

EFEITO DO TIPO DE NEUTRALIZANTE E PONTO DE INJEÇÃO NA CORROSÃO DO SISTEMA DE TOPO DE TORRE DE DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA DE PETRÓLEO

Delaney Gomes Marques, delaneymarques@gmail.com¹

Bruna Corina Emanuely Schibichski Kurelo, brunakurelo@utfpr.edu.br²

Paulo César Borges, pborges@utfpr.edu.br³

¹²³Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000. Ecoville. Curitiba - PR 81280-340

Resumo: Os trocadores de calor do sistema de topo da torre de destilação atmosférica apresentam problemas severos de corrosão por condensação ácida em ácido clorídrico. Com o objetivo de mitigar esse processo corrosivo foram utilizados os neutralizantes dimethylethanolamine (DMEA) e água acre da unidade fluidizada de craqueamento catalítico (FCC), diluídos de modo alternativo na água de lavagem, com opção de ser injetado na tubulação de saída do topo da torre ou nas tubulações de entrada dos trocadores de calor. A combinação do tipo de neutralizante e o ponto de injeção foi dividida em cinco experimentos. Em cada experimento foi monitorada a taxa de corrosão por meio do uso de sondas de resistência elétrica (RE) e cupons de corrosão instalados na tubulação de saída do topo da torre e no trocador de calor. Em paralelo, foi acompanhado a variação do teor de cloreto, pH e teor de ferro obtidos a partir da análise da água condensada do sistema de topo da torre que acumula no vaso separador. Os resultados da relação entre essas variáveis corrosionais e analíticas de processo indicaram que a repetição do experimento com injeção de DMEA nas tubulações de entrada dos trocadores de calor, para uma situação com teor de cloreto médio de 51,3 ppm e pH controlado próximo de 7,0, foi a condição de neutralização que garantiu as menores taxas médias de corrosão e concentração de ferro.

Palavras-chave: Torre de Destilação Atmosférica, Sistema de topo, Neutralizantes, Ponto de injeção, Taxas de corrosão.

1. INTRODUÇÃO

Há muito tempo é reconhecido que o ácido clorídrico é, dentre os demais ácidos formados, o primeiro a condensar e o principal agente químico responsável pelas altas taxas de corrosão dos sistemas de topo de unidades de destilação de petróleo cru (Merrick and Auerbach, 1983). O método tradicional para controlar a corrosão do sistema de topo é baseado na injeção de inibidores de corrosão filmicos e manutenção do pH dentro de uma faixa desejada por meio de injeção de neutralizantes, normalmente entre 5,5 e 6,5 (Saxena et al., 2010). Outro fenômeno corrosivo do sistema de topo é a formação de sais de cloreto de amônio ou hidrocloreto de amina que aderem fortemente na superfície do material e, na presença de umidade do próprio processo, formam uma solução aquosa com pH inferior a 5 que pode causar taxas de corrosão superiores a 2,5mm/ano no aço carbono (API, 2011). Logo, o neutralizante utilizado para controlar a corrosão uniforme por condensação ácida pode causar corrosão localizada sob depósito. Sendo inevitável a formação do sal, a corrosão é normalmente controlada por meio da injeção de água de lavagem antes da formação do sal, uma vez que o sal de cloreto de amônia (NH₄Cl) diluído normalmente não oferece corrosão significativa (NACE, 2009). A injeção de água de lavagem também é responsável por forçar o início de condensação dos gases e participa do processo de diluição do ácido (Vetters, 2021). A medição da taxa de corrosão por meio do uso de sondas de resistência elétrica e cupons de corrosão por perda de massa em equipamentos de processo são essenciais para definir o melhor método de controle da corrosão (Groysman, 2010).

2. METODOLOGIA

Neste trabalho, foi alterado o tipo de neutralizante e ponto de injeção da água de lavagem com neutralizante com o objetivo de controlar o processo corrosivo do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo e para avaliar a eficiência de cada condição de neutralização foram instaladas sondas de resistência elétrica e cupons de corrosão na tubulação e trocador de calor que fazem parte do sistema de topo da torre. Em paralelo, também foi feita a coleta da água condensada do processo e realizado o teste analítico em laboratório para obtenção dos resultados de teor de cloreto, pH e concentração total de ferro para auxiliar no entendimento do comportamento da corrosão.

A Figura 1 apresenta um desenho esquemático de processo do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo com os pontos de adição dos neutralizantes na água de lavagem, locais de instalação das técnicas de monitoramento corrosionais e ponto de coleta da água para teste analítico.

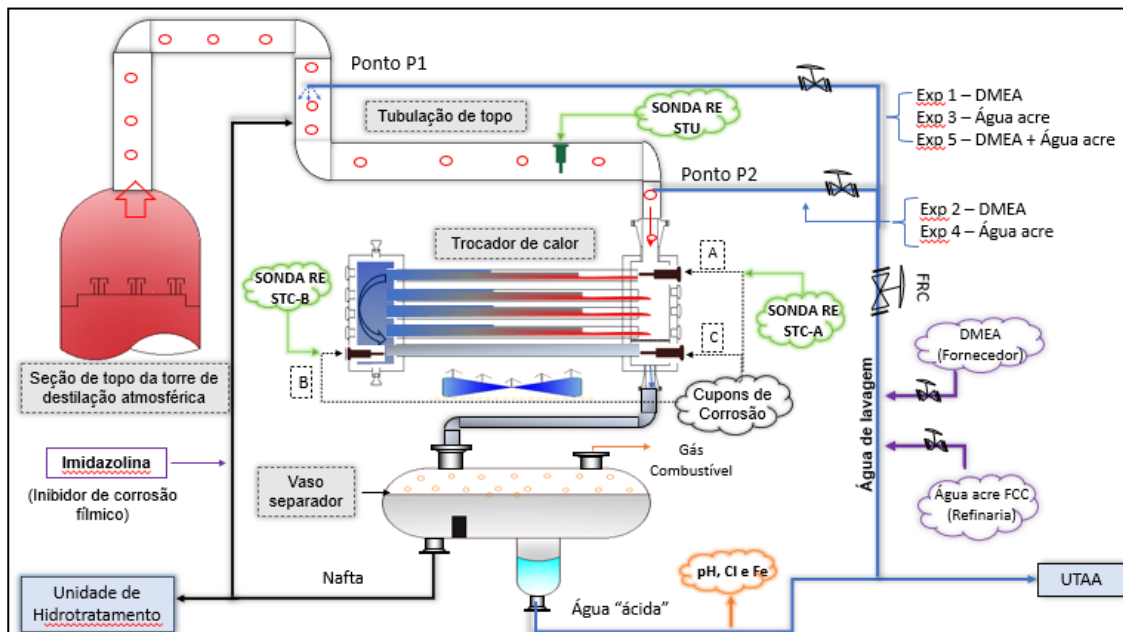


Figura 1 - Desenho esquemático do sistema de topo da torre de destilação atmosférica de petróleo com os pontos de adição dos neutralizantes, água de lavagem com neutralizante e técnicas de monitoramento corrosionais.

No processo de destilação de petróleo, os gases saem pelo topo da torre fracionadora de petróleo numa faixa de temperatura de 135 °C a 145 °C, a pressão próxima de 1 atm, e são conduzidos por uma tubulação até passarem pelos tubos de troca térmica de uma bateria de trocadores de calor, que operam em paralelo, e onde são resfriados a ar por um ventilador. O líquido acumula no vaso separador onde ocorrerá a separação das três fases (gás combustível, nafta e água) conforme apresentado no fluxograma simplificado de processo da Figura 1. Uma parcela dessa água, comumente conhecida como água ácida devido ao seu pH normalmente ser inferior 7, é enviada para a unidade de tratamento de águas ácidas (UTAA) e a outra parte recebe a adição de um dos neutralizantes (DMEA ou água acre). Posteriormente essa parte da água com neutralizante é reinjetada na tubulação de saída do topo da torre (ponto P1) ou nas tubulações de entrada do trocador de calor (ponto P2) para neutralizar o cloreto (Cl), controlar o pH e tentar manter a quantidade baixa de ferro (Fe) analisado na água ácida (Figura 1). Baseado no tipo de neutralizante e seu ponto de injeção esta pesquisa foi dividida em cinco experimentos, sendo os experimentos pares (Exp 2 e 4) com injeção dos neutralizantes DMEA e água acre no ponto P2 e os ímpares (Exp. 1, 3 e 5) com injeção dos neutralizantes DMEA, água acre e DMEA mais água acre no ponto P1 conforme demonstrado na Figura 1. Outro produto químico utilizado é o inibidor de corrosão fílmico, da família imidazolina, normalmente diluído na ordem de 1:30 em litros de querosene contido num vaso misturador para posterior adição na tubulação de nafta que retorna para tubulação de saída do topo da torre (Figura 1). Durante os experimentos de neutralização foi monitorada a taxa de corrosão instantânea pelas sondas de resistência elétrica fabricadas em aço carbono ATM 1010 que foram instaladas no cabeçote de entrada de um dos trocadores de calor (STC-A) e, posteriormente, a partir do experimento 4, no cabeçote de retorno do mesmo trocador de calor (STC-B) localizados adjacentes aos cupons de corrosão. Os cupons de aço ASTM 1005 foram instalados em três locais distintos no trocador de calor: entrada (cupom A), retorno (cupom B) e saída de fluido (cupom C) conforme Figura 1.

O Data Logger é o equipamento conectado a sonda RE e programado para fazer leitura da perda de espessura do elemento sensor inicialmente a cada seis horas. Devido a problemas de aquisição no Data Logger do trocador de calor as leituras passaram a ser feitas manualmente durante três vezes na semana a partir do experimento 4. As leituras foram armazenadas e posteriormente coletadas via pen drive para os cálculos de taxa de corrosão conforme a equação 1.

$$TC = \frac{(S_2 - S_1)}{\Delta T} \times 365 \quad (1)$$

Onde:

T.C = Taxa de corrosão expressa em mm/ano;

S₂ e S₁ = Dados de medição de espessura da sonda em mm;

ΔT = Intervalo de tempo em dias;
365 = fator de conversão de mm/dias em mm/ano.

O cálculo de taxa de corrosão por perda de massa dos cupons é feito segundo a equação 2 (ASTM G1).

$$TC = \frac{K \times W}{(A \times T \times D)} \quad (2)$$

Onde:

T.C = taxa de corrosão (mm/ano);

K = constante de $8,76 \times 10^4$ para mm/ano;

W = diferença de massa (g) entre a inserção e a retirada;

A = área exposta do cupom (cm²);

T = tempo de exposição (horas);

D = massa específica (para aço carbono = 7,86 g/cm³).

As sondas de corrosão RE utilizadas foram do tipo CT 20 com elemento sensor cilíndrico tubular, e de espessura total de 0,508mm e espessura útil de 0,254mm. No último experimento, houve a necessidade da utilização de uma sonda RE CT 10, de melhor sensibilidade, na tubulação de saída do topo da torre. A princípio foi definida a realização de quatro experimentos baseados no tipo de neutralizante e ponto de injeção da água de lavagem com neutralizante, sendo repetidos os experimentos 1, 2 e 4, conforme demonstrado na Tabela 1. Durante a mudança da repetição do experimento 1 para o 3, foi decidido manter o alinhamento da DMEA junto com a água acre na tubulação de topo, caracterizando-o como experimento extra de número 5.

Tabela 1 - Experimentos de neutralização baseadas no tipo de neutralizante e ponto de injeção da água de lavagem com o neutralizante.

Variáveis estudadas 2 x 2	Variável 1: Tipo de Neutralizante	Variável 2: Ponto de injeção
	DMEA	Tubulação de Topo
	Água acre	Trocador de Calor
Experimentos	Variável 1	Variável 2
1	DMEA	Tubulação de Topo
2	DMEA	Trocador de Calor
3	Água acre	Tubulação de Topo
4	Água acre	Trocador de Calor
Experimentos Extras		
5	DMEA + Água acre	Tubulação de Topo
Repetição 1	DMEA	Tubulação de Topo
Repetição 2	DMEA	Trocador de Calor
Repetição 4	Água acre	Trocador de Calor

O pH foi medido a cada quatro horas por um pHmetro digital (EH MCM42) com precisão de $\pm 0,01$ instalado na tubulação de saída de água ácida do vaso separador. Nessa mesma tubulação foi feita a coleta de 250 ml desta água para análise do teor de cloreto e concentração total do ferro no laboratório de química da própria empresa por meio de titulação potenciométrica, segundo o método STD 4500 Cl-D, e espectrofotometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) segundo a norma ASTM D1976-07. Os equipamentos utilizados para obtenção dos resultados do teor de cloreto e ferro foram, respectivamente, um titulador da marca Titrandro Metrohm e Optima 7000DS ICP-OES. A água acre utilizada como neutralizante apresenta a seguinte composição química: NH₃ (5923 mg/L), H₂S (5009,1 mg/L) e Cl (21,3 mg/L) conforme análise química realizada em laboratório pelos respectivos métodos: D 1426-15, STD-4500-S2 e STD 4500Cl.

3. RESULTADOS

Os resultados serão divididos em cinco tópicos contendo as taxas de corrosão de acordo com a posição da sonda RE, as taxas de corrosão estimadas para os cupons de corrosão e a influência da variação dos teores de cloreto e pH nas taxas de corrosão e teor de ferro.

3.1 Taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas na tubulação

A Figura 2 apresenta as taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas na tubulação de topo da torre de destilação (STU - Figura 1). Cada curva experimental corresponde ao resultado de uma sonda de corrosão que era substituída quando atingia a perda máxima de 0,25mm, para o modelo de sonda tipo CT 20, ou perda máxima de 0,125mm para o tipo CT 10 utilizada no último experimento (6° STU). As taxas de corrosão podem ser estimadas pelas inclinações das seções de reta relativas ao período de cada experimento. Assim, nota-se uma variação significativa entre os diferentes experimentos. No experimento 1 – injeção de DMEA na tubulação de topo da torre, a taxa média foi de 0,93mm/ano e desvio padrão de 0,73 mm/ano. No experimento 2 – injeção de DMEA no trocador de calor, considerando-se a taxa de corrosão entre os diferentes períodos analisados, a taxa de corrosão média manteve-se elevada em 0,26mm/ano e desvio padrão de 0,22mm/ano.

A partir do experimento 3 – injeção de água acre na tubulação de topo, percebe-se uma mudança significativa na inclinação da reta e a taxa de corrosão atinge valores baixos, inferiores a 0,025mm/ano e, portanto, menores que as observadas nos experimentos 1 e 2. No entanto, nota-se um comportamento descendente com valor negativo de -0,136mm/ano na quarta sonda (4°STU) e a presença de vales na curva da quinta sonda (5°STU) indicando uma leitura de até 0,0mm (Figura 2). Isso é um comportamento adverso da sonda pois indica um aumento de espessura ao invés de redução. A quinta sonda (5°STU) estava indicando uma taxa de corrosão relativamente baixa de 0,084mm/ano até se perceber um aumento abrupto de perda de espessura, saindo de 0,12mm para 0,254mm num curto período. Como a quinta sonda (5°STU) esteve sujeita somente ao experimento 3, foi possível calcular de taxa de corrosão em função da diferença de perda de espessura da sonda no seu tempo de operação, que foi de 0,196mm/ano. Devido ao comportamento inesperado observado, decidiu-se fazer uma troca de tipo de sonda para uma sonda que apresentasse maior sensibilidade (CT 10). Assim, a quinta sonda (5°STU) do tipo CT 20 foi substituída por uma nova do tipo CT 10 (6°STU) que indicou uma taxa de corrosão elevada de 0,533mm/ano no final do experimento 3.

No experimento 4 - injeção de água acre no trocador de calor, a sonda STU esteve exposta somente a fase gás que sai do topo da torre a uma temperatura entre 135 °C e 145 °C e inibidor de corrosão. Assim, a sonda STU operou sem estar imersa ao eletrólito dificultando formações de depósito na presença de umidade no local da sonda STU. Neste experimento obteve-se uma das menores taxas de corrosão médias (6°STU) dentre os experimentos com valor de 0,026 mm/ano. Porém, sua repetição apresentou valor mais elevado de taxa de corrosão (0,153mm/ano). Neste período em específico foi aumentada a concentração do inibidor de corrosão de 1:30 para 1:20 na tentativa de reduzir a corrosão elevada que estava acontecendo na sonda instalada no cabeçote de retorno do trocador de calor (STC-B) - a ser discutido no item 3.3.

No experimento 5 - injeção de DMEA +água acre na tubulação de topo, a taxa de corrosão apresentou o valor médio de 0,0073 mm/ano e foi a menor estimada dentre os diferentes experimentos, porém este experimento foi empregado em somente um curto período durante a transição da DMEA (experimento 1) para água acre (experimento 3) na tubulação de topo da torre.

Na Figura 2 as cores das curvas são relativas aos experimentos e as cores das taxas de corrosão (mm/a) referentes a intensidade: maior que 0,25mm/a (severa – cor vermelha), entre 0,25mm/ano e 0,125 mm/ano (alta – cor laranja), entre 0,125mm/ano e 0,025mm/ano (média - cor verde) e inferiores a 0,025mm/ano (baixa – cor azul) segundo a norma NACE TM0169 (2021). E a cor lilás o valor negativo de 0,136mm/a.

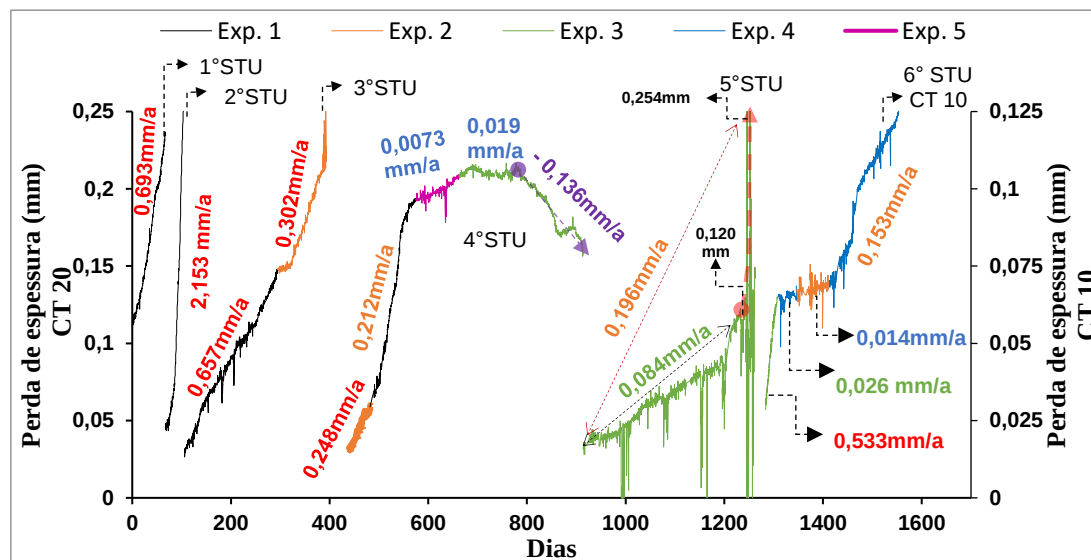


Figura 2 – Taxa de corrosão da tubulação ao longo dos experimentos de neutralização.

Os experimentos de numeração ímpar (Exp. 1, 3 e 5) são relativos à injeção da água de lavagem com neutralizante na tubulação de topo da torre. A injeção da água de lavagem nesta região força a condensação dos gases na tubulação e expõe a superfície do aço carbono a corrosão por condensação ácida que acontece com maior intensidade nas primeiras frações de líquido formado abaixo do ponto de orvalho da água a 100 °C para o sistema de topo de torres de destilação atmosféricas (Groysman, 2010). Nestas condições há formação de uma solução aquosa de ácido clorídrico [$\text{HCl}_{(l)}$] com pH inferior a 5 que pode causar taxas de corrosão superiores a 2,5mm/ano no aço carbono segundo a norma API 571 (2011). A taxa de corrosão no primeiro experimento com DMEA chegou a implicar em taxas de corrosão de até 2,15mm/ano e taxa média de 0,93mm/ano.

A injeção de dois neutralizantes durante o experimento 5 na tubulação de topo da torre garantiu uma taxa de corrosão relativamente baixa (0,073mm/ano). Este experimento extra surgiu durante a mudança gradual do neutralizante DMEA (experimento 1) para água acre (experimento 3) na tubulação de topo. O seu curto período de atuação gera dúvidas quanto a confirmação da sua eficiência e deve ser feita uma avaliação de viabilidade operacional para repetição futura deste experimento com o uso de dois neutralizantes num período maior. A redução na taxa de corrosão deve-se principalmente a presença da elevada quantidade de amônia na água acre, próximo de 6.000ppm. Esta redução na taxa de corrosão foi confirmada no experimento 3 no qual as sondas responderam com taxas média de 0,019mm/ano e 0,084mm/ano. Uma parcela da amônia presente na água pode se dissociar ao entrar em contato com a tubulação e gases quente que saem do topo da torre numa faixa de temperatura entre 135 °C a 145 °C, formando gases que podem neutralizar o ácido clorídrico ainda na fase vapor formando cloreto de amônia (NH_4Cl). A outra parcela de amônia se mantém na água não vaporizada garantindo um pH suficiente para neutralizar os ácidos remanescentes da fase vapor que migram para fase líquida. Por outro lado, o aumento abrupto de perda de espessura, de 0,120mm para 0,254mm no experimento 3, inseriu dúvidas quanto a efetividade deste experimento na redução da taxa de corrosão. Há duas teorias para estes eventos de taxa de corrosão alta observados no final do experimento 3. A primeira é quanto a presença de algum outro ácido halogenato não monitorado neste estudo além do ácido clorídrico que pode induzir um aumento nas taxas de corrosão. Por exemplo, a presença do brometo foi responsável por aumentar a taxa de corrosão de 0,13mm/ano para 1,5mm/ano num sistema de topo de torre de destilação atmosférica de uma refinaria devido a contaminação do petróleo com o fluido de completação utilizado na extração do petróleo (NACE, 2009). A outra possibilidade é quanto ao tipo de sonda utilizada (5°STU – CT 20) não ter tido sensibilidade suficiente para perceber o processo corrosivo que se desenvolveu preferencialmente na extremidade do elemento sensor. Com a utilização de uma sonda mais sensível (6°STU - CT 10) foi identificada uma taxa de corrosão alta de 0,533mm/ano ainda no final do experimento. A indução de corrosão localizada, bem como a formação de partículas condutoras que impediram o correto funcionamento das sondas RE são efeitos indesejáveis e por esta razão este experimento foi considerado ineficiente. Segundo Groysman (2010) alguns sais (FeS , PbS) e óxidos (Fe_3O_4 , MnO_2) formados na superfície do sensor são condutores e podem dar informações erradas do processo corrosivo. Isto explica o valor negativo de taxa de corrosão (4° STU) e vales na curva com medição de 0,0 mm durante o experimento 3 (5° STU) que pode estar relacionado a formação de depósitos de corrosão condutores (FeS , Fe_3O_4) que permaneceram aderidos ao elemento sensor por um determinado tempo devido a presença de enxofre na água acre.

A mudança do ponto de injeção da tubulação (ponto 1) para a entrada do trocador de calor (ponto 2) fez com que a condensação dos gases iniciasse naturalmente nos trocadores de calor durante os experimentos 2 e 4. Nestes experimentos de numeração par, a região a montante do ponto de injeção da água com neutralizantes opera com temperatura próxima a de saída dos gases do topo da torre e, não se espera condensação na tubulação de topo onde está instalada a sonda STU. Segunda a norma NACE (2009), o ácido clorídrico não causa problemas de corrosão em temperaturas acima da temperatura de orvalho da água. Ainda assim foram observadas taxas de corrosão superiores a 0,125mm/ano no início do experimento 2 e final do experimento 4. Nesse período a concentração de inibidor de corrosão foi alterada de 1:30 para 1:20 na tentativa de reduzir a corrosão elevada que foi observada na entrada e no retorno do trocador de calor e será discutida em detalhes nas seções 3.2 e 3.3 - Figuras 3 e 4. Segundo Gutzeit (2000), quantidades incorretas do inibidor de corrosão ou diluição deficiente pode deixá-lo concentrado e causar elevação nas taxas de corrosão de 0,10 a 0,25mm/ano a 120 °C e inferiores a 0,10mm/ano a 90 °C no aço carbono. Muito provável que o diluente tenha sofrido vaporização ao colidir com a superfície quente da tubulação o que torna o inibidor de corrosão mais concentrado e corrosivo para esta diluição de 1:20 e faixa de temperatura com que os gases saem do topo da torre, podendo esta ser a causa das elevadas taxas de corrosão observadas na STU nesse período com ausência de água na tubulação de topo da torre.

3.2 Taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas na entrada do trocador de calor (ponto A)

A Figura 3 apresenta as taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas na região superior do cabeçote de trocador de calor (STC-A). Observa-se que em suma, as taxas foram menores do que as obtidas na tubulação para o mesmo período. Nos experimentos 1 e 2, onde houve o emprego de DMEA na tubulação e no trocador de calor, respectivamente, as taxas de corrosão médias mantiveram-se mais elevadas que nos demais experimentos. Com a injeção da água acre, as taxas de corrosão na região do trocador de calor foram reduzidas significativamente. Os experimentos 4 e 5, apresentaram os menores valores de taxas de corrosão. Ressalta-se ainda que no experimento 3 – injeção de água acre na tubulação de topo, não foram detectados os comportamentos decrescentes nas curvas e nem corrosão preferencial numa determinada região do elemento sensor das sondas STC-A.

A injeção da água de lavagem com neutralizante na tubulação de topo da torre (Exp. 1, 5 e 3) favorece a condensação dos gases nessa região e, até chegar ao trocador de calor o fluido encontra-se mais diluído e neutralizado. Isto garante taxas médias de corrosão menores na sonda STC-A em comparação a sonda STU que está sujeita ao processo inicial de condensação nos experimentos de numeração ímpar. Segundo Gutzeit (2000), com o resfriamento dos gases há redução da fração gasosa e aumento da fração líquida até o último condensado estar bem diluído e neutralizado que tende a reduzir a taxa de corrosão. Ainda assim percebe-se uma taxa de corrosão alta de 0,200mm/a e 0,157mm/a nos primeiros experimentos com DMEA (Exp. 1 e 2). Por outro lado, a repetição desses experimentos implicou em taxas menores de 0,073mm/a e 0,029mm/a respectivamente. Essa redução na taxa de corrosão para o mesmo neutralizante DMEA injetado em pontos diferentes deve-se a menor quantidade média de cloreto e maior pH que será comentado em maiores detalhes no item 3.5 (Tabela 2).

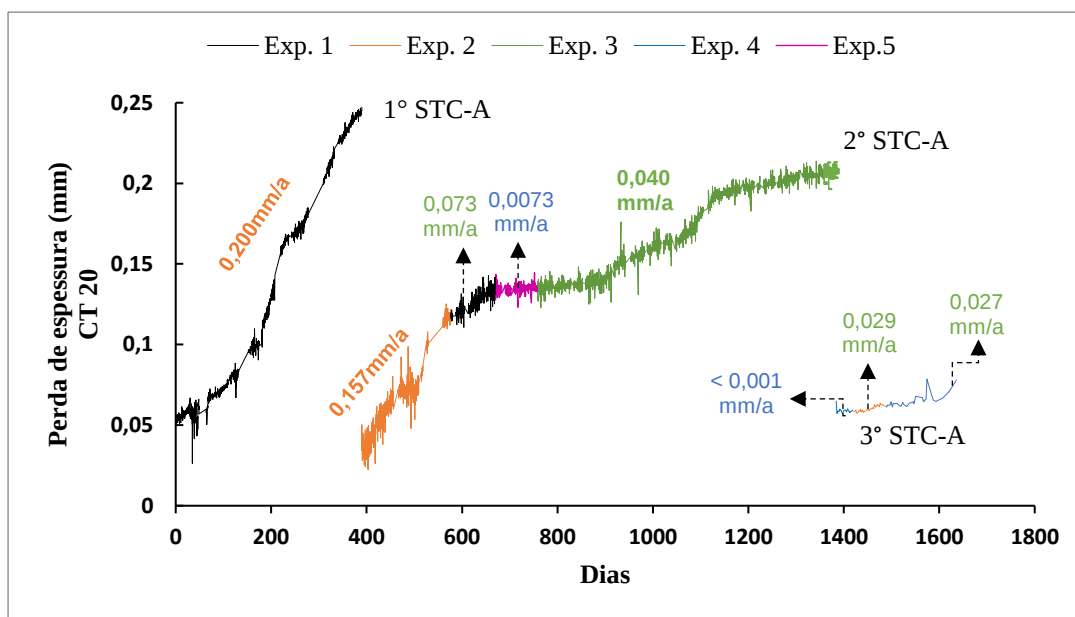


Figura 3 – Taxa de corrosão na entrada do trocador de calor ao longo dos experimentos de neutralização.

A injeção de água acre na tubulação de topo (Exp. 3) e entrada do trocador de calor (Exp. 4) garantiram taxas médias de corrosão inferiores a 0,05mm/ano na sonda STC-A. Isso indica que a elevada quantidade de amônia presente na água acre garantiu uma condição de pH do fluido que chega ao trocador de calor menos corrosivo do que quando comparado a DMEA. Além disso, a presença de enxofre na água acre promove a formação de sulfeto de ferro (FeS) que, em conjunto com o inibidor de corrosão, tende a atenuar o efeito agressivo do HCl no início de condensação desde que o pH seja superior a 6 ou não ocorra a dissolução do filme protetor (Gutzeit, 2000).

3.3 Taxas de corrosão estimadas pelas sondas RE instaladas no retorno de produto do trocador de calor (ponto B)

Após a análise dos cupons instalados, verificou-se a necessidade da instalação de uma sonda no cabeçote de retorno do trocador de calor (STC-B) devido a um processo de corrosão intenso detectado nessa região. Nesse local, foram analisadas as taxas de corrosão obtidas a partir do início do experimento 4 - injeção de água acre no trocador de calor e durante a repetição do experimento 2 – injeção de DMEA no trocador de calor. A Figura 4 apresenta as taxas de corrosão para estas condições. Verifica-se que para um mesmo experimento, as taxas avaliadas no ponto B de retorno do fluido no trocador de calor, são sempre maiores do que as taxas estimadas na entrada do trocador de calor (Fig. 2) e na tubulação (Figura 3) no mesmo período. Além disso as taxas de corrosão obtidas durante o experimento 4 foram muito mais elevadas que as obtidas para a repetição do experimento 2. Se por um lado a presença de enxofre e amônia reduziram a corrosão por condensação ácida na sonda STC-A, por outro, a formação de cloreto de amônia e bissulfeto de amônia (NH₄HS) possivelmente se acumularam na região do cabeçote de retorno do trocador de calor e causou taxas de corrosão elevadas na sonda STC-B durante o experimento 4. Os estudos de Damian and McCoy (1978) indicaram taxas de corrosão superiores a 10 mm/ano em ensaios de corrosão realizados a 93 °C em 14M NH₄HS.

Segundo Rue and Edmondson (2001) para um bom controle da formação de depósitos é desejável evitar a formação de zonas de estagnação que podem propiciar a formação e precipitação de sais. Entretanto, o cabeçote de retorno do trocador de calor, onde está instalado a sonda STC-B, faz parte da configuração de projeto do equipamento tendo como funcionalidade redirecionar o fluido condensado nos tubos inferiores e concluir o resfriamento do líquido (ver Figura 1). Esse local onde acontece a mudança de fluxo é preferencial para acúmulo dos sais neutralizados que são corrosivos na

presença de umidade e, por consequência podem causar taxas de corrosão superiores a 0,125 mm/ano na posição da sonda RE STC-B.

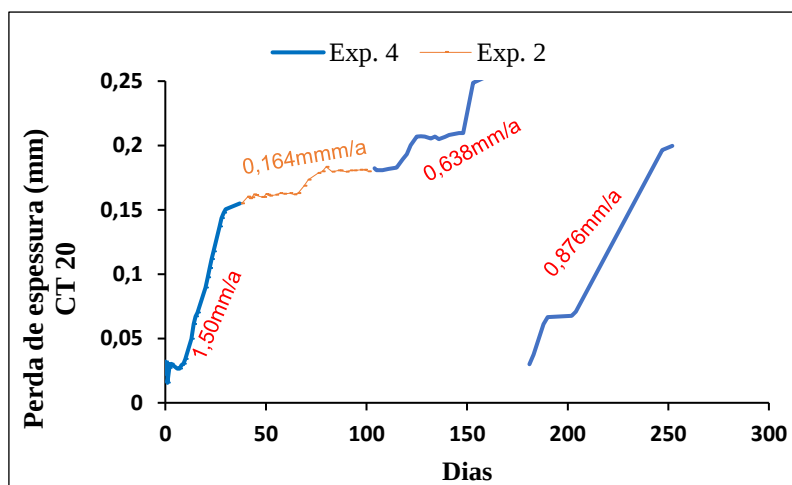


Figura 4 - Taxa de corrosão no retorno do trocador de calor ao longo dos experimentos de neutralização 4 e 2.

Segundo Vettters (2021), os sais neutralizados de cloreto de amônia e/ou bissulfeto de amônia, se não lavados adequadamente, tendem a aderir fortemente a superfície do aço e formarem depósitos. Isto indica que a água injetada na entrada do trocador de calor não conseguiu lavar e solubilizar adequadamente os sais formados ao longo do processo de resfriamento nos tubos de troca térmica, que se acumularam na parte inferior do cabeçote de retorno do trocador de calor. Estes sais podem formar uma solução aquosa ácida com pH inferior a 5 na região abaixo do depósito e causar taxas de corrosão localizada tão severas quanto a corrosão uniforme por condensação ácida (NACE, 2009). Enquanto que, a ausência de enxofre na DMEA (Exp. 2) garantiu taxas de corrosão menores na sonda STC-B; embora ainda alta e superiores a 0,125mm/ano devido a também uma possível formação do sal de hidrocloreto de amina e deficiência de lavagem causado pela mudança de fluxo e perda de velocidade nessa região.

3.4 Taxas de corrosão estimadas para os cupons de corrosão

Na configuração original do sistema de neutralização do topo da torre, a injeção de neutralizantes e água de lavagem eram feitos separadamente. O neutralizante a base de amina era injetada na fase vapor na tubulação de saída de topo da torre e a água de lavagem somente na tubulação de entrada do trocador de calor. Nesta configuração percebe-se uma taxa de corrosão elevada preferencialmente no cupom A (Figura 5). A modificação do sistema de neutralização com diluição dos neutralizantes na água de lavagem, segundo os experimentos deste estudo, promoveu redução considerável na corrosão do cupom A instalado na entrada do trocador de calor, mas elevou a taxa de corrosão média no cupom B instalado na região de retorno do trocador de calor (Figura 5). O experimento 3 com injeção de água acre na tubulação de topo foi a única condição que garantiu taxas inferiores a 0,125mm/ano em todos os cupons de corrosão. Quanto ao cupom C, instalado na saída do trocador de calor, a taxa de corrosão sempre se manteve inferior a 0,125mm/ano.

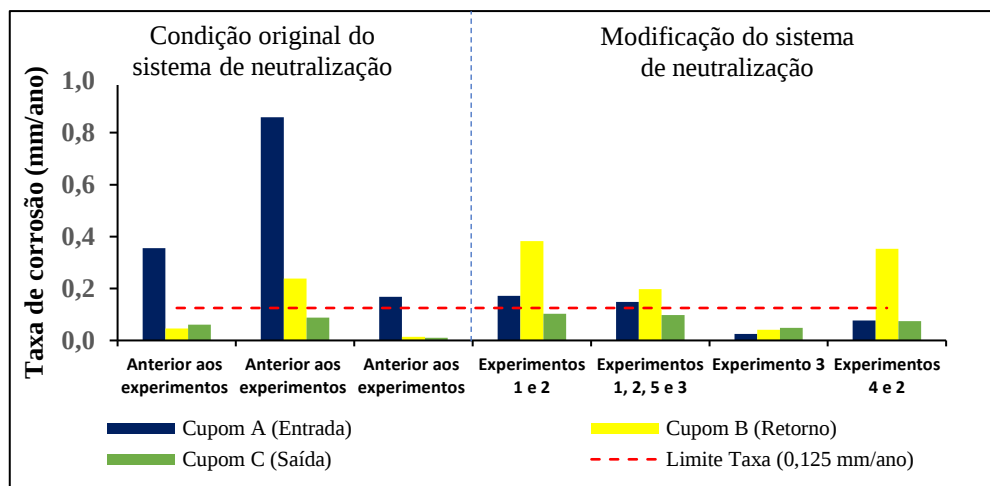


Figura 5 - Taxas de corrosão dos cupons antes e depois da modificação do sistema de neutralização.

Os gases que saem pelo topo das torres de fracionamento de petróleo são resfriados a temperaturas abaixo de 100 °C quando passam pelos tubos de troca térmica dos trocadores de calor. Logo, o neutralizante injetado na fase vapor não garantiu um pH alto suficiente para controlar a corrosão na região de início de condensação onde há maior concentração de ácido clorídrico e que causou taxas de corrosão de até 0,86mm/ano no cupom A.

A redução média da taxa de corrosão no cupom A pressupõe afirmar que o neutralizante diluído na água de lavagem garante um pH maior da solução após reagir com o condensado ácido. Por outro lado, uma maior eficiência da neutralização ácida desloca a reação para a direita $[HCl (Aq) + NH_3 (Aq) = NH_4Cl (Aq)]$ formando o sal de cloreto de amônia ou hidrocloreto de amina a depender do tipo de neutralizante. Este sal tende a acumular-se na região de mudança de fluxo que ocorre no cabeçote de retorno do trocador de calor e onde está instalado o cupom B que indicou taxas de corrosão normalmente superiores a 0,125mm/ano. Segundo Sun and Fun (2010), a taxa de corrosão pode exceder 25,4 mm/ano em regiões logo após a condensação onde a concentração do sal neutralizado tende a ser maior.

O cupom C está localizado numa região de saída de fluido do trocador de calor onde todo o gás já foi condensado e o líquido encontra-se numa condição com menor temperatura e mais diluído/neutralizado em relação aos cupons A e B. Isto explica as taxas de corrosão sempre inferiores a 0,125 mm/ano independentemente do tipo de neutralizante e configuração do sistema de neutralização. No estudo de Armistead et al (2015) a taxa de corrosão dos cupons instalados na saída do trocador de calor, após injeção da água com neutralizante, apresentaram taxas de corrosão baixa inferiores a 0,001mm/ano. A taxa de corrosão por cloreto de amônia vai reduzindo à medida que se encontra mais diluído (Sun and Fun, 2010). Esta mesma analogia pode ser feita comparando a mudança do ponto de injeção do neutralizante. A injeção de água acre na tubulação de topo da torre (experimento 3) força a condensação acontecer nessa região e o fluido chega ao trocador de calor numa condição mais diluída e neutralizada que implicou em taxas inferiores a 0,125mm/ano nos cupons de corrosão. Enquanto que, quando esse mesmo neutralizante foi injetado na tubulação de entrada do trocador de calor no experimento 4, a condensação iniciou no trocador de calor e as maiores taxas de corrosão aconteceram no cupom B (Fig. 5) e sonda RTC-B (Fig. 4) que estão na região de retorno do trocador de calor.

3.5 Influência da variação dos teores de Cl, Fe e pH nas taxas de corrosão

A Tabela 2 apresenta a média da taxa de corrosão e das variáveis analíticas (cloreto, ferro e pH), com desvio padrão, para cada experimento de neutralização. Observa-se uma tendência de redução do teor de cloreto ao longo do tempo causada pela melhoria no processo de dessalgação do petróleo ao longo dos experimentos de neutralização. O pH eleva-se em acordo com essa tendência.

O neutralizante DMEA não conseguiu controlar a corrosão para níveis elevados de teor de cloreto (superior a 100 ppm) conforme observado a elevada taxa de corrosão e teor de ferro nos experimentos 1 e 2 (Tabela 2).

Quando a água acre foi injetada no experimento 5, nota-se um aumento do pH e uma redução considerável no teor de ferro e taxa de corrosão em comparação com os experimentos anteriores. Na sequência foi paralisado a injeção de DMEA e deixado somente a injeção de água acre na tubulação de topo (Experimento 3). Este experimento manteve o pH mais elevado e foi realizado com quantidades altas de cloreto, semelhante a condição com os dois neutralizantes (experimento 5), e percebe-se a manutenção do teor de ferro mais baixa em comparação aos experimentos 1 e 2. Entretanto, a taxa de corrosão média da STU ainda foi considerada alta devido a corrosão localizada comentada no item 3.1 (Figura 2).

A alteração do ponto de injeção de água acre da tubulação de topo (experimento 3) para a entrada do trocador de calor (experimento 4), ainda que operando com o teor de cloreto médio menor e maior faixa de pH, não conseguiu controlar satisfatoriamente a corrosão, principalmente na região de retorno do trocador de calor onde as taxas foram superiores a 0,25mm/ano. Por outro lado, a repetição do experimento 2 com teor de cloreto médio próximo de 50 ppm e pH médio de 6,97 reduziu o teor de ferro e taxa de corrosão para valores próximos de 0,16mm/ano na região de mudança de fluxo do trocador de calor. As taxas médias de corrosão na tubulação (STU) e entrada do trocador de calor mantiveram-se inferiores a 0,125mm/ano.

Tabela 2 - Média da taxa de corrosão e variáveis analíticas durante os experimentos de neutralização.

Parâmetros Analíticos						Experi- mentos	Taxas de corrosão (mm/ano)					
Cloreto Médio (ppm)	Desvio Padrão	pH	Desvio Padrão	Teor de ferro (ppm)	Desvio Padrão		STU	Desvio Padrão	STC_A	Desvio Padrão	STC_B	Desvio Padrão
194,94	63,80	5,86	0,30	6,80	7,10	Exp. 1	✗ 0,93	0,73	⚠ 0,20	0,00		0,00
175,82	83,80	6,01	0,60	36,50	37,10	Exp. 2	✗ 0,28	0,03	⚠ 0,25	0,00		0,00
145,46	54,30	5,68	0,70	6,00	9,00	ExpR. 1	✗ 0,66	0,00	✓ 0,07	0,00		0,00
133,86	72,80	6,96	0,80	1,90	5,90	Exp. 5	✓ 0,06	0,00	✓ 0,01	0,00		0,00
135,72	61,60	7,24	0,40	2,10	5,30	Exp. 3	✗ 0,40	0,12	✓ 0,04	0,00		0,00
62,82	36,50	7,17	0,50	5,40	3,30	Exp. 4	✓ 0,03	0,00	✓ 0,00	0,00	✗ 1,50	0,00
51,29	45,90	6,97	0,30	1,00	1,10	ExpR. 2	✓ 0,01	0,00	✓ 0,03	0,00	⚠ 0,16	0,00
45,29	33,70	7,46	0,30	4,80	5,90	ExpR. 4	⚠ 0,15	0,00	✓ 0,03	0,00	✗ 0,64	0,00

A tubulação e trocador de calor fazem parte do sistema de topo da torre e a corrosão pode ser considerada aceitável quando as taxas de corrosão são inferiores a 0,125mm/ano segundo a norma NACE TM0169 (2021). Segundo Groysman (2010), um teor de ferro acima de 0,5ppm é considerado alto. Experiências praticadas em refinarias têm indicado que um pH mantido na faixa de 5,5 a 6,5 no vaso acumulador tem sido um bom guia para manter a corrosão sob controle nos condensadores de topo da torre de fracionamento atmosférica (Branden and Petersen, 1998). O neutralizante DMEA conseguiu controlar o pH dentro da faixa recomendada no vaso separador, mas a taxa de corrosão no sistema de topo e o teor de ferro foram elevados nos primeiros experimentos independente do ponto de injeção do neutralizante DMEA (experimentos 1 e 2). As taxas de corrosão dos cupons A e B também foram superiores a 0,125mm/ano neste período (Figura 5). Ou seja, essa faixa recomendada de pH no vaso acumulador não pode ser interpretada como uma regra rígida e o aditivo químico não conseguiu garantir uma taxa de corrosão desejável no sistema de topo da torre para níveis elevados de teor de cloreto acima de 100ppm. Em acordo com o observado, segundo Subramaniam (2021), os sistemas de topo de torre de destilação de petróleo que operam com teor de cloreto acima de 100 ppm tornam o controle da corrosão difícil.

Percebe-se que a presença da neutralizante água acre na tubulação de topo, durante os experimentos 5 e 3, promoveu o aumento do pH para a faixa de 6,5 a 7,5 e reduziu a taxa de corrosão e o teor de ferro em comparação a repetição do experimento 1 (ExpR. 1) que operou com quantidades semelhantes de teor de cloreto e superiores a 100ppm. Os três cupons de corrosão do trocador de calor também apresentaram taxas de corrosão inferiores a 0,125mm/ano no experimento 3. A água acre é obtida através do resíduo de processamento da unidade de craqueamento catalítico (FCC) e tem como vantagem a redução de custos de processo se comparada a DMEA que é um aditivo comprado. A água acre, em comparação a DMEA, garantiu taxas médias de corrosão e teores de ferro menores em condições com teor de cloreto acima de 100ppm e quando injetada na tubulação de topo da torre. Porém, devido a corrosão localizada observada na extremidade do elemento sensor, este experimento 3 não garantiu taxas de corrosão desejáveis e inferiores a 0,125mm/ano. Segundo Cypriano (2009) um pH maior que 6,5 promove a quebra da camada estável de sulfeto de ferro (FeS) e aumenta as chances de corrosão localizada sob depósito a partir dos sais formados por cloreto (Cl^-) e bissulfeto (HS^-) com o neutralizante em excesso.

Comparando os neutralizantes DMEA (ExpR. 2) e água acre (Exp.4) quando injetados na entrada do trocador de calor, e em condições de teor de cloreto inferior a 100ppm e pH semelhantes, observa-se que o neutralizante DMEA garantiu taxas de corrosão e teor de ferro bem menores em relação a água acre, mas ainda superior a 0,125mm/ano na sonda STC-B. No estudo de Ponciano and Gonçalves (2007) utilizando neutralizante comercial ou água amoniacal, a taxa de corrosão por perda de massa do cupom em teste de imersão foi superior a 0,25mm/ano em diferentes concentrações do inibidor de corrosão considerando uma concentração de 40 ppm de ácido clorídrico e pH controlado em 6,0. No estudo de Subramaniam (2020) realizado em uma refinaria de petróleo, o teor de ferro foi inferior a 0,5 ppm e a taxa de corrosão do sistema de topo das torres de destilação atmosférica e a vácuo foram inferiores a 0,076 mm/ano, segundo os resultados de perda de massa do cupom de corrosão instalado num trocador de calor, para um teor cloreto inferior a 25 ppm e pH médio de 6,5. Logo, é necessário melhorias no processo de dessalgação e injeção de soda do petróleo para redução no teor de cloreto para valores próximo de 25 ppm de modo a garantir uma melhor eficiência de neutralização e controle do processo corrosivo com taxa de corrosão inferior a 0,125 mm/ano no sistema de topo da torre de destilação atmosférica deste estudo.

Em relação ao teor médio de ferro (Fe), analisando os valores de desvio padrão, vemos que houve grandes variações em sua medida. Isto acontece porque durante a corrosão, os produtos de corrosão muitas vezes permanecem parcialmente aderidos as paredes das tubulações e formam depósitos. Estes produtos aderidos são expelidos ao longo do tempo aleatoriamente juntamente com o restante do produto de corrosão alterando os teores de Fe aleatoriamente. Assim, considerando somente o teor médio de Fe, a medida do teor de Fe não foi eficaz na determinação do comportamento das taxas de corrosão durante cada experimento. Porém, o mesmo pode ser comparado qualitativamente com a variação na taxa de corrosão. Além disso, essa medida é resultado da corrosão que ocorre desde a tubulação que sai do topo da torre até o vaso separador, enquanto as técnicas de monitoramento corrosionais são instaladas em locais específico no trocador de calor e tubulação. A variação do teor de Fe apresentou uma tendência similar a observada para a variação da taxa de corrosão estimada pelas sondas RE e cupons de corrosão. Isto demonstra que as técnicas de monitoramento corrosionais foram instaladas em locais representativos nos equipamentos de processo. Por outro lado, se a taxa de corrosão fosse baixa e o teor de ferro tivesse se comportado alto, provavelmente o local monitorado não estaria representando a região de maior intensidade da corrosão.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os locais de monitoramento de taxas de corrosão por sondas RE foram efetivos na avaliação do comportamento da taxa de corrosão do sistema de topo da torre de destilação atmosférica conforme alteração do tipo de neutralizante e ponto de injeção.

A tendência da taxa de corrosão das sondas RE e cupons de corrosão tiveram uma boa correlação com a variação da concentração total de ferro durante os experimentos de neutralização.

A alteração do teor de cloreto e sua neutralização, conforme o tipo de neutralizante e ponto de injeção, modificaram o pH e a intensidade dos mecanismos de corrosão mantendo a taxa de corrosão preferencialmente alta (superior a 0,125

mm/ano) observados nos pontos de monitoramento por cupons de corrosão e sondas de resistência elétrica.

A repetição do experimento de número 2 controlando o pH próximo de 7,0, para um teor médio de cloreto de 51,29ppm, foi a condição que garantiu os melhores resultados de taxas de corrosão das sondas RE instaladas na tubulação e nos cabeçotes de entrada e retorno do trocador de calor.

5. REFERÊNCIAS

- Armistead, K., Leslie, D., Strong, Rusty., 2015. "Crude Unit Overhead Corrosion Control Successfully Driven by Ionic Modeling", *NACE Corrosion*, No. 6010.
- Cypriano, D. L. N., Ponciano, J. A. C., Jambo H.C. M., 2010. "Crude unit overhead corrosion – pH profile and corrosion rate of carbon steel under controlled condensation". *Materials and Corrosion*, Vol. 61, No. 11. 955p.
- Damian, D.G., McCoy, J.D., 1978. "Prevention of Corrosion in Hydrosulfurizer Air Coolers and Condensers". *Materials Performance*. Vol.17, No. 12, pp. 23.
- Groysman, A., 2010. "Corrosion for everybody". *Corrosion Monitoring*, Vol. 1, pp. 189-207.
- Gutzeit, J., 2000. "Effect of Organic Chloride Contamination of Crude Oil on Refinery Corrosion". *Corrosion* 200, No 694.
- Merrick, R.D., Auerbach, T., 1983. "Crude Overhead Corrosion Control". *Materials Performance*, pp. 15.
- Norma API 571, 2011. "Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry".
- Norma ASTM G1, 2017: "Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens".
- Norma NACE, 2009. "Crude Distillation Unit – Distillation Tower Overhead System Corrosion". Publication 340109.
- Norma NACE TM0169, 2021. "Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals".
- Ponciano, J. A. C., Gonçalves, J. C., 2007 "Corrosão em sistemas de topo de unidades de destilação". *Petro & Química*.
- Rue, J.; Edmondson, J. G., 2001 "Control of Salt-Initiated Corrosion in Crude Unit Overhead Systems". *Corrosion* 2001, No. 1538.
- Saxena, R.C., Chauhan, R.K., Nand J., Jayaraman, A., 2002 "Inhibitor screening test for refinery overhead systems". *Materials Performance*, Vol. 41, No 5, pp. 36–39.
- Sun, A., Fun, D., 2000. "Prediction, Monitoring, and Control of Ammonium Chloride Corrosion in Refining Processes". *Corrosion* 2000, No. 10359.
- Subramanian, C., 2020. "Corrosion prevention of crude and vacuum distillation column overheads in a petroleum refinery". *Process Safety Progress*, pp. 1-10.
- Vetters, E., 2021. "Neutralising amine selection for crude units". *Petroleum Technology Quarterly*, No. 1002636, pp. 79.

6. RESPONSABILIDADE AUTORAL

EFFECT OF NEUTRALISER TYPE AND INJECTION POINT ON CORROSION IN THE OVERHEAD SYSTEMS OF ATMOSPHERIC CRUDE DISTILLATION

Delaney Gomes Marques, delaneymarques@gmail.com¹

Bruna Corina Emanuely Schibichski Kurelo, brunakurelo@utfpr.edu.br²

Paulo César Borges, pborges@utfpr.edu.br³

¹²³Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000. Ecoville. Curitiba - PR 81280-340

Abstract. The heat exchangers of the top system of the atmospheric petroleum distillation tower have severe problems of corrosion by acid condensation, mainly by hydrochloric acid. In order to mitigate this corrosive process were used dimethylethanolamine (DMEA) and an ammonia-rich water that is generated in the fluidized catalytic cracking unit (FCC) diluted alternatively in the washing water, with the option of being injected into the outlet pipe from the top of the tower or into the inlet pipes of the heat exchangers. The combination of the neutralizer type and the injection point was divided into five experiments. In each experiment, the corrosion rate was monitored using electrical resistance probes (RE) and corrosion coupons installed in the outlet pipe of the top of the tower and in a heat exchanger. In parallel, was monitored the variation of chloride, pH and iron concentration obtained from the analysis of condensed water from the top tower system that accumulates in the separator vessel. The results of the relationship between these corrosional and analytical process variables indicated that the repetition of the experiment with DMEA injection in the inlet pipes of heat exchangers, for a situation of chloride content close to 51,3 ppm and controlled pH at 7.0, was the neutralization condition that ensured the best average rates of corrosion and iron concentration.

Keywords: Atmospheric Distillation Tower, Overhead System, Neutralisers, Injection Point, Corrosion Rates.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.