] | 0.9997 | 0.9997 | 2.845e-004 | | | | |
| 30 | Phase Fraction [Mass Basis] | 0.9996 | 0.9996 | 3.572e-004 | | | | |
| 31 | Partial Pressure of CO2 | (kg/cm2) | 3.888e-002 | --- | --- | | | |
| 32 | Cost Based on Flow | (Cost/s) | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | | | |
| 33 | Act. Gas Flow | (ACT_m3/h) | --- | 1.421e+004 | --- | | | |
| 34 | Avg. Liq. Density | (kgmole/m3) | 26.03 | 26.02 | 55.38 | | | |
| 35 | Specific Heat | (kcal/kgmol-C) | 8.340 | 8.333 | 19.10 | | | |
| 36 | Std. Gas Flow | (STD_m3/h) | 2597 | 2596 | 1.573 | | | |
| 37 | Std. Ideal Liq. Mass Density | (kg/m3) | 794.9 | 794.9 | 997.9 | | | |
| 38 | Act. Liq. Flow | (m3/s) | 3.324e-007 | --- | 3.324e-007 | | | |
| 39 | Z Factor | --- | 0.9986 | 1.388e-004 | | | | |
| 40 | Watson K | 9.181 | 9.181 | 9.102 | | | | |
| 41 | User Property | --- | --- | --- | | | | |
| 42 | Cp/(Cp - R) | 1.313 | 1.313 | 1.116 | | | | |
| 43 | Cp/Cv | 1.315 | 1.315 | 1.147 | | | | |
| 44 | Heat of Vap. | (kcal/kgmole) | --- | --- | --- | | | |
| 45 | Kinematic Viscosity | (cSt) | --- | 47.62 | 0.7520 | | | |
| 46 | Liq. Mass Density (Std. Cond) | (kg/m3) | 838.5 | 838.3 | 1015 | | | |
| 47 | Liq. Vol. Flow (Std. Cond) | (m3/h) | 4.001 | 4.001 | 1.181e-003 | | | |
| 48 | Liquid Fraction | 6.055e-004 | 0.0000 | 1.000 | | | | |
| 49 | Molar Volume | (m3/kgmole) | 129.4 | 129.5 | 1.799e-002 | | | |
| 50 | Mass Heat of Vap. | (kcal/kg) | --- | --- | --- | | | |
| 51 | Phase Fraction [Molar Basis] | 0.9994 | 0.9994 | 0.0006 | | | | |
| 52 | Surface Tension | (dyne/cm) | --- | --- | 70.76 | | | |
| 53 | Thermal Conductivity | (Kcal/m-hr-C) | --- | 1.730e-002 | 0.5352 | | | |
| 54 | Viscosity | (cP) | --- | 1.124e-002 | 0.7531 | | | |
| 55 | COMPOSITION | | | | | | | |
| 56 | Overall Phase | | | | | | | |
| 57 | | | | Vapour Fraction 0.9994 | | | | |
| 58 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION | |
| 59 | Methane | 0.7613 | 0.0069 | 12.2131 | 0.0036 | 0.0408 | 0.0097 | |
| 60 | Ethane | 0.2538 | 0.0023 | 7.6305 | 0.0023 | 0.0215 | 0.0051 | |
| 61 | Propadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| 62 | Propane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| 63 | Hyprotech Ltd | | | | HYSYS v3.0.1 (Build 4602) | | Page 3 of 12 | |
| 64 | Licensed to: PETROBRAS | | | | * Specified by user. | | | |


| | | | | | | | |
|----|--|--------------------------|---------------|---|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| 1 |  UN - REGAP..... OT/COT..... Otimização de Processos Nelmo Furtado Fernandes Eng. Processamento Pleno | | | Case Name: D:\PROGRAMAS\HYPROTECH\HYSYS 3.0.1\USER\NELMO\GLP+AR | | | |
| 2 | | | | Unit Set: Nelmoff | | | |
| 3 | | | | Date/Time: Wed Aug 24 09:26:58 2005 | | | |
| 4 | | | | Fluid Package: Basis-1 | | | |
| 5 | | | | Property Package: Sour SRK | | | |
| 6 | Material Stream: 2Gas Acido (continued) | | | | | | |
| 7 | COMPOSITION | | | | | | |
| 8 | Overall Phase (continued) | | | | | | |
| 9 | | | | | | | Vapour Fraction 0.9994 |
| 10 | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | |
| 13 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 14 | | | | | | | |
| 15 | i-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 16 | 1-Butene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 17 | 12-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 18 | 13-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 19 | n-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 20 | i-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 21 | n-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 22 | Oxygen | 0.1692 | 0.0015 | 5.4135 | 0.0018 | 0.0048 | 0.0011 |
| 23 | Nitrogen | 0.1692 | 0.0015 | 4.7390 | 0.0014 | 0.0059 | 0.0014 |
| 24 | Ethylene | 0.0846 | 0.0008 | 2.3730 | 0.0007 | 0.0062 | 0.0015 |
| 25 | H2S | 54.8966 | 0.4998 | 1870.6578 | 0.5576 | 2.3727 | 0.5622 |
| 26 | CO2 | 21.2312 | 0.1933 | 934.3792 | 0.2785 | 1.1321 | 0.2682 |
| 27 | Propene | 0.0846 | 0.0008 | 3.5595 | 0.0011 | 0.0068 | 0.0016 |
| 28 | Hydrogen | 4.2293 | 0.0385 | 8.5263 | 0.0025 | 0.1221 | 0.0289 |
| 29 | H2O | 27.7942 | 0.2530 | 500.7150 | 0.1492 | 0.5017 | 0.1189 |
| 30 | n-Hexane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 31 | CO | 0.1692 | 0.0015 | 4.7387 | 0.0014 | 0.0059 | 0.0014 |
| 32 | Total | 109.8431 | 1.0000 | 3354.9457 | 1.0000 | 4.2204 | 1.0000 |
| 33 | Vapour Phase | | | | | | |
| 34 | | | | | | | Phase Fraction 0.9994 |
| 35 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 36 | | | | | | | |
| 37 | Methane | 0.7613 | 0.0069 | 12.2131 | 0.0036 | 0.0408 | 0.0097 |
| 38 | Ethane | 0.2538 | 0.0023 | 7.6305 | 0.0023 | 0.0215 | 0.0051 |
| 39 | Propadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 40 | Propane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 41 | i-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 42 | 1-Butene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 43 | 12-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 44 | 13-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 45 | n-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 46 | i-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 47 | n-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 48 | Oxygen | 0.1692 | 0.0015 | 5.4135 | 0.0016 | 0.0048 | 0.0011 |
| 49 | Nitrogen | 0.1692 | 0.0015 | 4.7390 | 0.0014 | 0.0059 | 0.0014 |
| 50 | Ethylene | 0.0846 | 0.0008 | 2.3730 | 0.0007 | 0.0062 | 0.0015 |
| 51 | H2S | 54.8966 | 0.5001 | 1870.6575 | 0.5578 | 2.3727 | 0.5624 |
| 52 | CO2 | 21.2312 | 0.1934 | 934.3792 | 0.2786 | 1.1321 | 0.2683 |
| 53 | Propene | 0.0846 | 0.0008 | 3.5595 | 0.0011 | 0.0068 | 0.0016 |
| 54 | Hydrogen | 4.2293 | 0.0385 | 8.5263 | 0.0025 | 0.1221 | 0.0289 |
| 55 | H2O | 27.7277 | 0.2526 | 499.5171 | 0.1489 | 0.5005 | 0.1186 |
| 56 | n-Hexane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 57 | CO | 0.1692 | 0.0015 | 4.7387 | 0.0014 | 0.0059 | 0.0014 |
| 58 | Total | 109.7766 | 1.0000 | 3353.7474 | 1.0000 | 4.2192 | 1.0000 |
| 59 | Aqueous Phase | | | | | | |
| 60 | | | | | | | Phase Fraction 6.055e-004 |
| 61 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 62 | | | | | | | |
| 63 | Methane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 64 | Ethane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 65 | Propadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 66 | Propane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 67 | i-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 68 | 1-Butene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 69 | Hyprotech Ltd | | | | HYSYS v3.0.1 (Build 4602) | | Page 4 of 12 |


| | | | | | | |
|----|--|--------------------------|---|---------------------|----------------------|------------------------------|
| 1 | UN - REGAP..... | | Case Name: D:\PROGRAMAS\HYPROTECH\HYSYS 3.0.1\USER\WELMO\GLP+AR | | | |
| 2 |OT/COT..... | | Unit Set: Nelmoff | | | |
| 3 | Otimização de Processos | | Date/Time: Wed Aug 24 09:26:58 2005 | | | |
| 4 | Nelmo Furtado Fernandes | | | | | |
| 5 | Eng. Processamento Pleno | | | | | |
| 6 | | | Fluid Package: Basis-1 | | | |
| 7 | Material Stream: 2Gas Acido (continued) | | Property Package: Sour SRK | | | |
| 8 | | | | | | |
| 9 | COMPOSITION | | | | | |
| 10 | | | | | | |
| 11 | Aqueous Phase (continued) | | | | | |
| 12 | | | | | | Phase Fraction 6.055e-004 |
| 13 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) |
| 14 | | | | | | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 15 | 12-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 16 | 13-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 17 | n-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 18 | i-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 19 | n-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 20 | Oxygen | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 21 | Nitrogen | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 22 | Ethylene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 23 | H2S | 0.0000 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0000 |
| 24 | CO2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0000 | 0.0000 |
| 25 | Propene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 26 | Hydrogen | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 27 | H2O | 0.0665 | 0.9998 | 1.1979 | 0.9997 | 0.0012 |
| 28 | n-Hexane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 29 | CO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 30 | Total | 0.0665 | 1.0000 | 1.1983 | 1.0000 | 0.0012 |
| 31 | | | Fluid Package: Basis-1 | | | |
| 32 | Material Stream: 3Condensado | | Property Package: Sour SRK | | | |
| 33 | | | | | | |
| 34 | CONDITIONS | | | | | |
| 35 | | | | | | |
| 36 | | Overall | Vapour Phase | Aqueous Phase | | |
| 37 | Vapour / Phase Fraction | 0.0000 | 0.0000 | 1.0000 | | |
| 38 | Temperature: (C) | 32.70 | 32.70 | 32.70 | | |
| 39 | Pressure: (kg/cm2) | 0.2000 | 0.2000 | 0.2000 | | |
| 40 | Molar Flow (m3/h (gas)) | 1.573 | 0.0000 | 1.573 | | |
| 41 | Mass Flow (kg/h) | 1.198 | 0.0000 | 1.198 | | |
| 42 | Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h) | 1.201e-003 | 0.0000 | 1.201e-003 | | |
| 43 | Molar Enthalpy (kcal/kgmole) | -6.809e+004 | -3.530e+004 | -6.809e+004 | | |
| 44 | Molar Entropy (kJ/kgmole-C) | 55.36 | 203.3 | 55.36 | | |
| 45 | Heat Flow (kcal/h) | -4529 | 0.0000 | -4529 | | |
| 46 | Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h) | 1.181e-003 * | 0.0000 | 1.181e-003 | | |
| 47 | | | | | | |
| 48 | PROPERTIES | | | | | |
| 49 | | Overall | Vapour Phase | Aqueous Phase | | |
| 50 | Molecular Weight | 18.02 | 30.55 | 18.02 | | |
| 51 | Molar Density (kgmole/m3) | 55.58 | 7.724e-003 | 55.58 | | |
| 52 | Mass Density (kg/m3) | 1001 | 0.2360 | 1001 | | |
| 53 | Act. Volume Flow (m3/h) | 1.197e-003 | 0.0000 | 1.197e-003 | | |
| 54 | Mass Enthalpy (kcal/kg) | -3779 | -1155 | -3779 | | |
| 55 | Mass Entropy (kcal/g-C) | 7.344e-004 | 1.591e-003 | 7.344e-004 | | |
| 56 | Heat Capacity (kcal/kgmol-C) | 19.10 | 8.333 | 19.10 | | |
| 57 | Mass Heat Capacity (kcal/kg-C) | 1.060 | 0.2728 | 1.060 | | |
| 58 | Lower Heating Value (kcal/kgmole) | 16.95 | 6.696e+004 | 16.95 | | |
| 59 | Mass Lower Heating Value (kcal/kg) | 0.9407 | 2192 | 0.9407 | | |
| 60 | Phase Fraction (Vol. Basis) | --- | --- | 1.000 | | |
| 61 | Phase Fraction (Mass Basis) | 4.941e-324 | 0.0000 | 1.000 | | |
| 62 | Partial Pressure of CO2 (kg/cm2) | 0.0000 | --- | --- | | |
| 63 | Cost Based on Flow (Cost/s) | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | | |
| 64 | Act. Gas Flow (ACT_m3/h) | --- | --- | --- | | |
| 65 | Avg. Liq. Density (kgmole/m3) | 55.38 | 26.02 | 55.38 | | |
| 66 | Specific Heat (kcal/kgmol-C) | 19.10 | 8.333 | 19.10 | | |
| 67 | Std. Gas Flow (STD_m3/h) | 1.573 | 0.0000 | 1.573 | | |
| 68 | Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3) | 997.9 | 794.9 | 997.9 | | |
| 69 | Hyprotech Ltd | | HYSYS v3.0.1 (Build 4602) | | Page 5 of 12 | |
| | Licensed to: PETROBRAS | | | | * Specified by user. | |


| | | | | | | | |
|----|--|-----------------------|--|---|---------------|---------------------------|------------------------|
| 1 |  PETROBRAS <small>REGAP-Refinaria Gabriel Passos</small> | |UN - REGAP.....OT/COT..... Otimização de Processos Nelmo Furtado Fernandes Eng. Processamento Pleno | Case Name: D:\PROGRAMAS\HYPROTECH\HYSYS 3.0.1\USER\NELMO\GLP+AR | | | |
| 2 | | | | Unit Set: Nelmo | | | |
| 3 | | | | Date/Time: Wed Aug 24 09:26:58 2005 | | | |
| 4 | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | |
| 6 | | | | Fluid Package: Basis-1 | | | |
| 7 | | | | Property Package: Sour SRK | | | |
| 8 | Material Stream: 3Condensado (continued) | | | | | | |
| 9 | PROPERTIES | | | | | | |
| 10 | | | | | | | |
| 11 | | Overall | Vapour Phase | Aqueous Phase | | | |
| 12 | Act. Liq. Flow (m3/s) | 3.324e-007 | --- | 3.324e-007 | | | |
| 13 | Z Factor | --- | 0.9986 | 1.388e-004 | | | |
| 14 | Watson K | 9.102 | 9.181 | 9.102 | | | |
| 15 | User Property | --- | --- | --- | | | |
| 16 | Cp/(Cp - R) | 1.116 | 1.313 | 1.116 | | | |
| 17 | Cp/Cv | 1.147 | 1.315 | 1.147 | | | |
| 18 | Heat of Vap. (kcal/kgmole) | 1.076e+004 | 1.076e+004 | 1.076e+004 | | | |
| 19 | Kinematic Viscosity (cSt) | 0.7520 | 47.62 | 0.7520 | | | |
| 20 | Liq. Mass Density (Std. Cond) (kg/m3) | 1015 | 838.3 | 1015 | | | |
| 21 | Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h) | 1.181e-003 | 0.0000 | 1.181e-003 | | | |
| 22 | Liquid Fraction | 1.000 | 0.0000 | 1.000 | | | |
| 23 | Molar Volume (m3/kgmole) | 1.799e-002 | 129.5 | 1.799e-002 | | | |
| 24 | Mass Heat of Vap. (kcal/kg) | 597.3 | 597.3 | 597.3 | | | |
| 25 | Phase Fraction [Molar Basis] | 0.0000 | 0.0000 | 1.0000 | | | |
| 26 | Surface Tension (dyne/cm) | 70.76 | --- | 70.76 | | | |
| 27 | Thermal Conductivity (Kcal/m-hr-C) | 0.5352 | 1.730e-002 | 0.5352 | | | |
| 28 | Viscosity (cP) | 0.7531 | 1.124e-002 | 0.7531 | | | |
| 29 | COMPOSITION | | | | | | |
| 30 | Overall Phase | | | | | | |
| 31 | Vapour Fraction 0.0000 | | | | | | |
| 32 | | | | | | | |
| 33 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 34 | | | | | | | |
| 35 | Methane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 36 | Ethane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 37 | Propadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 38 | Propane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 39 | i-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 40 | 1-Butene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 41 | 12-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 42 | 13-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 43 | n-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 44 | i-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 45 | n-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 46 | Oxygen | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 47 | Nitrogen | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 48 | Ethylene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 49 | H2S | 0.0000 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0003 |
| 50 | CO2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0000 | 0.0001 |
| 51 | Propene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 52 | Hydrogen | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 53 | H2O | 0.0665 | 0.9998 | 1.1979 | 0.9997 | 0.0012 | 0.9996 |
| 54 | n-Hexane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 55 | CO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 56 | Total | 0.0665 | 1.0000 | 1.1983 | 1.0000 | 0.0012 | 1.0000 |
| 57 | Vapour Phase | | | | | | |
| 58 | Phase Fraction 0.0000 | | | | | | |
| 59 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 60 | | | | | | | |
| 61 | Methane | 0.0000 | 0.0089 | 0.0000 | 0.0036 | 0.0000 | 0.0097 |
| 62 | Ethane | 0.0000 | 0.0023 | 0.0000 | 0.0023 | 0.0000 | 0.0051 |
| 63 | Propadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 64 | Propane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 65 | i-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 66 | 1-Butene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 67 | 12-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 68 | 13-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 69 | Hyprotech Ltd | | HYSYS v3.0.1 (Build 4602) | | Page 6 of 12 | | |


| | | | | | | | |
|----|--|--|--|--|--|--|--|
| 1 | UN - REGAP.....OT/COT..... Otimização de Processos Nelmo Furtado Fernandes Eng. Processamento Pleno | | | Case Name: D:\PROGRAMAS\HYPROTECH\HYSYS 3.0.1\USER\NELMO\GLP+AR... Unit Set: Nelmoff Date/Time: Wed Aug 24 09:26:58 2005 | | | |
| 2 | | | | Fluid Package: Basis-1 | | | |
| 3 | | | | Property Package: Sour SRK | | | |
| 4 | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | |
| 21 | | | | | | | |
| 22 | | | | | | | |
| 23 | | | | | | | |
| 24 | | | | | | | |
| 25 | | | | | | | |
| 26 | | | | | | | |
| 27 | | | | | | | |
| 28 | | | | | | | |
| 29 | | | | | | | |
| 30 | | | | | | | |
| 31 | | | | | | | |
| 32 | | | | | | | |
| 33 | | | | | | | |
| 34 | | | | | | | |
| 35 | | | | | | | |
| 36 | | | | | | | |
| 37 | | | | | | | |
| 38 | | | | | | | |
| 39 | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | |
| 41 | | | | | | | |
| 42 | | | | | | | |
| 43 | | | | | | | |
| 44 | | | | | | | |
| 45 | | | | | | | |
| 46 | | | | | | | |
| 47 | | | | | | | |
| 48 | | | | | | | |
| 49 | | | | | | | |
| 50 | | | | | | | |
| 51 | | | | | | | |
| 52 | | | | | | | |
| 53 | | | | | | | |
| 54 | | | | | | | |
| 55 | | | | | | | |
| 56 | | | | | | | |
| 57 | | | | | | | |
| 58 | | | | | | | |
| 59 | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | |
| 61 | | | | | | | |
| 62 | | | | | | | |
| 63 | | | | | | | |
| 64 | | | | | | | |
| 65 | | | | | | | |
| 66 | | | | | | | |
| 67 | | | | | | | |
| 68 | | | | | | | |
| 69 | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|----|--|-----------------------|---|---------------------------|---------------|---------------------------|------------------------|
| 1 | UN - REGAP | | Case Name: D:\PROGRAMAS\HYPROTECH\HYSYS 3.0.1\USER\NELMO\GLP+AR | | | | |
| 2 | OT/COT | | Unit Set: Nelmoff | | | | |
| 3 | Otimização de Processos | | Date/Time: Wed Aug 24 09:26:58 2005 | | | | |
| 4 | Nelmo Furtado Fernandes | | | | | | |
| 5 | Eng. Processamento Pleno | | | | | | |
| 6 | | | Fluid Package: Basis-1 | | | | |
| 7 | Material Stream: 3Gas acido (continued) | | Property Package: Sour SRK | | | | |
| 8 | | | | | | | |
| 9 | CONDITIONS | | | | | | |
| 10 | | | | | | | |
| 11 | | Overall | Vapour Phase | Aqueous Phase | | | |
| 12 | Heat Flow (kcal/h) | -3.875e+006 | -3.875e+006 | 0.0000 | | | |
| 13 | Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h) | 4.001 * | 4.001 | 0.0000 | | | |
| 14 | PROPERTIES | | | | | | |
| 15 | | | | | | | |
| 16 | | Overall | Vapour Phase | Aqueous Phase | | | |
| 17 | Molecular Weight | 30.55 | 30.55 | 18.02 | | | |
| 18 | Molar Density (kgmole/m3) | 7.724e-003 | 7.724e-003 | 55.58 | | | |
| 19 | Mass Density (kg/m3) | 0.2380 | 0.2360 | 1001 | | | |
| 20 | Act. Volume Flow (m3/h) | 1.421e+004 | 1.421e+004 | 0.0000 | | | |
| 21 | Mass Enthalpy (kcal/kg) | -1155 | -1155 | -3779 | | | |
| 22 | Mass Entropy (kcal/g-C) | 1.591e-003 | 1.591e-003 | 7.344e-004 | | | |
| 23 | Heat Capacity (kcal/kgmol-C) | 8.333 | 8.333 | 19.10 | | | |
| 24 | Mass Heat Capacity (kcal/kg-C) | 0.2728 | 0.2728 | 1.060 | | | |
| 25 | Lower Heating Value (kcal/kgmole) | 6.696e+004 | 6.696e+004 | 16.95 | | | |
| 26 | Mass Lower Heating Value (kcal/kg) | 2192 | 2192 | 0.9407 | | | |
| 27 | Phase Fraction [Vol. Basis] | --- | 1.000 | --- | | | |
| 28 | Phase Fraction [Mass Basis] | 4.941e-324 | 1.000 | 0.0000 | | | |
| 29 | Partial Pressure of CO2 (kg/cm2) | 3.868e-002 | --- | --- | | | |
| 30 | Cost Based on Flow (Cost/s) | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | | | |
| 31 | Act. Gas Flow (ACT_m3/h) | --- | 1.421e+004 | --- | | | |
| 32 | Avg. Liq. Density (kgmole/m3) | 26.02 | 26.02 | 55.38 | | | |
| 33 | Specific Heat (kcal/kgmol-C) | 8.333 | 8.333 | 19.10 | | | |
| 34 | Std. Gas Flow (STD_m3/h) | 2596 | 2596 | 0.0000 | | | |
| 35 | Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3) | 794.9 | 794.9 | 997.9 | | | |
| 36 | Act. Liq. Flow (m3/s) | 0.0000 | --- | 0.0000 | | | |
| 37 | Z Factor | --- | 0.9986 | 1.388e-004 | | | |
| 38 | Watson K | 9.181 | 9.181 | 9.102 | | | |
| 39 | User Property | --- | --- | --- | | | |
| 40 | Cp/(Cp - R) | 1.313 | 1.313 | 1.116 | | | |
| 41 | Cp/Cv | 1.315 | 1.315 | 1.147 | | | |
| 42 | Heat of Vap. (kcal/kgmole) | --- | --- | --- | | | |
| 43 | Kinematic Viscosity (cSt) | 47.62 | 47.62 | 0.7520 | | | |
| 44 | Liq. Mass Density (Std. Cond) (kg/m3) | 838.3 | 838.3 | 1015 | | | |
| 45 | Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h) | 4.001 | 4.001 | 0.0000 | | | |
| 46 | Liquid Fraction | 0.0000 | 0.0000 | 1.000 | | | |
| 47 | Molar Volume (m3/kgmole) | 129.5 | 129.5 | 1.799e-002 | | | |
| 48 | Mass Heat of Vap. (kcal/kg) | --- | --- | --- | | | |
| 49 | Phase Fraction [Molar Basis] | 1.0000 | 1.0000 | 0.0000 | | | |
| 50 | Surface Tension (dyne/cm) | --- | --- | 70.76 | | | |
| 51 | Thermal Conductivity (Kcal/m-hr-C) | 1.730e-002 | 1.730e-002 | 0.5352 | | | |
| 52 | Viscosity (cP) | 1.124e-002 | 1.124e-002 | 0.7531 | | | |
| 53 | COMPOSITION | | | | | | |
| 54 | | | | | | | |
| 55 | Overall Phase | | | | | | |
| 56 | | | | | | Vapour Fraction 1.0000 | |
| 57 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 58 | | | | | | | |
| 59 | Methane | 0.7613 | 0.0069 | 12.2131 | 0.0036 | 0.0408 | 0.0097 |
| 60 | Ethane | 0.2538 | 0.0023 | 7.6305 | 0.0023 | 0.0215 | 0.0051 |
| 61 | Propadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 62 | Propane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 63 | i-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 64 | 1-Butene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 65 | 12-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 66 | 13-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 67 | n-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 68 | i-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 69 | Hyprotech Ltd. | | | HYSYS v3.0.1 (Build 4602) | | Page 8 of 12 | |
| | Licensed to: PETROBRAS | | | | | * Specified by user. | |

| | | | | | | | |
|----|---|--------------------------|---------------|---|---------------|------------------------------|---------------------------|
| 1 | UN - REGAP.....OT/COT..... Otimização de Processos Nelmo Furtado Fernandes Eng. Processamento Pleno | | | Case Name: D:\PROGRAMAS\HYPROTECH\HYSYS 3.0.1\USER\NELMO\GLP+AR | | | |
| 2 | | | | Unit Set: Nelmo | | | |
| 3 | | | | Date/Time: Wed Aug 24 09:28:58 2005 | | | |
| 4 | PETROBRAS REGAP-Refinaria Gabriel Passos | | | Fluid Package: Basis-1 Property Package: Sour SRK | | | |
| 5 | Material Stream: 3Gas acido (continued) | | | | | | |
| 6 | COMPOSITION | | | | | | |
| 7 | Overall Phase (continued) | | | | | | |
| 8 | | | | | | | Vapour Fraction 1.0000 |
| 9 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 10 | 15 | n-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 11 | 16 | Oxygen | 0.1692 | 0.0015 | 5.4135 | 0.0018 | 0.0048 |
| 12 | 17 | Nitrogen | 0.1692 | 0.0015 | 4.7390 | 0.0014 | 0.0014 |
| 13 | 18 | Ethylene | 0.0846 | 0.0008 | 2.3730 | 0.0007 | 0.0015 |
| 14 | 19 | H2S | 54.8966 | 0.5001 | 1870.6575 | 0.5578 | 0.5624 |
| 15 | 20 | CO2 | 21.2312 | 0.1934 | 934.3792 | 0.2786 | 0.2683 |
| 16 | 21 | Propene | 0.0846 | 0.0008 | 3.5595 | 0.0011 | 0.0016 |
| 17 | 22 | Hydrogen | 4.2293 | 0.0385 | 8.5263 | 0.0025 | 0.0289 |
| 18 | 23 | H2O | 27.7277 | 0.2526 | 499.5171 | 0.1489 | 0.1186 |
| 19 | 24 | n-Hexane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 20 | 25 | CO | 0.1692 | 0.0015 | 4.7387 | 0.0014 | 0.0014 |
| 21 | 26 | Total | 109.7766 | 1.0000 | 3353.7474 | 1.0000 | 4.2192 |
| 22 | Vapour Phase | | | | | | |
| 23 | | | | | | | Phase Fraction 1.000 |
| 24 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 25 | 31 | Methane | 0.7613 | 0.0069 | 12.2131 | 0.0036 | 0.0097 |
| 26 | 32 | Ethane | 0.2538 | 0.0023 | 7.6305 | 0.0023 | 0.0051 |
| 27 | 33 | Propadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 28 | 34 | Propane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 29 | 35 | i-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 30 | 36 | 1-Butene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 31 | 37 | 12-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 32 | 38 | 13-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 33 | 39 | n-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 34 | 40 | i-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 35 | 41 | n-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 36 | 42 | Oxygen | 0.1692 | 0.0015 | 5.4135 | 0.0016 | 0.0048 |
| 37 | 43 | Nitrogen | 0.1692 | 0.0015 | 4.7390 | 0.0014 | 0.0014 |
| 38 | 44 | Ethylene | 0.0846 | 0.0008 | 2.3730 | 0.0007 | 0.0015 |
| 39 | 45 | H2S | 54.8966 | 0.5001 | 1870.6575 | 0.5578 | 0.5624 |
| 40 | 46 | CO2 | 21.2312 | 0.1934 | 934.3792 | 0.2786 | 0.2683 |
| 41 | 47 | Propene | 0.0846 | 0.0008 | 3.5595 | 0.0011 | 0.0016 |
| 42 | 48 | Hydrogen | 4.2293 | 0.0385 | 8.5263 | 0.0025 | 0.0289 |
| 43 | 49 | H2O | 27.7277 | 0.2526 | 499.5171 | 0.1489 | 0.1186 |
| 44 | 50 | n-Hexane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 45 | 51 | CO | 0.1692 | 0.0015 | 4.7387 | 0.0014 | 0.0014 |
| 46 | 52 | Total | 109.7766 | 1.0000 | 3353.7474 | 1.0000 | 4.2192 |
| 47 | Aqueous Phase | | | | | | |
| 48 | | | | | | | Phase Fraction 0.0000 |
| 49 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 50 | 57 | Methane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 51 | 58 | Ethane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 52 | 59 | Propadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 53 | 60 | Propane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 54 | 61 | i-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 55 | 62 | 1-Butene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 56 | 63 | 12-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 57 | 64 | 13-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 58 | 65 | n-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 59 | 66 | i-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 60 | 67 | n-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 61 | 68 | Oxygen | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 62 | Hyprotech Ltd. | | | HYSYS v3.0.1 (Build 4602) | | | Page 9 of 12 |
| 63 | Licensed to: PETROBRAS | | | | | | * Specified by user. |

| | | | | | | | |
|----|--|--------------------------|--|---|----------------------|------------------------------|---------------------------|
| 1 |  PETROBRAS REGAP-Refinaria Gabriel Passos | |UN - REGAP.....OT/COT..... Otimização de Processos Nelmo Furtado Fernandes Eng. Processamento Pleno | Case Name: D:\PROGRAMAS\HYPROTECH\HYSYS 3.0.1\USER\NELMO\GLP+AR | | | |
| 2 | | | | Unit Set: NelmoFF | | | |
| 3 | | | | Date/Time: Wed Aug 24 09:28:58 2005 | | | |
| 4 | Material Stream: 3Gas acido (continued) | | | Fluid Package: Basis-1 | | | |
| 5 | | | | Property Package: Sour SRK | | | |
| 6 | COMPOSITION | | | | | | |
| 7 | Aqueous Phase (continued) | | | | | | |
| 8 | | | | Phase Fraction 0.0000 | | | |
| 9 | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | |
| 13 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 14 | | | | | | | |
| 15 | Nitrogen | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 16 | Ethylene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 17 | H2S | 0.0000 | 0.0001 | 0.0000 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0003 |
| 18 | CO2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0001 |
| 19 | Propene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 20 | Hydrogen | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 21 | H2O | 0.0000 | 0.9998 | 0.0000 | 0.9997 | 0.0000 | 0.9996 |
| 22 | n-Hexane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 23 | CO | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 24 | Total | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 1.0000 |
| 25 | Material Stream: 1Gas acido | | | Fluid Package: Basis-1 | | | |
| 26 | | | | Property Package: Sour SRK | | | |
| 27 | | | | | | | |
| 28 | CONDITIONS | | | | | | |
| 29 | | | | | | | |
| 30 | | Overall | Vapour Phase | | | | |
| 31 | Vapour / Phase Fraction | 1.0000 | 1.0000 | | | | |
| 32 | Temperature: (C) | 300.0 * | 300.0 | | | | |
| 33 | Pressure: (kg/cm2) | 0.2000 * | 0.2000 | | | | |
| 34 | Molar Flow (m3/h (gas)) | 2000 * | 2000 | | | | |
| 35 | Mass Flow (kg/h) | 2900 | 2900 | | | | |
| 36 | Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h) | 3.765 | 3.765 | | | | |
| 37 | Molar Enthalpy (kcal/kgmole) | -2.627e+004 | -2.627e+004 | | | | |
| 38 | Molar Entropy (kJ/kgmole-C) | 226.3 | 226.3 | | | | |
| 39 | Heat Flow (kcal/h) | -2.222e+006 | -2.222e+006 | | | | |
| 40 | Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h) | 3.868 * | 3.870 | | | | |
| 41 | | | | | | | |
| 42 | PROPERTIES | | | | | | |
| 43 | | Overall | Vapour Phase | | | | |
| 44 | Molecular Weight | 34.28 | 34.28 | | | | |
| 45 | Molar Density (kgmole/m3) | 4.116e-003 | 4.116e-003 | | | | |
| 46 | Mass Density (kg/m3) | 0.1411 | 0.1411 | | | | |
| 47 | Act. Volume Flow (m3/h) | 2.055e+004 | 2.055e+004 | | | | |
| 48 | Mass Enthalpy (kcal/kg) | -766.3 | -766.3 | | | | |
| 49 | Mass Entropy (kcal/g-C) | 1.578e-003 | 1.578e-003 | | | | |
| 50 | Heat Capacity (kcal/kgmol-C) | 9.599 | 9.599 | | | | |
| 51 | Mass Heat Capacity (kcal/kg-C) | 0.2800 | 0.2800 | | | | |
| 52 | Lower Heating Value (kcal/kgmole) | 8.690e+004 | 8.690e+004 | | | | |
| 53 | Mass Lower Heating Value (kcal/kg) | 2535 | 2535 | | | | |
| 54 | Phase Fraction [Vol. Basis] | --- | 1.000 | | | | |
| 55 | Phase Fraction [Mass Basis] | 4.941e-324 | 1.000 | | | | |
| 56 | Partial Pressure of CO2 (kg/cm2) | 5.020e-002 | --- | | | | |
| 57 | Cost Based on Flow (Cost/s) | 0.0000 | 0.0000 | | | | |
| 58 | Act. Gas Flow (ACT_m3/h) | --- | 2.055e+004 | | | | |
| 59 | Avg. Liq. Density (kgmole/m3) | 22.47 | 22.47 | | | | |
| 60 | Specific Heat (kcal/kgmol-C) | 9.599 | 9.599 | | | | |
| 61 | Std. Gas Flow (STD_m3/h) | 2000 | 2000 | | | | |
| 62 | Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3) | 770.3 | 770.3 | | | | |
| 63 | Act. Liq. Flow (m3/s) | --- | --- | | | | |
| 64 | Z Factor | 0.9999 | 0.9999 | | | | |
| 65 | Watson K | 9.181 | 9.181 | | | | |
| 66 | User Property | --- | --- | | | | |
| 67 | Cp/(Cp - R) | 1.261 | 1.261 | | | | |
| 68 | Cp/Cv | 1.261 | 1.261 | | | | |
| 69 | Hyprotech Ltd. | | HYSYS v3.0.1 (Build 4602) | | Page 10 of 12 | | |
| | Licensed to: PETROBRAS | | | | * Specified by user. | | |

| | | | | | | | |
|----|---|---------------------------|---------------|--|----------------------|------------------------------|---------------------------|
| 1 | UN - REGAP.....OT/COT..... Otimização de Processos Nelmo Furtado Fernandes Eng. Processamento Pleno | | | Case Name: D:\PROGRAMAS\HYPROTECH\HYSYS 3.0.1\USER\NELMO\GLP+R | | | |
| 2 | | | | Unit Set: NelmoFF | | | |
| 3 | | | | Date/Time: Wed Aug 24 09:26:58 2005 | | | |
| 4 | | | | Fluid Package: Basis-1 | | | |
| 5 | | | | Property Package: Sour SRK | | | |
| 6 | Material Stream: 1Gas acido (continued) | | | | | | |
| 7 | PROPERTIES | | | | | | |
| 8 | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | |
| 11 | | | Overall | Vapour Phase | | | |
| 12 | Heat of Vap. | (kcal/kgmole) | --- | --- | | | |
| 13 | Kinematic Viscosity | (cSt) | 170.9 | 170.9 | | | |
| 14 | Liq. Mass Density (Std. Cond) | (kg/m3) | 749.6 | 749.6 | | | |
| 15 | Liq. Vol. Flow (Std. Cond) | (m3/h) | 3.868 | 3.868 | | | |
| 16 | Liquid Fraction | | 0.0000 | 0.0000 | | | |
| 17 | Molar Volume | (m3/kgmole) | 242.9 | 242.9 | | | |
| 18 | Mass Heat of Vap. | (kcal/kg) | --- | --- | | | |
| 19 | Phase Fraction [Molar Basis] | | 1.0000 | 1.0000 | | | |
| 20 | Surface Tension | (dyne/cm) | --- | --- | | | |
| 21 | Thermal Conductivity | (Kcal/m-hr-C) | 3.497e-002 | 3.497e-002 | | | |
| 22 | Viscosity | (cP) | 2.412e-002 | 2.412e-002 | | | |
| 23 | COMPOSITION | | | | | | |
| 24 | | | | | | | |
| 25 | Overall Phase | | | | | | |
| 26 | | | | | | | Vapour Fraction 1.0000 |
| 27 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 28 | | | | | | | |
| 29 | Methane | 0.7613 * | 0.0090 * | 12.2131 * | 0.0042 * | 0.0408 * | 0.0108 * |
| 30 | Ethane | 0.2538 * | 0.0030 * | 7.6305 * | 0.0026 * | 0.0215 * | 0.0057 * |
| 31 | Propadiene | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * |
| 32 | Propane | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * |
| 33 | i-Butane | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * |
| 34 | 1-Butene | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * |
| 35 | 12-Butadiene | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * |
| 36 | 13-Butadiene | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * |
| 37 | n-Butane | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * |
| 38 | i-Pentane | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * |
| 39 | n-Pentane | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * |
| 40 | Oxygen | 0.1692 * | 0.0020 * | 5.4135 * | 0.0019 * | 0.0048 * | 0.0013 * |
| 41 | Nitrogen | 0.1692 * | 0.0020 * | 4.7390 * | 0.0016 * | 0.0059 * | 0.0016 * |
| 42 | Ethylene | 0.0846 * | 0.0010 * | 2.3730 * | 0.0008 * | 0.0062 * | 0.0016 * |
| 43 | H2S | 54.8966 * | 0.6490 * | 1870.6578 * | 0.6451 * | 2.3727 * | 0.6303 * |
| 44 | CO2 | 21.2312 * | 0.2510 * | 934.3792 * | 0.3222 * | 1.1321 * | 0.3007 * |
| 45 | Propene | 0.0846 * | 0.0010 * | 3.5595 * | 0.0012 * | 0.0068 * | 0.0018 * |
| 46 | Hydrogen | 4.2293 * | 0.0500 * | 8.5263 * | 0.0029 * | 0.1221 * | 0.0324 * |
| 47 | H2O | 2.5376 * | 0.0300 * | 45.7150 * | 0.0158 * | 0.0456 * | 0.0122 * |
| 48 | n-Hexane | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * | 0.0000 * |
| 49 | CO | 0.1692 * | 0.0020 * | 4.7387 * | 0.0016 * | 0.0059 * | 0.0016 * |
| 50 | Total | 84.5865 | 1.0000 | 2899.9457 | 1.0000 | 3.7645 | 1.0000 |
| 51 | Vapour Phase | | | | | | |
| 52 | | | | | | | Phase Fraction 1.000 |
| 53 | COMPONENTS | MOLAR FLOW (kgmole/h) | MOLE FRACTION | MASS FLOW (kg/h) | MASS FRACTION | LIQUID VOLUME FLOW (m3/h) | LIQUID VOLUME FRACTION |
| 54 | | | | | | | |
| 55 | Methane | 0.7613 | 0.0090 | 12.2131 | 0.0042 | 0.0408 | 0.0108 |
| 56 | Ethane | 0.2538 | 0.0030 | 7.6305 | 0.0026 | 0.0215 | 0.0057 |
| 57 | Propadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 58 | Propane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 59 | i-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 60 | 1-Butene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 61 | 12-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 62 | 13-Butadiene | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 63 | n-Butane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 64 | i-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 65 | n-Pentane | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 66 | Oxygen | 0.1692 | 0.0020 | 5.4135 | 0.0019 | 0.0048 | 0.0013 |
| 67 | Nitrogen | 0.1692 | 0.0020 | 4.7390 | 0.0016 | 0.0059 | 0.0016 |
| 68 | Ethylene | 0.0846 | 0.0010 | 2.3730 | 0.0008 | 0.0062 | 0.0016 |
| 69 | Hyprotech Ltd | HYSYS v3.0.1 (Build 4602) | | | | Page 11 of 12 | |
| | Licensed to: PETROBRAS | | | | * Specified by user. | | |

| | | | | | | | |
|-----|--|--|--|--|--|--|--|
| 1 | UN - REGAP.....OT/COT..... Otimização de Processos Nelmo Furtado Fernandes Eng. Processamento Pleno | | | Case Name: D:\PROGRAMAS\HYPROTECH\HYSYS 3.0.1\USER\NELMO\GLP+AR... Unit Set: NelmoFF Date/Time: Wed Aug 24 09:26:58 2005 | | | |
| 2 | | | | Fluid Package: Basis-1 | | | |
| 3 | | | | Property Package: Sour SRK | | | |
| 4 | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | |
| 21 | | | | | | | |
| 22 | | | | | | | |
| 23 | | | | | | | |
| 24 | | | | | | | |
| 25 | | | | | | | |
| 26 | | | | | | | |
| 27 | | | | | | | |
| 28 | | | | | | | |
| 29 | | | | | | | |
| 30 | | | | | | | |
| 31 | | | | | | | |
| 32 | | | | | | | |
| 33 | | | | | | | |
| 34 | | | | | | | |
| 35 | | | | | | | |
| 36 | | | | | | | |
| 37 | | | | | | | |
| 38 | | | | | | | |
| 39 | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | |
| 41 | | | | | | | |
| 42 | | | | | | | |
| 43 | | | | | | | |
| 44 | | | | | | | |
| 45 | | | | | | | |
| 46 | | | | | | | |
| 47 | | | | | | | |
| 48 | | | | | | | |
| 49 | | | | | | | |
| 50 | | | | | | | |
| 51 | | | | | | | |
| 52 | | | | | | | |
| 53 | | | | | | | |
| 54 | | | | | | | |
| 55 | | | | | | | |
| 56 | | | | | | | |
| 57 | | | | | | | |
| 58 | | | | | | | |
| 59 | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | |
| 61 | | | | | | | |
| 62 | | | | | | | |
| 63 | | | | | | | |
| 64 | | | | | | | |
| 65 | | | | | | | |
| 66 | | | | | | | |
| 67 | | | | | | | |
| 68 | | | | | | | |
| 69 | | | | | | | |
| 70 | | | | | | | |
| 71 | | | | | | | |
| 72 | | | | | | | |
| 73 | | | | | | | |
| 74 | | | | | | | |
| 75 | | | | | | | |
| 76 | | | | | | | |
| 77 | | | | | | | |
| 78 | | | | | | | |
| 79 | | | | | | | |
| 80 | | | | | | | |
| 81 | | | | | | | |
| 82 | | | | | | | |
| 83 | | | | | | | |
| 84 | | | | | | | |
| 85 | | | | | | | |
| 86 | | | | | | | |
| 87 | | | | | | | |
| 88 | | | | | | | |
| 89 | | | | | | | |
| 90 | | | | | | | |
| 91 | | | | | | | |
| 92 | | | | | | | |
| 93 | | | | | | | |
| 94 | | | | | | | |
| 95 | | | | | | | |
| 96 | | | | | | | |
| 97 | | | | | | | |
| 98 | | | | | | | |
| 99 | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | |