



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO DA CORROSÃO NAFTÊNICA EM PLANTA DE  
DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA DE PETRÓLEO**

Anderson Leonardo Lucchese  
129212

Orientadora:  
Jane Zoppas Ferreira

Dezembro de 2010

## Sumário

LISTA DE TABELAS .....	4
LISTA DE FIGURAS .....	5
RESUMO .....	7
1 INTRODUÇÃO .....	8
2 OBJETIVOS.....	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	11
3.1 Ácidos Naftênicos.....	11
3.2 Corrosão Naftênica.....	12
3.2.1 Acidez do Petróleo.....	15
3.2.2 Teor de Enxofre .....	17
3.2.3 Temperatura .....	19
3.2.4 Turbulência e Velocidade de Fluxo.....	20
3.2.5 Estado físico do produto .....	22
3.2.6 Composição química do material.....	23
3.3 Métodos de Prevenção.....	25
3.3.1 Mistura de crus.....	25
3.3.2 Injeção de inibidores de corrosão .....	25
3.3.3 Adaptações metalúrgicas.....	26
3.3.4 Neutralização de ácidos presentes.....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Estudo de caso .....	28
4.2 Destilação Atmosférica.....	28
4.3 Controle de Acidez .....	31
4.4 Controle de corrosão.....	31
4.5 Processamento de Petróleos Ácidos na REFAP S.A.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	45

5.1 Influência da Acidez na Corrosão .....	45
5.1.1 Petróleo .....	46
5.1.2 Diesel Leve .....	49
5.1.3 Diesel Pesado .....	51
5.1.4 RAT U01 .....	52
5.2 Distribuição de Acidez e Influência do Tipo de Petróleo Processado .....	53
6 CONCLUSÕES .....	58
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	59
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação do IAT obtido pelas normas ASTM D-664 e D-974 (12).....	16
Tabela 2 - Corrosão em cupons (mpy)(14).....	16
Tabela 3 - Taxas de corrosão do aço carbono, observados em cupons expostos a fase líquida e fase vapor (24).....	23
Tabela 4 - Características de alguns petróleos nacionais .....	40
Tabela 5 - Limites de acidez medidos em laboratório para campanha.....	41
Tabela 6 - Categorização qualitativa das Taxas de corrosão do aço carbono para Sistemas de Produção de Petróleo (31) .....	45

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula Geral para Ácidos Naftênicos.....	11
Figura 2 - Exemplos de Ácidos Naftênicos (3).....	12
Figura 3 - Locais e grau de probabilidade de ocorrência de corrosão naftênica em planta de destilação.....	13
Figura 4 - Superfície corroída em tubulação com escoamento turbulento (9).....	14
Figura 5 - Corrosão alveolar por condensação no costado da torre. ....	14
Figura 6 - Corrosão homogenia no costado da torre (pele de laranja). ....	15
Figura 7 - Prováveis mecanismos de auxílio e/ou passivação da corrosão por ácidos naftênicos (18).....	19
Figura 8 - Taxas de corrosão de ligas ferrosas em função da temperatura (6) .....	20
Figura 9 - Locais preferenciais de corrosão por turbulência em tubulações (11). ....	22
Figura 10 - Taxa de corrosão de diferentes materiais em autoclave a 320°C e 2,5 kgf/cm <sup>2</sup> (26). .....	24
Figura 11 - Esquema de destilação atmosférica.....	30
Figura 12 - Equipamento para medição de espessura por Ultra som. ....	32
Figura 13 - Fluxograma de indicação de ponto de controle de corrosão em petróleo (PONTO 1) .....	34
Figura 14 - Ponto de controle de corrosão em petróleo (PONTO 1) .....	35
Figura 15 - Fluxograma de indicação de ponto de controle de corrosão em petróleo (PONTO 2) .....	35
Figura 16 - Ponto de controle de corrosão em petróleo (PONTO 2) .....	35
Figura 17 - Fluxograma de indicação de ponto de controle de corrosão em diesel leve (PONTO 3).....	36
Figura 18 - Ponto de controle de corrosão em diesel leve (PONTO 3).....	36
Figura 19 - Fluxograma de indicação de ponto de controle de corrosão em diesel pesado (PONTO 4).....	37
Figura 20 - Ponto de controle de corrosão em diesel pesado (PONTO 4) .....	37
Figura 21 - Fluxograma de indicação de ponto de controle de corrosão em RAT (PONTO 5) ..	38

Figura 22 - Ponto de controle de corrosão em RAT (PONTO 5) .....	38
Figura 23 - Percentual de petróleos processados e IAT's de ago/08 a mar/09 .....	42
Figura 24 - Taxa de cupons de corrosão RCI .....	43
Figura 25 - Taxa de cupons de corrosão e IAT do DL .....	44
Figura 26 - Taxa de cupons de corrosão e IAT do DP .....	44
Figura 27 - IAT e taxas de corrosão mensais na entrada dos fornos da U01 de agosto de 2009 a julho de 2010. ....	46
Figura 28 - IAT e taxas de corrosão mensais na entrada dos fornos da U50 de agosto de 2009 a julho de 2010. ....	46
Figura 29 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de transferência da U01 de agosto de 2009 a julho de 2010. ....	47
Figura 30 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de transferência da U50 de agosto de 2009 a julho de 2010 .....	48
Figura 31 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de diesel leve da U01 de agosto de 2009 a julho de 2010 .....	49
Figura 32 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de diesel leve da U50 de agosto de 2009 a julho de 2010 .....	50
Figura 33 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de diesel pesado da U01 de agosto de 2009 a julho de 2010 .....	51
Figura 34 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de diesel pesado da U50 de agosto de 2009 a julho de 2010 .....	52
Figura 35 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de RAT da U01 de agosto de 2009 a julho de 2010 .....	53
Figura 36 - IAT médios mensais da unidade 50 no período de fevereiro a julho de 2010. ....	54
Figura 37 - IAT médios mensais da unidade 01 no período de fevereiro a julho de 2010. ....	55
Figura 38 - IAT médios mensais da simulação e das amostragens de petróleo da U01 no período de fevereiro a julho de 2010. ....	56
Figura 39 - IAT médios mensais da simulação e das amostragens de diesel leve, diesel pesado e RAT da U01 no período de fevereiro a julho de 2010. ....	56

## RESUMO

A corrosão naftênica é um tipo peculiar de corrosão que ocorre em refinarias de petróleo, devido à presença de ácidos naftênicos. Uma maneira de mensurar a acidez de um petróleo é pelo índice de acidez total (IAT). A corrosão naftênica depende não só da acidez do petróleo, mas também da temperatura, velocidade de fluxo, presença de fluxo bifásico, tipo de ácidos presentes e composição do material exposto. Para se evitar ou diminuir a corrosão naftênica são utilizados métodos de mistura de petróleos, adição de inibidores de corrosão e adaptações metalúrgicas, entre outros. A fim de estudar a influência do IAT nas taxas de corrosão, o presente trabalho avaliou as variações de acidez das misturas de petróleo processados na refinaria Alberto Pasqualini - REFAP S.A. no período de agosto de 2009 a julho de 2010, comparando estes índices com as taxas de corrosão de pontos específicos das duas plantas de destilação desta refinaria. Além disto, o estudo avaliou a influência do tipo de petróleo processado na distribuição de acidez nos subprodutos da destilação atmosférica. Ao fim, o método de amostragem de acidez e comparação com taxas de corrosão, utilizado neste trabalho, não se mostrou completamente eficaz, pois a utilização de médias mensais pode mascarar picos de acidez que levariam a aumento significativo na corrosão. Foram verificadas baixas taxas de corrosão para IAT's abaixo de  $1,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$ , com pouca influência das variações da acidez na corrosão. Petróleos importados de alta acidez foram processados e mostraram que após destilação têm maior parte da acidez concentrada em subprodutos leves, como Diesel Leve. Já petróleos nacionais concentram sua acidez em subprodutos pesados, como Diesel Pesado e Resíduo Atmosférico, mostrando que estes petróleos tem uma concentração maior de ácidos naftênicos pesados.

**Palavras-Chave:** corrosão naftênica, índice de acidez total, destilação atmosférica

## 1 INTRODUÇÃO

No refino de petróleo, os equipamentos estão constantemente expostos à ação de compostos como ácidos naftênicos, sulfetos, cloretos e carbonatos, levando à diminuição de sua vida útil.

A escolha dos materiais utilizados na execução de projetos de uma planta petroquímica considera os diferentes compostos encontrados em petróleo, porém, as diferentes composições dos petróleos encontrados em diversas partes do mundo dificultam a escolha de um material que resista a todas as condições de processo.

As plantas de refino do Brasil exemplificam perfeitamente esta situação, pois foram inicialmente projetadas para processamento de petróleos importados e, a partir dos anos 80, passaram a processar petróleos nacionais, ambos com características distintas. Os petróleos nacionais possuem menor teor de compostos de enxofre e nitrogenados, são mais pesados ( $^{\circ}$ API menor) e são mais ácidos, em geral, se comparados aos petróleos importados.

Um dos índices que mede a agressividades de petróleos é o *Índice de Acidez Total* (IAT), o qual avalia a quantidade de ácidos presentes, sejam eles ácidos naftênicos, graxos ou inorgânicos.

A presença de ácidos naftênicos em petróleo promove a aparição de uma forma de ataque chamada de Corrosão Naftênica, cuja presença é observada, principalmente, em unidades de destilação atmosférica e a vácuo, devido à faixa de temperatura de ebulição destes ácidos.

O aumento no valor do IAT nem sempre está relacionado com a presença de uma quantidade maior de ácidos naftênicos, por isso há grande dificuldade de se relacionar este índice com a ocorrência de corrosão naftênica. Além disso, outros fatores podem afetar a corrosão por ácido naftênicos (1). A presença de enxofre (S), por exemplo, pode minimizar a corrosão naftênica, pois compostos de S, principalmente o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), reagem com os aços formando uma película que protege contra a corrosão naftênica, porém, acima de uma concentração máxima de S, a corrosividade se agrava e a taxa de corrosão cresce novamente. (1).



O processamento de petróleos com acidez cada vez mais elevada exige a utilização de métodos de avaliação, prevenção e diminuição do desgaste dos materiais. Adaptações metalúrgicas, utilização de inibidores de corrosão, neutralização de ácidos e mistura de diferentes tipos de “crus” para diminuição de acidez do petróleo processado são artifícios utilizados mundialmente para maximizar a vida dos equipamentos e tubulações das plantas petroquímicas.

A Refinaria Alberto Pasqualini S.A. (REFAP S.A.), localizada em Canoas-RS, empresa que será foco deste estudo, mostra, claramente, a eficiência destes métodos de prevenção, em especial, a mistura de petróleos e a substituição de materiais de tubulações e equipamentos em locais específicos das plantas. A REFAP S.A. possui duas plantas (ou unidades) de destilação atmosférica, as quais processam diferentes misturas de petróleo que são escolhidas de maneira a minimizar o ataque do petróleo e derivados aos equipamentos de cada uma das plantas de destilação. As diferenças das características das misturas de petróleo processadas, dos materiais utilizados e das taxas de corrosão destas duas unidades de processamento da REFAP S.A. serão avaliadas e comparadas neste trabalho.

## **2 OBJETIVOS**

O presente trabalho tem por objetivos avaliar os acontecimentos relacionados à corrosão naftênica ocorridos nas plantas de destilação da REFAP S.A., comparando os índices de acidez de produtos com as taxas de corrosão obtidas pelo acompanhamento de cupons colocados em pontos específicos das unidades, além de relacionar a influência do tipo de petróleo na distribuição de acidez nos subprodutos da destilação.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ácidos Naftênicos

O termo “ácidos naftênicos” é normalmente usado, na indústria do petróleo, como referência a todos os ácidos orgânicos presentes nos crus. Mas, teoricamente, ácidos naftênicos são compostos formados por um anel alifático com cinco carbonos ligado a um grupo alquil com uma terminação carboxila que pode ser representado pela fórmula abaixo Figura 1 (2).

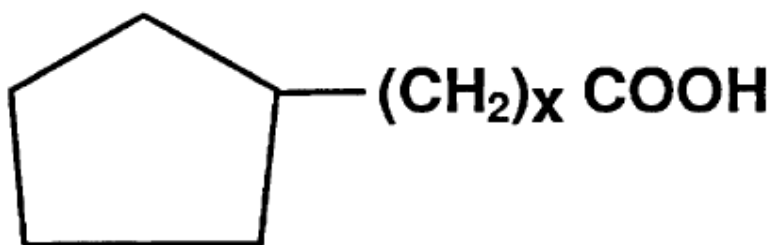


Figura 1 - Fórmula Geral para Ácidos Naftênicos

Turnbul (3) apresenta um conceito mais abrangente, no qual ácidos naftênicos são compostos saturados baseados em um ou mais anéis de cinco ou seis carbonos com uma terminação carboxila. Na Figura 2 podemos ver alguns exemplos de ácidos naftênicos e suas características.

Estes ácidos encontram-se dissolvidos no petróleo e cortes em composição e quantidade variadas e se concentram nas frações mais pesadas, pois apresentam faixa de ebulição entre 177 e 343 °C e pesos moleculares que variam de 200 a 700 g/mol. Para alguns petróleos nacionais o pico de concentração pode aparecer na faixa de gasóleo pesado (corte da destilação a vácuo), enquanto para outros, este pico se encontra na faixa do diesel pesado (4).

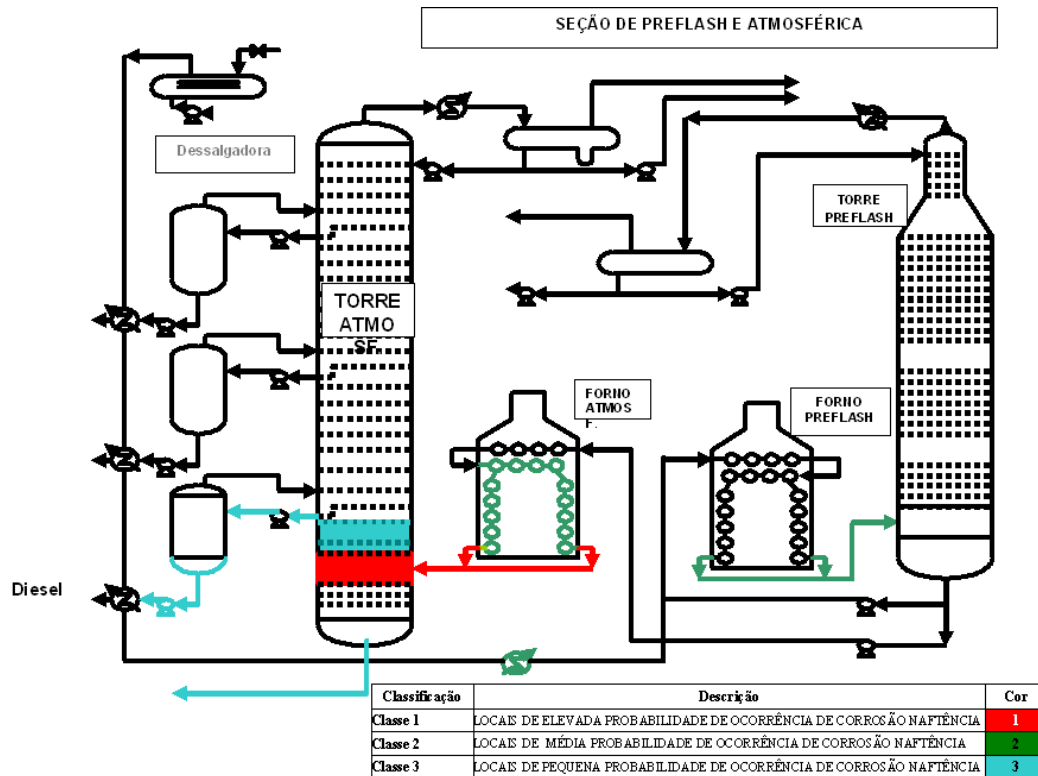
Designação	Fórmula Estrutural	Ponto de Ebulição (°C)	Massa Molar	Número de Carbono
Ácido carboxílico ciclopentano		216	114	6
Ácido carboxílico ciclohexano		232	128	7
Ácido acético ciclohexano		242	142	8
Ácido propiônico ciclohexano		276	156	9
Ácido butírico ciclohexano		-	170	10
Ácido naftênico comercial		270 to 324	244	10 to 18

**Figura 2 - Exemplos de Ácidos Naftênicos (3)**

Petróleos possuem uma gama enorme de ácidos naftênicos e cada região de extração possui crus com composições singulares. Seifert (5) reportou a presença de 1500 compostos diferentes em um cru venezuelano. Como a corrosividade está ligada diretamente ao tipo de ácido presente, trabalhos têm sido realizados para caracterizar os ácidos de cada tipo de petróleo, porém são trabalhos onerosos e complexos (6).

### **3.2 Corrosão Naftênica**

No refino de petróleo a corrosão naftênica ocorre em temperaturas entre 180 e 370 °C. Estas temperaturas são geralmente atingidas nos fornos de aquecimento antes das torres atmosférica e à vácuo, nas linhas de transferência destes fornos para as torres, em algumas bandejas e nas linhas e equipamentos de alguns cortes das torres (7). Na Figura 3 estão ilustrados os trechos mais susceptíveis a este tipo de corrosão.



**Figura 3 - Locais e grau de probabilidade de ocorrência de corrosão naftênica em planta de destilação.**

A corrosão naftênica é influenciada por vários parâmetros: acidez do petróleo, tipos de ácidos naftênicos presentes, teor de S, temperatura, turbulência e velocidade de fluxo, grau de vaporização e existência de fluxo bifásico, composição química do material (4, 8). Este tipo de corrosão pode se apresentar de duas formas distintas. No primeiro caso ela pode estar associada ao escoamento do produto e, desta forma, ser bastante influenciada pelas altas tensões de cisalhamento decorrentes do fluxo multifásico (7). Desta forma o material atacado apresentará sulcos que acompanham o sentido do fluxo como visto na Figura 4.



**Figura 4 - Superfície corroída em tubulação com escoamento turbulento (9).**

Outra forma de corrosão naftênica se dá em situações em que a velocidade de escoamento é baixa (menor que 4 m/s), neste caso o mecanismo corrosivo é por condensação dos vapores com ácidos naftênicos que atacam o ferro em aços, além do cobre, formando naftenatos metálicos solúveis, apresentando-se na forma de pites isolados ou agrupados (Figura 5). Existe ainda a possibilidade de a corrosão ser uniforme, assumindo uma aparência de pele de laranja como pode ser visto na Figura 6 (4, 7).



**Figura 5 - Corrosão alveolar por condensação no costado da torre.**

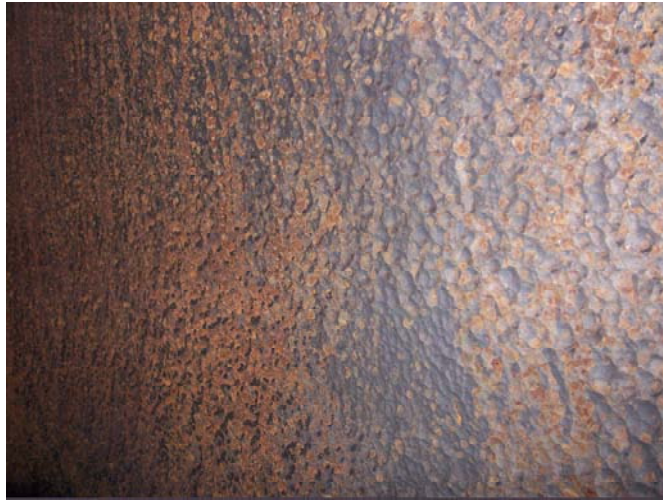


Figura 6 - Corrosão homogênea no costado da torre (pele de laranja).

### 3.2.1 Acidez do Petróleo

A acidez do petróleo é controlada, como já citado anteriormente, pelo IAT, cujo procedimento segue as normas ASTM D-974 (10) e ASTM D-664 (11). O IAT avalia a quantidade de ácidos presentes, através da medição do consumo de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas (mg), necessário para neutralizar um grama (1 g) do produto, seja petróleo ou derivados.

Tanto o método da ASTM D-974, que é uma titulação colorimétrica, quanto o da ASTM D-664, que é uma titulação potenciométrica, medem a quantidade de todos os ácidos presentes na mistura, sejam eles ácidos naftênicos, graxos ou inorgânicos.

O método mais utilizado para controle de acidez em petróleo é o potenciométrico (D-664), porém este apresenta valores de 30 a 80% maiores que o colorimétrico (D-974), como apresentado por Piehl (12). A tabela 1 apresenta essa comparação.

Tabela 1 - Comparação do IAT obtido pelas normas ASTM D-664 e D-974 (12)

PETRÓLEO	IAT (mg KOH/g)	
	ASTM D-664	ASTM D-974
South Belridge	9,0	6,4
Cymric Heavy	8,2	6,5
Cymric Heavy	8,0	6,4
Midway Special	8,4	6,4

Derungs (13) afirma que um petróleo pode ser considerado ácido quanto apresenta IAT igual ou superior a 0,5 mg KOH g<sup>-1</sup>. Porém um estudo realizado em uma refinaria por Nugent e Dobis (14) mostrou que, mesmo processando petróleos com IAT menores que 0,5 mg KOH/g, poderia haver corrosão de até 15,2 mpy (0,39 mm/ano) em aço carbono de alguns pontos da planta, como podemos ver na tabela 2.

Tabela 2 - Corrosão em cupons (mpy)(14)

Location	Material	Corrosion Rate
542 Vac Tower	UNS N06625	0.02
Wash Oil Section	304L	0.1
	316L	0.1
	5 Cr	4.4
	9 Cr	9.2
	410	12.5
	Carbon Steel (SA516-70)	15.2
544 Vac Tower	UNS N06625	0.02
Gas Oil Section	316L	0.02
	9 Cr	9.9
	5 Cr	11.1
	Carbon Steel (SA516-70)	12.5
	410	12.8
	304L	12.9

Como dito anteriormente, os métodos utilizados atualmente para controle de acidez medem todos os ácidos presentes, o que dificulta relacionar o IAT com a corrosão naftênica. Tendo isso em vista, a Petrobrás desenvolveu uma metodologia para determinar o grau de acidez naftênica, denominado Número de Acidez Naftênica



(NAN) e calculado pela equação 1. O método consiste na extração, por absorção, dos ácidos naftênicos, seguida da medida do extrato por meio de espectroscopia de infravermelho (4).

$$NAN = \frac{2 C_T \cdot IAT_{NA}}{1000 W}$$

Equação 1

Onde:

$C_T$  é a concentração total mássica dos ácidos naftênicos

$IAT_{NA}$  é o índice de acidez total da mistura de ácidos naftênicos, usado como padrão

$W$  é a massa do petróleo ou derivado

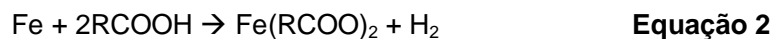
Outro fator importante na determinação da acidez naftênica é a composição dos ácidos naftênicos presentes e, conseqüentemente, a composição do petróleo. Deyab et al (15) mostraram que a corrosividade de um petróleo aumenta com o IAT, porém ela não depende apenas da concentração, mas também da estrutura química do ácido naftênico.

Quanto maior o número de carbonos da cadeia, até um limite de 9 carbonos, maior é a corrosividade deste ácido, sendo que após esse limite ela decai. Esta diferença é explicada pela adsorção da molécula à superfície do metal, que aumenta com o aumento do número de carbonos, mas chega a um máximo onde ocorre um impedimento estérico devido ao tamanho da cadeia (15;16).

### 3.2.2 Teor de Enxofre

Todos os petróleos apresentam enxofre em sua composição, seja em grandes ou pequenas concentrações. Petróleos com teor de enxofre abaixo de 0,5% são chamados de “doce”. O controle deste teor é um importante fator para a ocorrência da corrosão

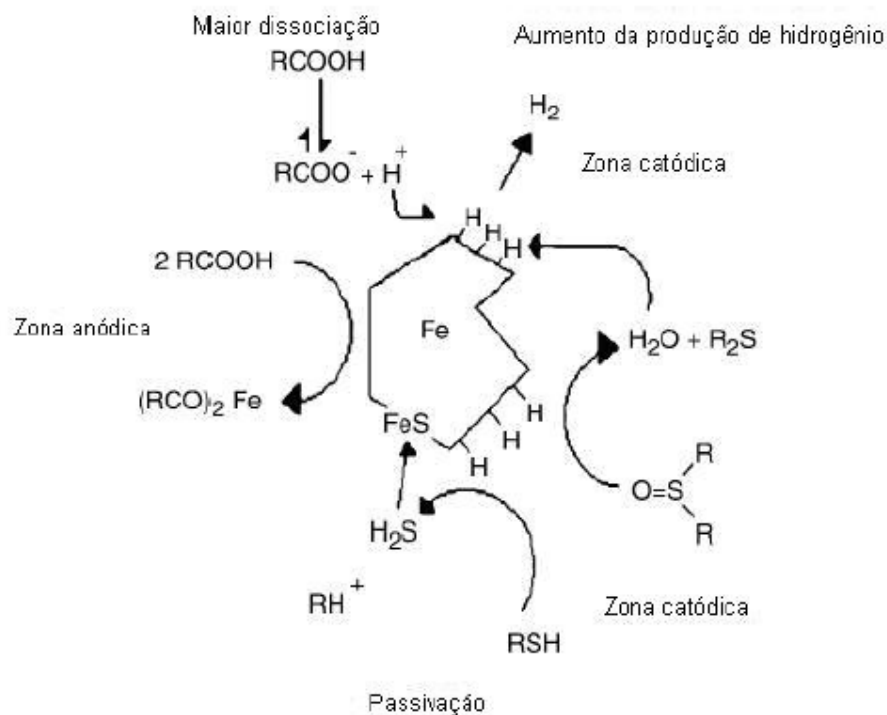
naftênica devido à combinação dos dois processos de ataque ao metal, como pode ser visto nas equações seguintes (17):



A equação 2 mostra o ataque do ácido naftênico diretamente ao aço, formando um naftenato de ferro, que é muito solúvel no óleo, fazendo com que a superfície fique novamente exposta à ação de compostos corrosivos. Já o sulfeto de ferro (FeS) formado na equação 3 é insolúvel, formando uma fina camada protetora no metal. Na equação 4 podemos ver a ação em conjunto dos ácidos naftênicos e os compostos de enxofre, onde ocorre a regeneração do ácido através da reação do naftenato com o composto sulfurado.

É importante observar que para a formação de uma camada protetora de FeS a equação 3 deve ser predominante. Para isso a concentração de enxofre no óleo cru deve estar entre 2 e 3% (17). Para Zapelini (9), que realizou estudos com óleos contendo de 0 a 2% de enxofre e ácido naftênico na faixa de 0 a 10 mg KOH g<sup>-1</sup>, o FeS atua como inibidor da corrosão naftênica quando a concentração de enxofre é de 1,5%.

Yépez (18) realizou um estudo sobre a influência de compostos sulfurados na corrosão naftênica e observou que em baixas concentrações de H<sub>2</sub>S a reação do ácido naftênico com o ferro prevalece sobre a reação do segundo com H<sub>2</sub>S e que este composto sulfurado irá acelerar mais ainda a corrosão naftênica devido à regeneração do ácido naftênico conforme equação 4. Porém em altas concentrações, o H<sub>2</sub>S formará uma camada protetora de FeS, conforme equação 3, inibindo a corrosão por ácidos naftênicos. A figura 7 ilustra as possíveis reações de compostos de enxofre que ocorrem durante a corrosão naftênica segundo Yépez (18).



**Figura 7 - Prováveis mecanismos de auxílio e/ou passivação da corrosão por ácidos naftênicos (18)**

Percebe-se que o hidrogênio é necessário para que ocorra a redução dos compostos de enxofre, o qual é gerado pelo processo de corrosão naftênica. Logo, dependendo do tipo de composto de enxofre e sua reatividade, esse pode passar a superfície com a formação do  $FeS$  através do ataque do  $H_2S$  ou acelerar a reação catódica do processo de corrosão naftênica global, através da formação de água na redução dos sulfóxidos reforçando a corrosão naftênica (19).

### 3.2.3 Temperatura

Segundo Paiva (6) a corrosão naftênica é favorecida com o aumento da temperatura. Dependendo do material a temperatura pode ter maior influência sobre a taxa de corrosão, atingindo um máximo, a partir do qual ocorre a decomposição dos ácidos e formação de coque, diminuindo a taxa. A Figura 8 relaciona a taxa de corrosão em função da temperatura de diferentes materiais.

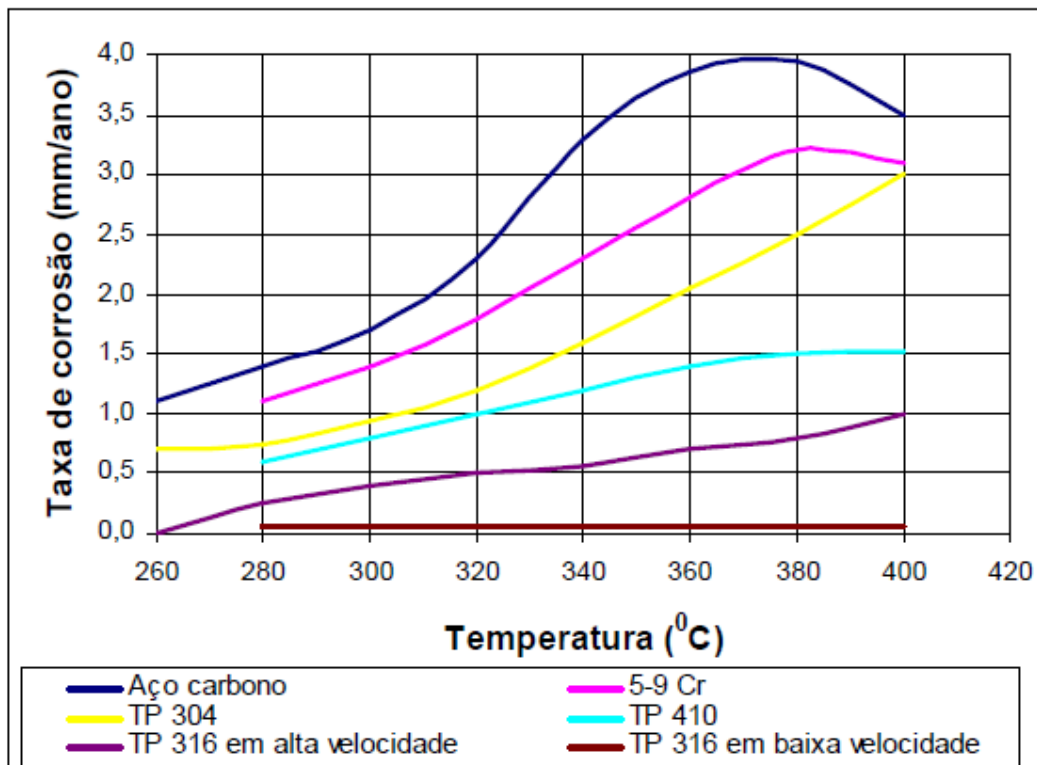


Figura 8 - Taxas de corrosão de ligas ferrosas em função da temperatura (6)

Apesar de existirem diversos trabalhos sobre esse assunto não há consenso sobre a faixa de temperatura crítica, por isso as Refinarias têm considerado uma faixa entre 200 e 400°C como crítica para corrosão naftênica (4).

### 3.2.4 Turbulência e Velocidade de Fluxo

É esperado que a velocidade de escoamento e a turbulência afetem a corrosão naftênica, visto que o aumento destes fatores levam a um aumento da tensão cisalhante na superfície do material, aumentando a possibilidade de remoção de produtos de corrosão com características protetoras que poderiam se formar.

Segundo Jayaraman et al (20) o aço ao carbono sofre corrosão naftênica em velocidades superiores a 25 m/s e os aços inoxidáveis AISI 316 sofrem corrosão acima de 120 m/s. Porém Simon (21) mostra que o aço ao carbono pode sofrer taxas de

corrosão na ordem de 0,5 a 1,5 mm/ano a uma velocidade de fluxo de 5 m/s, considerando-se IAT's na faixa de 2,0 a 3,7 mg KOH/g e temperaturas entre 240 e 300 °C. Neste mesmo trabalho, são observadas taxas de corrosão 15 vezes maior quando se aumenta a velocidade de fluxo para 20 m/s.

Estes trabalhos mostram a dificuldade de se estabelecer uma velocidade de fluxo crítica, pois a corrosão será influenciada por outros fatores, como temperatura e acidez do petróleo. Entretanto, pode-se observar que o aumento da velocidade do fluxo leva a um aumento das taxas de corrosão.

Carvalho (22) aponta que o aumento da corrosão acompanha o aumento da velocidade de fluxo devido à solubilidade dos naftenatos de ferro produzidos na corrosão naftênica. Quanto maior a velocidade de fluxo do fluido, mais rapidamente a superfície metálica é exposta e atacada pelo ácido naftênico.

Além da velocidade de fluxo, outro fator importante é a ocorrência de turbulência. Segundo Derungs (13), locais de alta turbulência apresentam corrosão severa e em locais vizinhos, livres de turbulência, ocorre somente corrosão leve.

Locais típicos de turbulência podem ser verificados nas curvas de saídas de fornos, linhas de transferência e mudanças geométricas acentuadas em acessórios de tubulação (23), como pode ser visto na Figura 9.

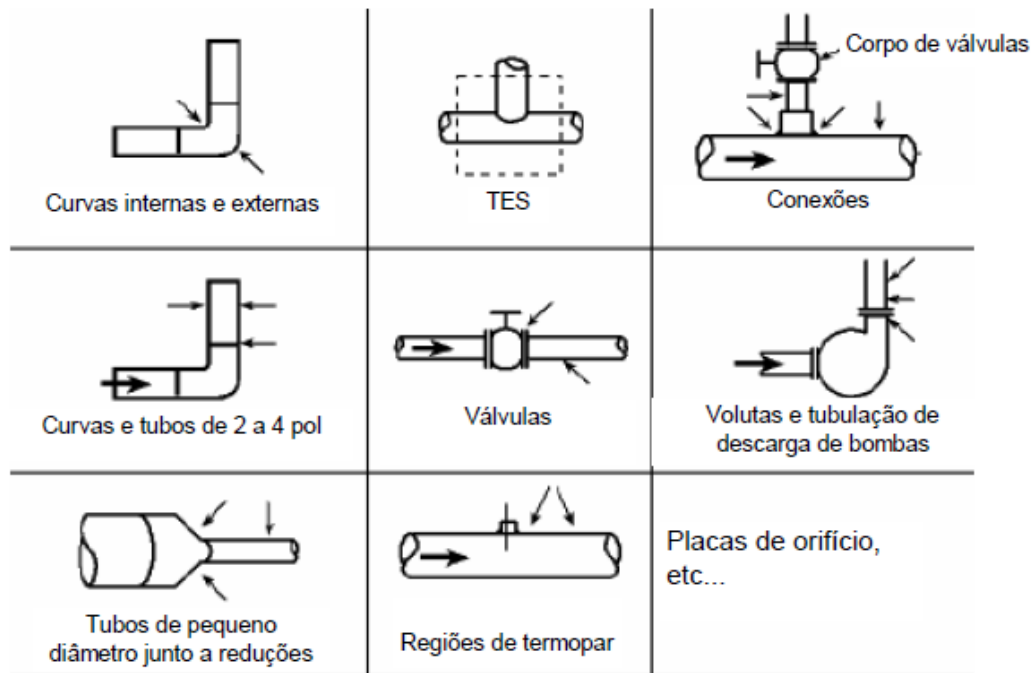


Figura 9 - Locais preferenciais de corrosão por turbulência em tubulações (11).

### 3.2.5 Estado físico do produto

Trabalhos demonstram que não é clara a definição de qual fase, líquida, vapor ou interface destas, possui maior agressividade naftênica.

Gutzeit (24) observou que a fase líquida é mais corrosiva para aço carbono do que a fase vapor, através da exposição de cupons em diferentes temperaturas e IAT's, como pode ser visto na tabela 3. Entretanto, Tandy (25) demonstrou que a fase vapor apresenta nível de corrosividade superior ao da fase líquida. Essa contradição pode ser observada na tabela 3: em temperaturas de 249° C a fase líquida é mais corrosiva, porém, o aumento da temperatura para 304° C a fase vapor passa a ser mais corrosiva.

Tabela 3 - Taxas de corrosão do aço carbono, observados em cupons expostos a fase líquida e fase vapor (24).

TEMPERATURA (°C)	IAT		TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)	
	INICIAL	FINAL	FASE LÍQUIDA	FASE VAPOR
249	9,6	8,3	0,87	0,47
	18,5	16,3	1,61	1,17
	29,0	23,8	3,21	1,43
	36,6	32,2	5,47	1,60
	47,0	40,3	6,85	2,03
277	2,0	0,8	0,23	0,20
	5,0	2,0	0,17	0,15
	9,6	4,7	0,72	0,87
	18,5	7,3	1,77	2,22
	29,0	11,7	1,95	2,40
	36,6	15,1	4,57	3,93
	47,0	19,9	7,33	1,87
304	9,6	1,0	0,63	1,08
	18,5	1,3	1,49	7,17
	29,0	1,7	2,61	6,17
	36,6	1,0	3,23	9,15
	47,0	1,5	5,07	7,69

Segundo Bernardes (4), quanto maior o grau de vaporização, maior é a corrosividade do meio, devido ao aumento da concentração de ácidos na fase vapor, da erosão causada pelas gotículas de líquidos presentes no vapor e da velocidade de escoamento. A experiência industrial mostra que a corrosão mais severa ocorre em condições de fluxo bifásico.

### 3.2.6 Composição química do material

Dos elementos químicos presentes no aço, o Molibdênio (Mo) tem grande influência na resistência à corrosão naftênica. Quanto maior seu teor, maior será a resistência a corrosão. Aços com maiores teores de Cromo (Cr) também apresentam melhor resistência a corrosão naftênica e sulfetação (4).

A Figura 8 mostra que a taxa de corrosão reduz com o aumento de um elemento de liga no aço, principalmente os teores de Mo e Cr, pois o aço inoxidável AISI 410 tem baixa taxa de corrosão e o AISI 316 apresenta taxas praticamente desprezíveis em baixa velocidade de fluxo. O mesmo pode ser constatado no trabalho de Baptista (26) em testes em autoclave com petróleos nacionais com diferentes IAT's. Os resultados podem ser vistos na Figura 10. Independente do tipo de aço, em valores de IAT acima de 2,35, a taxa tende a aumentar.

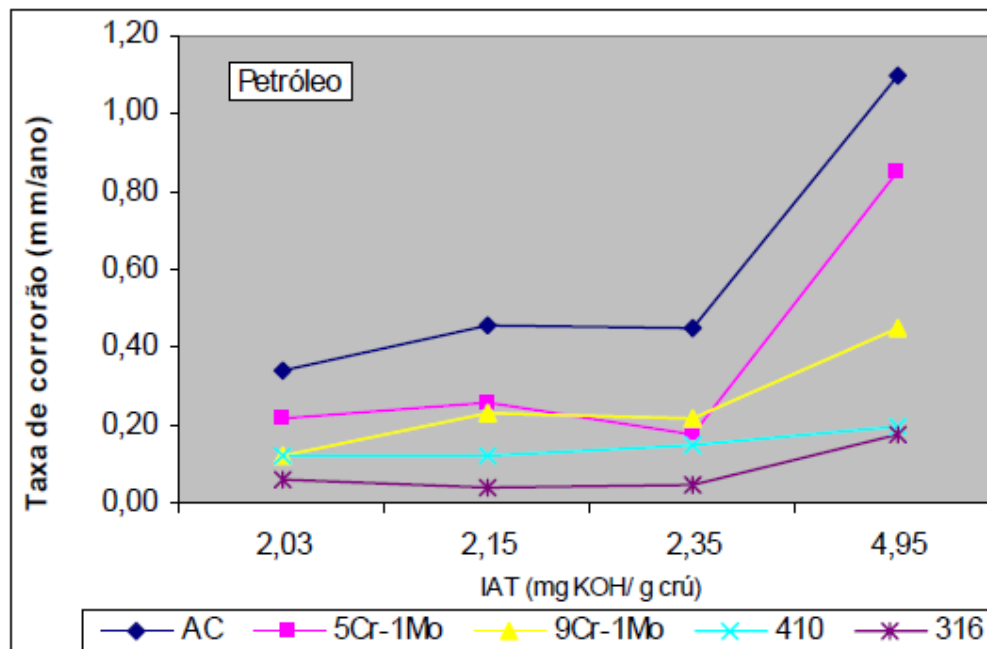


Figura 10 - Taxa de corrosão de diferentes materiais em autoclave a 320°C e 2,5 kgf/cm<sup>2</sup> (26).

No relatório RT TMEC 057/04 (7) da Petrobras também podemos observar a influência dos elementos de liga na resistência a corrosão. Neste trabalho foram realizados testes em autoclave com adaptação de um disco rotativo para simular o fluxo de produto. Nos resultados foi observado que o aço inconel 625 (10% de Mo e 22% de Cr) é o material que apresenta maior resistência à corrosão naftênica, seguido dos aços inoxidáveis 444 (2,5% de Mo; 18,5% de Cr; ferrítico) e 317 (3% de Mo; 18,5% de Cr; austenítico).



### **3.3 Métodos de Prevenção**

Na indústria petroquímica algumas ações são tomadas para inibir ou reduzir a corrosão por ácidos naftênicos, dentre as quais podemos citar:

- mistura de óleos crus (*blending*);
- injeção de inibidores de corrosão;
- adaptações metalúrgicas;
- neutralização dos ácidos presentes no óleo cru.

#### **3.3.1 Mistura de crus**

Consiste em reduzir a acidez do petróleo a ser processado mediante mistura de diversos crus com IAT's variados, levando a valores de acidez aceitáveis.

É preciso ter muito cuidado com os tipos de petróleo que irão compor a mistura, visto que, a adição de petróleos leves com baixo IAT à petróleos pesados com alto IAT leva a um aumento na quantidade de fase vapor e, conseqüentemente, a um aumento na velocidade, podendo ocorrer um aumento expressivo na corrosão (4).

A mistura de crus é prática usual nas refinarias e aplica-se muito bem no Brasil, visto que, além da alta acidez dos petróleos nacionais, existem limitações operacionais, devido à composição do petróleo e características físicas dos equipamentos.

#### **3.3.2 Injeção de inibidores de corrosão**

A utilização de inibidores de corrosão naftênica é um método que vêm sendo muito estudado nos últimos anos devido ao grande potencial deste mercado, porém não é um método muito utilizado devido ao alto custo.

O método se baseia na adição do inibidor ao produto nos pontos onde a corrosão naftênica é mais crítica, desta maneira o inibidor irá adsorver a superfície do metal, formando uma camada adsorvida tenaz e persistente, bloqueando-a e evitando o contato com o ácido (27).

Deyab et al (15) realizou testes utilizando ácidos graxos etoxilados em uma solução a 0,14 M de ácido ciclohexanopropionico (CHPA) como inibidor de corrosão para aço carbono. Os resultados mostraram que o aumento na concentração do ácido graxo diminui o potencial de corrosão da solução, possivelmente, pela adsorção do inibidor entre a interface CHPA/metálico.

Algumas refinarias dos Estados Unidos, que processam crus venezuelanos, têm utilizado inibidores de corrosão por períodos curtos, para manter a refinaria operando até a parada para manutenção, quando são feitas as mudanças metalúrgicas necessárias (4).

### 3.3.3 Adaptações metalúrgicas

Um dos melhores métodos de prevenção de corrosão é a utilização de materiais adequados. Como mostrado anteriormente, aços com teores de Mo acima de 2,5%, como AISI 316, AISI 317 e Inconel 625, possuem boa resistência à corrosão naftênica e podem ser utilizados nas partes mais críticas da planta de refino.

Aços-liga 5%Cr 0,5%Mo ou 9%Cr 1%Mo podem ser empregados em regiões de corrosão naftênica moderada (22). Segundo Bernardes (4), aços 5%Cr 0,5%Mo são empregados, normalmente, para velocidades de fluxo baixas (menor que 0,5 m/s), já para velocidades moderadas, utiliza-se normalmente 9%Cr 1%Mo, e para velocidades críticas (acima de 40 m/s) utiliza-se aços AISI 316 ou 317.

Uma maneira mais econômica de realizar adaptações metalúrgicas é a utilização de chapas de material mais resistente à corrosão soldadas sobre a superfície interna dos equipamentos e tubulações, chamadas *clads* ou *linings*. Porém o ciclo de temperatura da solda, independente da energia aplicada, é suficiente para causar

alteração na zona afetada termicamente (ZAT) do aço austenítico AISI 316, tornando essa região mais susceptível à corrosão (28).

Outras formas de proteção anticorrosiva também vêm sendo estudadas, como a utilização de revestimentos de  $Nb_2O_5$  (29) ou revestimentos de aço inoxidável aplicados por HVOF. Em seu trabalho Wu et al (30) compararam a resistência à corrosão por ácidos naftênicos de 3 materiais: aço carbono, revestimento de aço carbono por HVOF e revestimento de aço inoxidável com Mo aplicado por HVOF. Os resultados mostraram que o revestimento de aço inoxidável com Mo tem maior resistência à corrosão naftênica, seguido do revestimento de aço por HVOF e por último as chapas de aço carbono.

### **3.3.4 Neutralização de ácidos presentes**

Os ácidos podem ser neutralizados pela adição de soda cáustica (NaOH) ao petróleo que entra na unidade de refino ou aos produtos de saídas das torres (cortes), formando naftenatos. Contudo, esta técnica exige certos cuidados pois os naftenatos podem formar emulsões muito estáveis e o excesso de NaOH pode causar deposição, incrustação e fragilização cáustica (2).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### ***4.1 Estudo de caso***

Os objetos de estudo deste trabalho são as duas plantas de destilação atmosférica da REFAP S.A., unidade 01 (U01) e unidade 50 (U50). A destilação atmosférica é a primeira etapa no processo de refino e consiste, basicamente, em fornecer calor ao petróleo para que ele atinja uma temperatura suficiente para que seja fracionado em subprodutos quando injetado na torre fracionadora.

Para que uma planta de destilação atmosférica opere com segurança torna-se necessário, além do controle de processo, o monitoramento da integridade física dos equipamentos. A gerência de inspeção de equipamentos é responsável por este monitoramento, realizando controle de espessura e corrosão de equipamentos e tubulações, além do controle de corrosividade dos produtos que circulam nas unidades.

O foco deste estudo está nos acontecimentos relacionados à acidez e corrosão naftênica ocorridos nas U50 e U01, e relacionar as taxas de corrosão aos IAT's de agosto de 2009 a julho de 2010, verificando a influência das características dos petróleos processados.

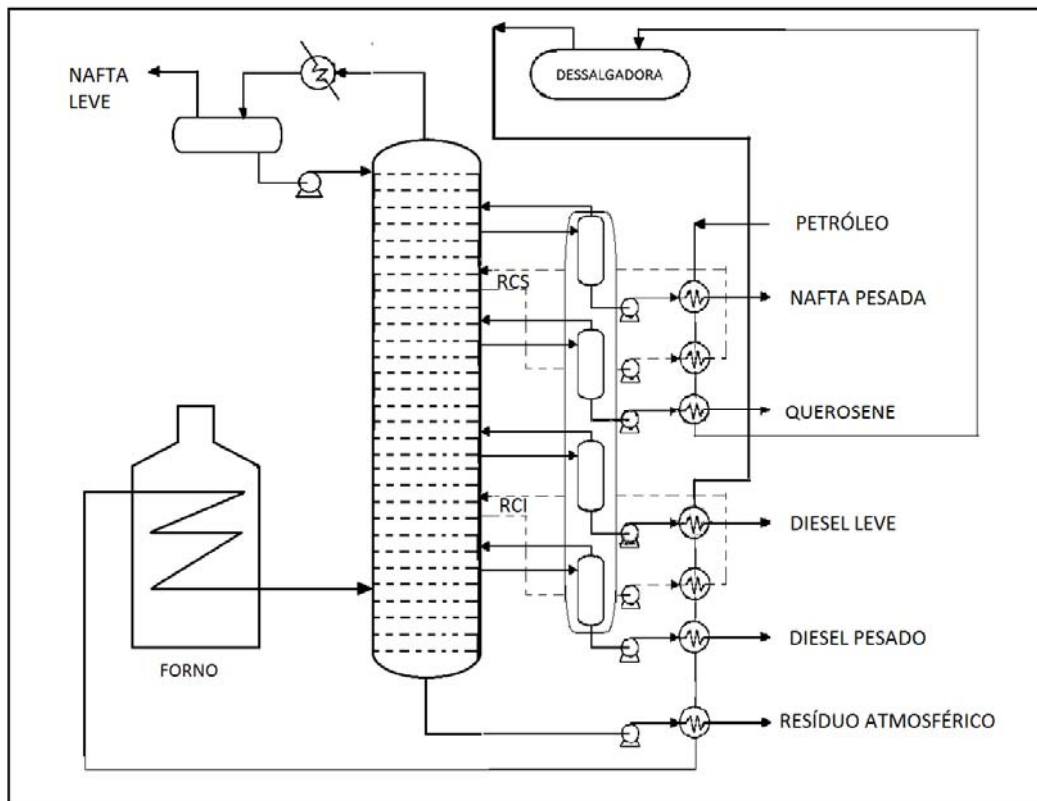
### ***4.2 Destilação Atmosférica***

Inicialmente o petróleo é bombeado de tanques para dentro da unidade de destilação por bombas centrífugas. Na primeira etapa, chamada de bateria de pré-aquecimento (BPA), o petróleo passa por um conjunto de trocadores de calor (permutadores), recebendo calor dos subprodutos quentes provenientes da 2ª BPA. Depois, este petróleo passa por um grande vaso, chamado dessalgadora, onde são retirados sais e água. Em seguida, o petróleo recebe mais uma porção de calor, na 2ª BPA, trocando calor novamente com seus subprodutos, que nesta etapa estão mais quentes, pois acabaram de sair da torre. Após passar pelas BPA's o petróleo vai para o forno onde recebe o calor final necessário para atingir a temperatura para ser fracionado.

Por fim, o petróleo é injetado no fundo da torre, onde grande parte evapora, devido à baixa pressão (levemente acima da atmosférica) e alta temperatura. As torres possuem inúmeras bandejas que promovem a interação entre o vapor ascendente e o líquido descendente proveniente do refluxo de topo e refluxos circulantes. A temperatura vai diminuindo do fundo da torre para o topo, o que permite a condensação dos vapores e retirada dos subprodutos. Existem dois produtos que circulam pela bateria de pré-aquecimento e retornam mais frios. Estes são chamados de refluxo circulante inferior (RCI) e superior (RCS), e sua função é retirar calor da torre para que possam ser atingidas grandes variações de temperatura em pequenas diferenças de altura dentro da torre. A parte mais pesada do petróleo não evapora, saindo pelo fundo da torre.

Após saírem da torre fracionadora, alguns dos subprodutos passam por uma 2ª torre, chamada torre retificadora, onde é retirado o excesso de produtos mais leves através da injeção de vapor de água a altas temperaturas em contracorrente.

Depois de saírem da torre fracionadora os subprodutos do petróleo são bombeados, passando pelas BPA's, para tanques de armazenamento ou outras unidades que darão continuidade ao processo de refino. Um esquema do processo de destilação atmosférica pode ser visualizado na Figura 11.



**Figura 11 - Esquema de destilação atmosférica.**

Todos os ácidos naftênicos presentes no petróleo ficam confinados à mistura até a torre, onde são separados e agregados aos subprodutos, de acordo com seu ponto de ebulição. Os ácidos naftênicos mais pesados não evaporam, permanecendo no fundo da torre e agregando-se ao resíduo atmosférico (RAT). Os mais leves evaporam, unindo-se as correntes de diesel leve (DL), diesel pesado (DP) e RCI. Então, um maior IAT em RAT, diesel ou RCI, dependerá da composição do petróleo, e conseqüentemente, da composição de ácidos naftênicos.

A fim de verificar onde estes ácidos estão se concentrando e qual a conseqüência da presença destes, foi realizado o controle de acidez e corrosão em diversos pontos da planta de destilação.

### **4.3 Controle de Acidez**

O controle de acidez foi realizado através de amostragens na unidade de processamento e posterior análise laboratorial. As amostras foram coletadas semanalmente nas linhas de DL, DP e petróleo na U50. Na U01 foram feitas amostragens no petróleo, DL, DP e RAT.

As análises do IAT foram realizadas de acordo com a norma ASTM 664 para petróleo e RAT, e seguindo critérios da ASTM 974 para DL, DP e RCI. Os resultados obtidos foram fornecidos em miligramas de KOH consumidos para neutralizar um grama do líquido analisado.

Outra maneira de avaliação do IAT do petróleo é a simulação de valores fornecida pelo programa BlendBR, o qual realiza cálculos de acordo com o percentual de cada petróleo utilizado na mistura. Os valores utilizados pelo programa são resgatados no Banco de Dados de Avaliações de Petróleo (BDAP) do centro de pesquisa da Petrobrás, o CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello).

### **4.4 Controle de corrosão**

A avaliação da corrosão e controle da integridade de equipamentos pode ser realizada por diferentes métodos. Um destes é o monitoramento constante da espessura de linhas e equipamentos em pontos críticos das unidades, utilizando-se um método não destrutivo de medição de espessura. O método utilizado na REFAP é a medição por ultra som. O ensaio avalia a espessura da linha e/ou equipamento através da emissão e recepção de ondas ultra-sônicas através de um cristal piezoelétrico sem danificar o material analisado. A partir desses valores obtidos, são feitos os cálculos da taxa de corrosão e vida remanescente dos equipamentos.

O procedimento de medição de espessura por ultra-som está normatizado conforme padrão interno da RAFAP S. A.. O aparato utilizado para realizar a medição de espessura está ilustrado na Figura 12.



**Figura 12 - Equipamento para medição de espessura por Ultra som.**

Outro ensaio utilizado na REFAP para verificação de equipamentos e tubulações é a gamagrafia digital. Neste ensaio podem ser detectados defeitos ou rachaduras nos corpos das peças. Não é um método utilizado para verificação de taxas de corrosão, apenas para confiabilidade do equipamento.

Além da medição de espessura por ultra som e da gamagrafia foi utilizado o método de controle de corrosão por cupons. Os cupons foram preparados e avaliados de acordo com a norma NACE RP 0775 (31). Os corpos de prova foram preparados de maneira a remover resquícios de óleo e sujeira da superfície, pesados, foram colocados



em locais específicos de cada unidade e deixados sob a ação dos produtos por, aproximadamente, 30 dias. Para avaliar a corrosão após ação dos produtos os cupons foram decapados e pesados novamente. A taxa de corrosão foi determinada de acordo com a fórmula a seguir:

**Equação 5**

$$CR = \frac{W \times 365 \times 1,000}{ATD}$$

Onde:

CR = taxa de corrosão (mm/ano)

W = perda de massa (g)

A = área de exposição do cupon (mm<sup>2</sup>)

T = tempo de exposição (dias)

D = densidade do metal do cupon (g/cm<sup>3</sup>)

Na U50 foram colocados cupons em 4 pontos da unidade. O PONTO 1 foi na linha de entrada de petróleo nos fornos (aproximadamente 250°C, Figuras 13 e 14). O PONTO 2 foi nas linhas de transferência dos fornos para as torres (aproximadamente 360°C, Figuras 15 e 16). O PONTO 3 na linha de DL entre as torres de destilação e retificadora (aproximadamente 220°C, Figuras 17 e 18). O PONTO 4 na linha de DP após a torre retificadora, pouco antes de passar pelo primeiro trocador de calor (aproximadamente 310°C, Figuras 19 e 20). Os materiais utilizados nos corpos de prova das linhas de transferência foram o aço P5 e P9, devido às altas temperaturas e presença de fluxo bifásico. Nos outros pontos foi utilizado aço carbono (AC).

Na U01 foram colocados cupons em pontos similares aos da U50, com adição do controle nas linhas de RAT (aproximadamente 345°C, Figuras 21 e 22, PONTO 5), pelo fato de este ser carga da U02, a qual possui histórico de corrosão severa. Os materiais utilizados nos cupons das linhas de transferência e petróleo antes do forno foram os mesmos da U50. Já nas linhas de DP e DL foram colocados, além dos corpos de prova de AC, corpos de prova de aço 316 no diesel e aço 410 (11,5 a 13,5%Cr) no DL, devido ao processamento de misturas levemente mais ácidas na U01. Na linha de RAT foram utilizados cupons de AC e P5.

Em ambas as unidades foram coletados dados de agosto de 2009 a julho de 2010. Os resultados obtidos eram fornecidos em mm/ano.

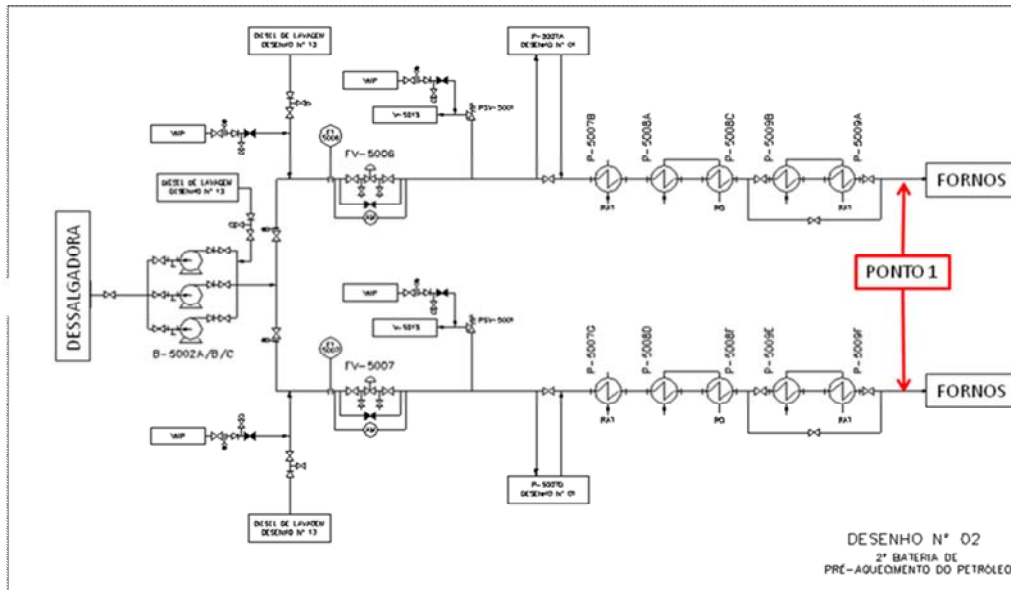


Figura 13 - Fluxograma de indicação de ponto de controle de corrosão em petróleo (PONTO 1)

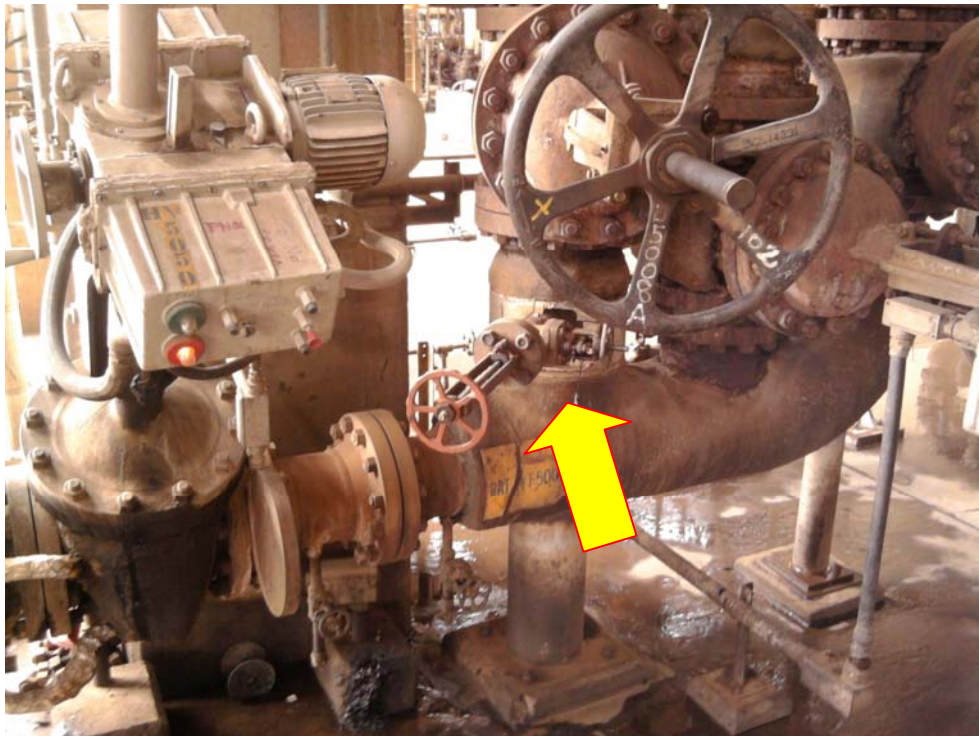


Figura 14 - Ponto de controle de corrosão em petróleo (PONTO 1)

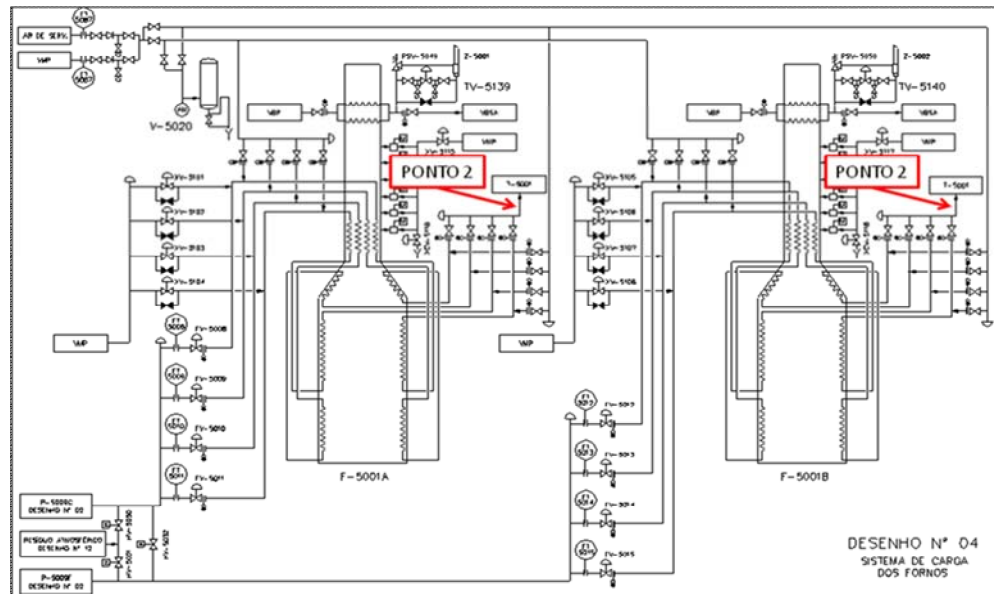


Figura 15 - Fluxograma de indicação de ponto de controle de corrosão em petróleo (PONTO 2)



Figura 16 - Ponto de controle de corrosão em petróleo (PONTO 2)

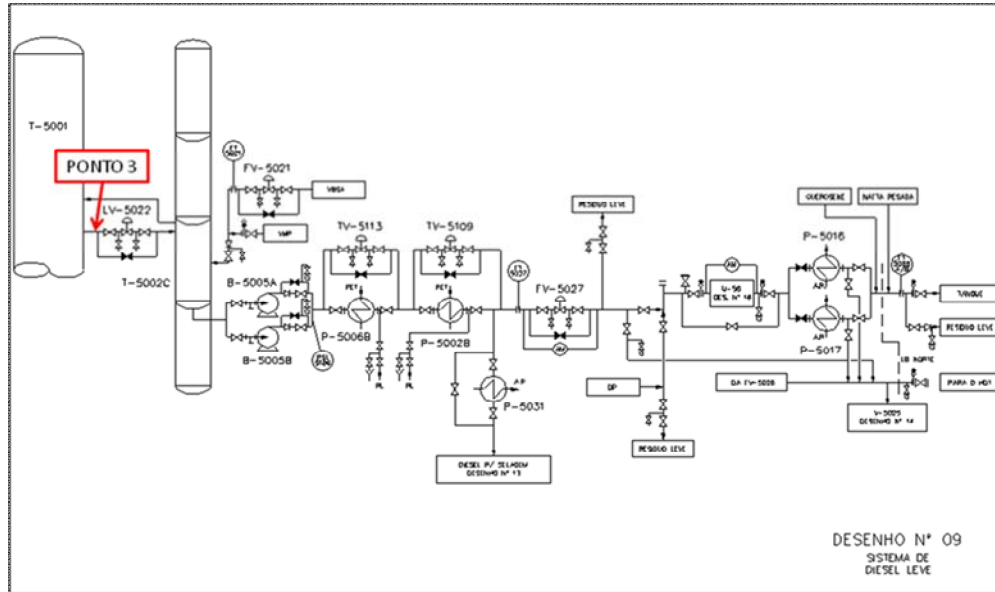


Figura 17 - Fluxograma de indicação de ponto de controle de corrosão em diesel leve (PONTO 3)



Figura 18 - Ponto de controle de corrosão em diesel leve (PONTO 3)



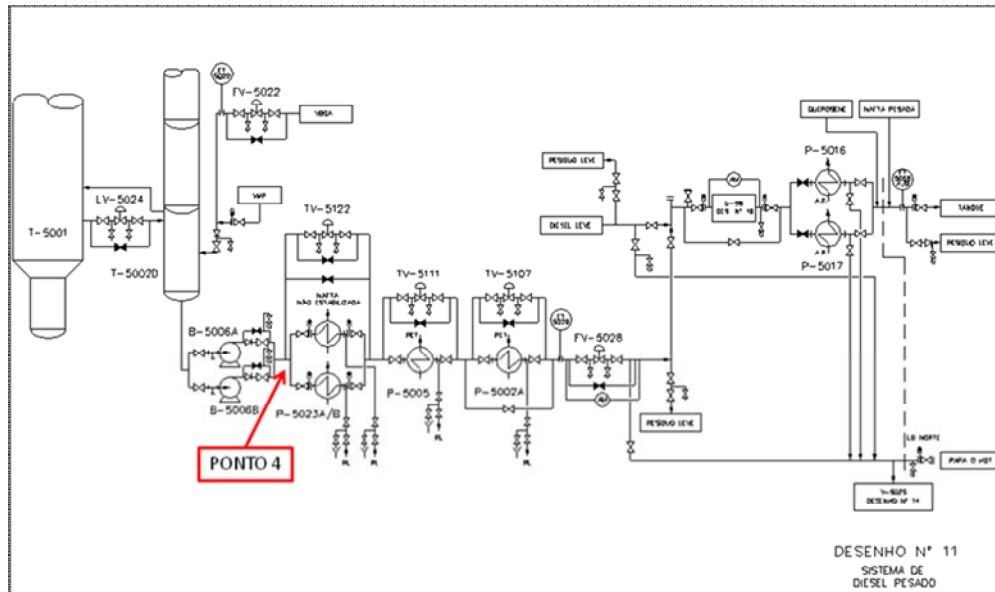


Figura 19 - Fluxograma de indicação de ponto de controle de corrosão em diesel pesado (PONTO 4)



Figura 20 - Ponto de controle de corrosão em diesel pesado (PONTO 4)

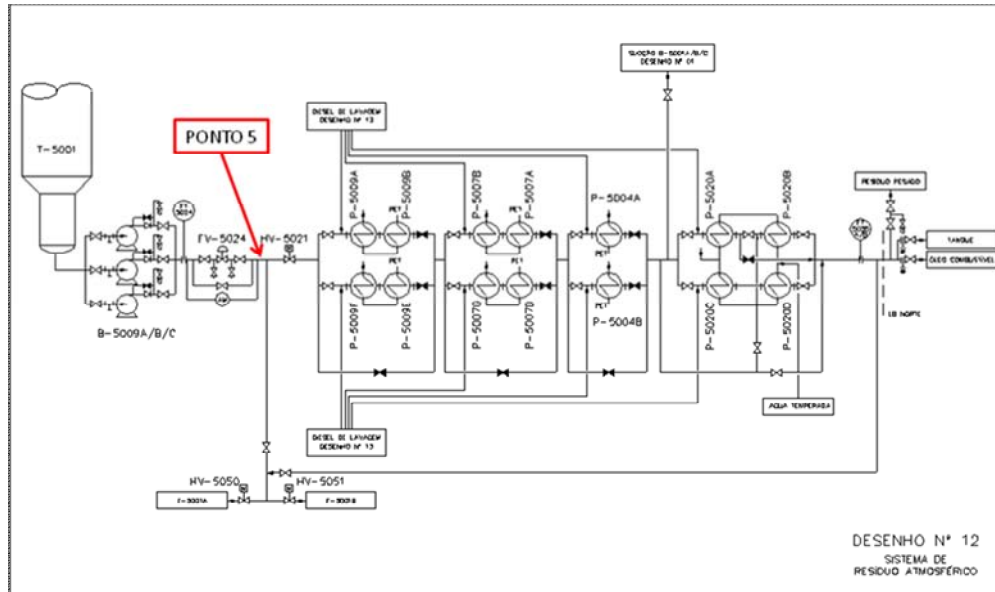


Figura 21 - Fluxograma de indicação de ponto de controle de corrosão em RAT (PONTO 5)



Figura 22 - Ponto de controle de corrosão em RAT (PONTO 5)

#### **4.5 Processamento de Petróleos Ácidos na REFAP S.A.**

O projeto básico inicialmente estabelecido para as unidades de refino da PETROBRAS era voltado ao processamento de petróleo importado, tendo como referência um petróleo do Oriente Médio. A partir da década de 80, iniciou-se o processamento de petróleo nacional, proveniente da Bacia de Campos. O primeiro petróleo nacional processado foi o Cabiúnas. Os petróleos nacionais eram um pouco mais pesados e com menor teor de enxofre que os importados. Em contrapartida, tinham uma acidez mais elevada, que era incompatível com os equipamentos da época, devido às características metalúrgicas. Isto indicou a possibilidade da ocorrência de um processo corrosivo ainda não encontrado na PETROBRAS, a corrosão por ácidos naftênicos, ou corrosão naftênica.

Após algumas missões ao exterior e pesquisas bibliográficas, grupos de pesquisa da Petrobrás observaram que petróleos com IAT maior ou igual a  $0,5 \text{ mgKOHg}^{-1}$  ofereciam as condições suficientes para o início deste processo corrosivo, e que a velocidade de fluxo e a temperatura estavam entre outros parâmetros que também influenciam a corrosão naftênica.

Em 1981 foi realizada uma missão às refinarias da Venezuela com o objetivo de se obter informações mais detalhadas sobre o processamento destes petróleos, doravante chamados de naftênicos, e sua consequência na corrosão dos equipamentos de processo. Ficou evidente, desde então, a necessidade de algumas adaptações nas unidades de destilação, tal como mudanças de especificação dos aços utilizados em fornos, linhas de transferência e internos de torres de vácuo.

Neste mesmo ano, foi constituído um grupo de trabalho para avaliação do processamento de petróleos ácidos, com a finalidade de definir a estratégia a ser adotada pela Petrobras, principalmente os escopos das adaptações necessárias.

Em 1985, visando-se a otimização e adequação do parque industrial do refino para o processamento dos petróleos nacionais, já em início de produção, foi criado o “Programa de Acompanhamento da Corrosão Naftênica”.

Com o aparecimento de novos campos apresentando petróleos com maior IAT que o Cabiúnas, novos pontos de corrosão e com maior gravidade foram verificados. Foram, então, realizados dois Encontros Técnicos, um em 1996 e outro em 1998, com o objetivo de avaliar essas ocorrências e propor uma nova sistemática de acompanhamento e adaptações das unidades.

Até o final do ano 2000 a REFAP S.A. processava petróleos importados de baixa acidez com pequenas adições de petróleos nacionais com acidez não muito elevada. Porém, em 2001, o elevado preço dos petróleos de baixa acidez em comparação aos petróleos nacionais, levou a REFAP a iniciar o processamento de petróleos de elevada acidez. Esses petróleos apresentam densidades classificadas como pesada ( $27 > \text{API} > 19$ ) e extra pesada ( $19 > \text{API} > 15$ ) e IAT variando de 0,99 a 3,01 mg KOH/g, como pode ser visto na tabela 4.

**Tabela 4 - Características de alguns petróleos nacionais**

	IAT (mgKOHg <sup>-1</sup> )	DENSIDADE °API	ENXOFRE (% m/m)	NITROGÊNIO (% m/m)
<b>Marlim P-19</b>	1,05	19,2	0,78	0,49
<b>Marlim P-28</b>	1,26	18,5	0,75	N/I
<b>Marlim P-33</b>	1,19	19,9	0,74	0,47
<b>Marlim P-35</b>	1,22	20,0	0,68	0,43
<b>Marlim P-37</b>	0,74	22,8	0,72	0,41
<b>Marlim Sul</b>	2,22	16,5	0,77	0,55
<b>Marlim Leste</b>	3,01	17,8	0,68	N/I
<b>Roncador Oeste</b>	1,55	18,0	0,80	0,37
<b>Roncador P-54</b>	2,69	18,0	0,67	N/I
<b>Albacora Leste</b>	1,82	19,6	0,64	0,38
<b>Cabiúnas</b>	0,53	24,5	0,2	0,36
<b>Urucu</b>	0,08	44,2	0,07	<0,015
<b>Jubarte</b>	2,73	16,8	0,56	N/I

FONTE: BANCO DE DADOS DE PETRÓLEO DO CENPES

N/I – não informado

Na campanha de 2001 a 2004 a REFAP processou, na U01 e U02 (destilação à vácuo), grandes quantidades dos petróleos Jubarte e Marlim, com IAT médio das misturas de petróleo em 0,62 mg KOH g<sup>-1</sup>, porém com picos em alguns meses de até 3,3



mg KOH g<sup>-1</sup>. Ao final da campanha foram constatados problemas de corrosão severa em algumas regiões da torre de destilação à vácuo, chegando a 1,3 mm/ano de um aço AISI 304 (18-20 %Cr e 8-11 %Ni).

Na parada para manutenção das unidades em 2004 não foi feita nenhuma adaptação metalúrgica, apenas substituição dos materiais deteriorados pela corrosão e ampliação da U-50 para processar uma quantidade maior de petróleo.

Em função destes acontecimentos a refinaria optou por não processar petróleos com IAT próximos a 3 mg KOH g<sup>-1</sup>, como o Jubarte e o Marlim Leste, até que fossem realizadas as adaptações metalúrgicas necessárias.

Em fevereiro de 2007 foi realizada uma parada para manutenção nas U01 e U02. Nesta ocasião foram feitas algumas adaptações metalúrgicas, principalmente na U-02, devido aos problemas verificados na parada anterior. As modificações que tem relevância para o presente trabalho foram realizadas na U01 e são as seguintes: troca do aço 5%Cr0,5%Mo (P5) do cabeçote na saída do forno por aço 9%Cr1%Mo (P9); troca de material do fundo da torre para AISI 317L; troca do aço carbono da linha de RAT até o forno da U02 por aço P5.

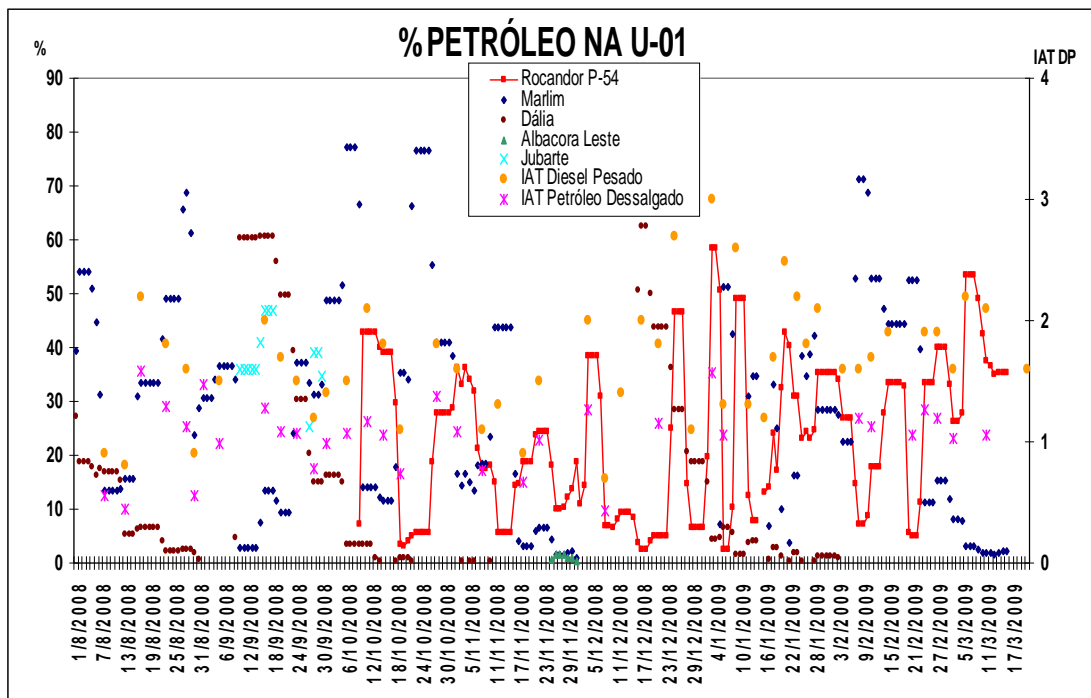
A partir destas modificações o limite de IAT da mistura do petróleo para a U01 foi estipulado em 1,3 mg KOH g<sup>-1</sup>, o que possibilitou um aumento na incorporação de petróleos nacionais mais ácido à mistura. Na U50 os limites de IAT para a mistura de petróleos ficaram em 0,6 mg KOH g<sup>-1</sup>, com possível modificação para 0,8 mg KOH g<sup>-1</sup>, de acordo com as avaliações dos cupons de corrosão. Outros limites de acidez estipulados nesta campanha podem ser visualizados na tabela 5.

**Tabela 5 - Limites de acidez medidos em laboratório para campanha.**

		Petróleo	DL	DP	RCI	RAT
IAT (mgKHO/g)	U50	0,6	1,1	1,1	1,1	1,5
	U01	1,3	1,7	1,7	1,7	1,7

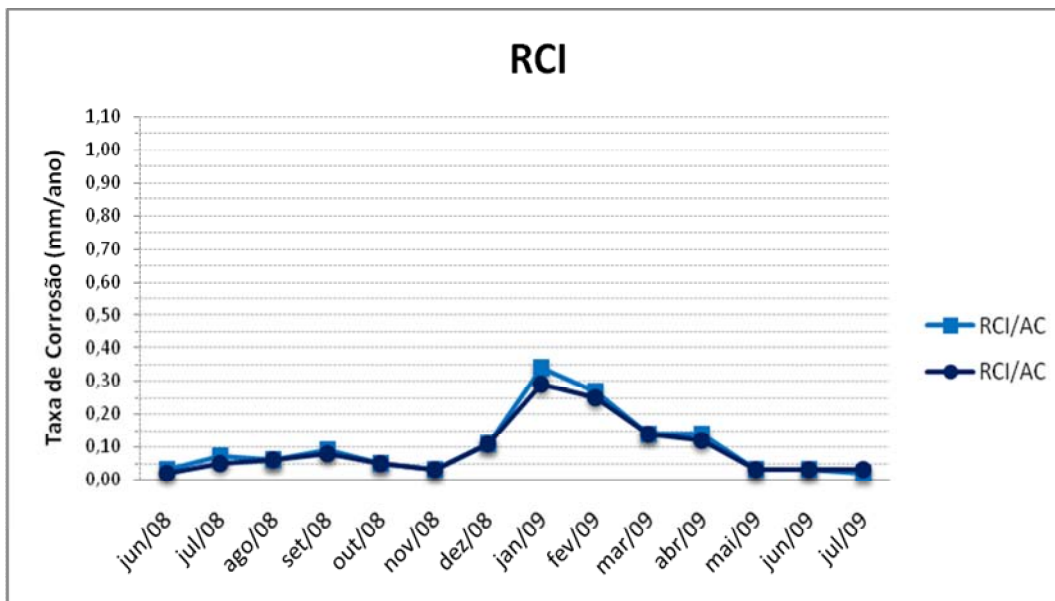
Durante o período de 2008 a 2009 foram constatados IAT's máximos de misturas processadas na U01 de 1,63, com média de 1,08 neste período. Porém os

máximos de acidez no DL e DP chegaram a 2,2 e 3,1, com médias de 1,2 e 1,6, respectivamente. Apesar de as médias mensais estarem abaixo do estipulado, os picos de acidez em locais localizados da planta no período de agosto de 2008 a março de 2009 como podemos observar na Figura 23, levaram a uma elevação na corrosão dos cupons das regiões de DL, DP e RCI, como podemos verificar nas Figura 24, 25 e 26.



**Figura 23 - Percentual de petróleos processados e IAT's de ago/08 a mar/09**

Como podemos observar na Figura 13, há uma relação entre o petróleo Roncador P-54 e os índices de acidez apresentados. Quando há um aumento no percentual deste petróleo na mistura, há aumento na acidez da mistura e, principalmente, aumento no IAT do DP. Isto nos leva a crer que grande parte da acidez deste petróleo é formada por ácidos naftênicos leves, que após a destilação concentram-se nas regiões de DL, RCI e DP.



**Figura 24 - Taxa de cupons de corrosão RCI**

As Figuras 25 e 26 ainda possibilitam fazer outras avaliações. Além do aumento da corrosão no período em análise, observa-se, com clareza, que os corpos de prova de aço 316 do DL e DP não sofreram influência do aumento da acidez, fato que comprova a resistência deste material à corrosão naftênica. Outro fator de importância a ser observado nestas figuras é que os valores das médias mensais do IAT do diesel não tiveram grande variação. Com isto concluímos que a avaliação das médias mensais de acidez deixaria passar despercebido o aumento de acidez de alguns dias, fato importante devido à troca constante de petróleos processados na REFAP (em média a cada 3 ou 4 dias) e ao aumento considerável da corrosão em valores altos de acidez.

Após os acontecimentos do período de agosto de 2008 a março de 2009 foram tomadas medidas para que evitasse ao máximo o processamento de grandes quantidades de petróleos ácidos como o Roncador, diminuindo-se ainda mais os limites de acidez das misturas processadas.

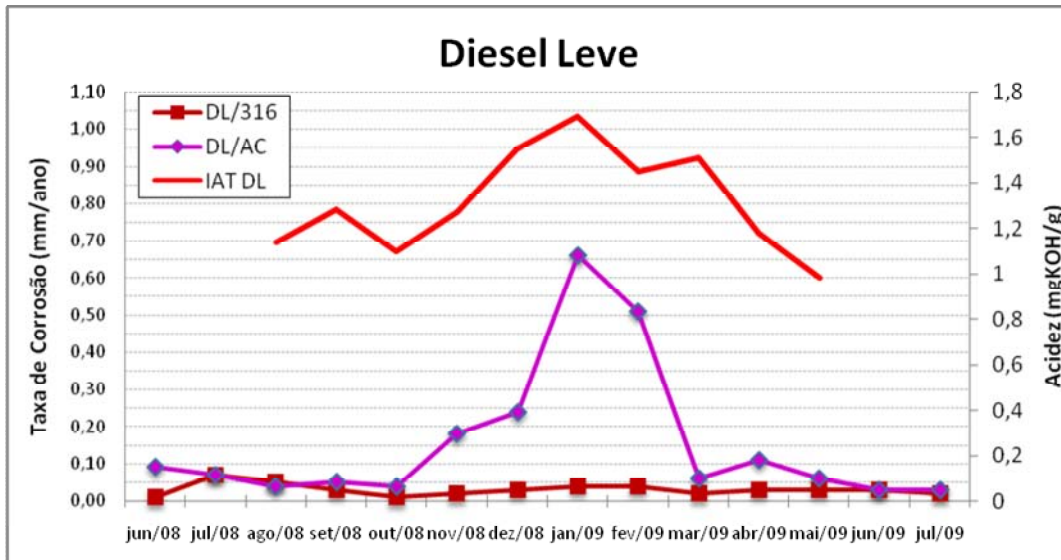


Figura 25 - Taxa de cupons de corrosão e IAT do DL.

A fim de avaliar o andamento da acidez e corrosão das unidades 01 e 50 foram coletados dados de IAT e corrosão de agosto de 2009 a junho de 2010, bem como as misturas de petróleos processadas de janeiro a junho de 2010, com o objetivo de estabelecer uma relação da acidez e corrosão com o tipo de petróleo processado neste período.

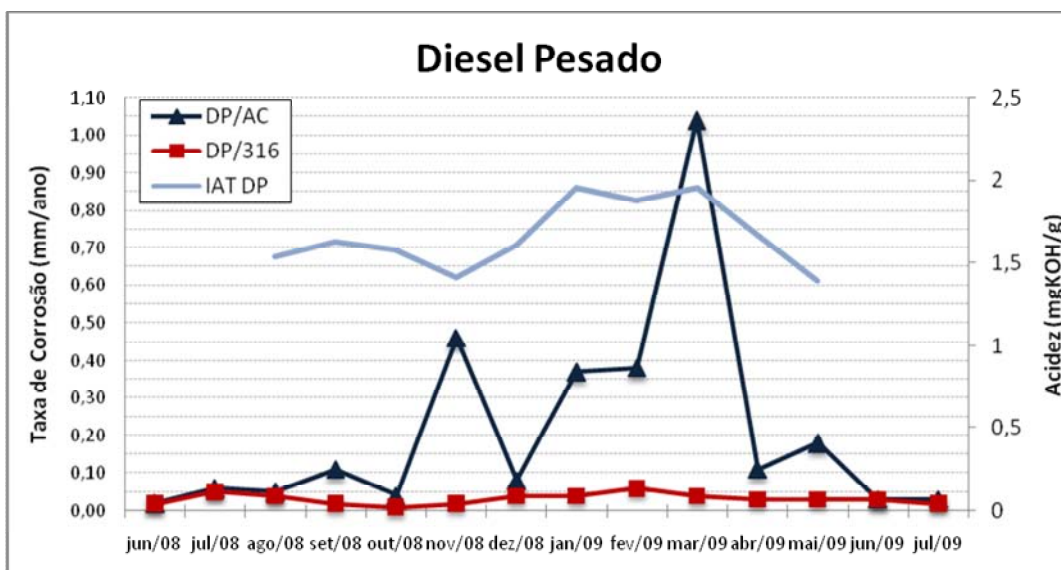


Figura 26 - Taxa de cupons de corrosão e IAT do DP.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o objetivo de avaliar a relação entre os índices de acidez e as taxas de corrosão, os resultados apresentados foram separados, primeiramente, por ponto de amostragem. Para cada ponto foram relacionadas também as diferenças entre as duas unidades, 01 e 50. Em seguida foram relacionadas as variações dos IAT's dos diferentes pontos, com o intuito de verificar a influência de mistura do petróleo na distribuição de acidez.

### 5.1 Influência da Acidez na Corrosão

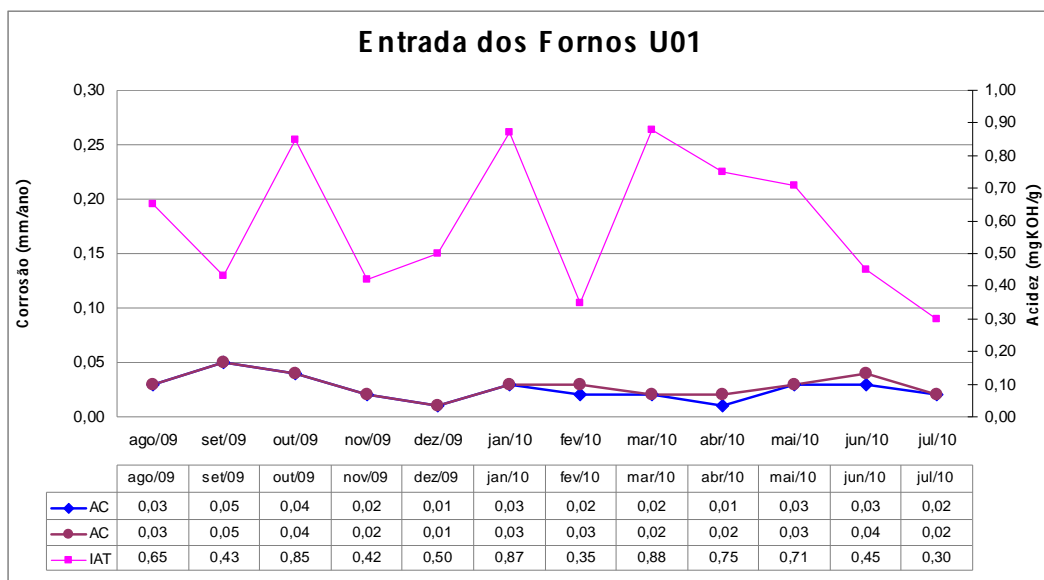
Conforme visto anteriormente IAT's acima de 0,5 mg KOH g<sup>-1</sup> podem causar corrosão e quanto maior a acidez, maior será a corrosão, dependendo da velocidade de fluxo e temperatura, entre outros. Segundo a norma NACE RP 0775 (31), taxas de corrosão acima de 0,25 mm/ano para sistemas de aço carbono são consideradas severas, diminuindo muito a vida útil dos equipamentos. Outros valores para comparação podem ser vistos na Figura 27. Na REFAP, taxas acima de 0,3 mm/ano são consideradas severas e exigem ações imediatas para correção.

	Taxa de Corrosão		Taxa máxima de pite	
	mm/ano	mpy	mm/ano	mpy
<b>Corrosão Baixa</b>	<0,025	<1,0	<0,13	<5,0
<b>Corrosão Moderada</b>	0,025-0,12	1,0-4,9	0,13-0,20	5,0-7,9
<b>Corrosão Alta</b>	0,13-0,25	5,0-10	0,21-0,38	8,0-15
<b>Corrosão Severa</b>	>0,25	>10	>0,38	>15

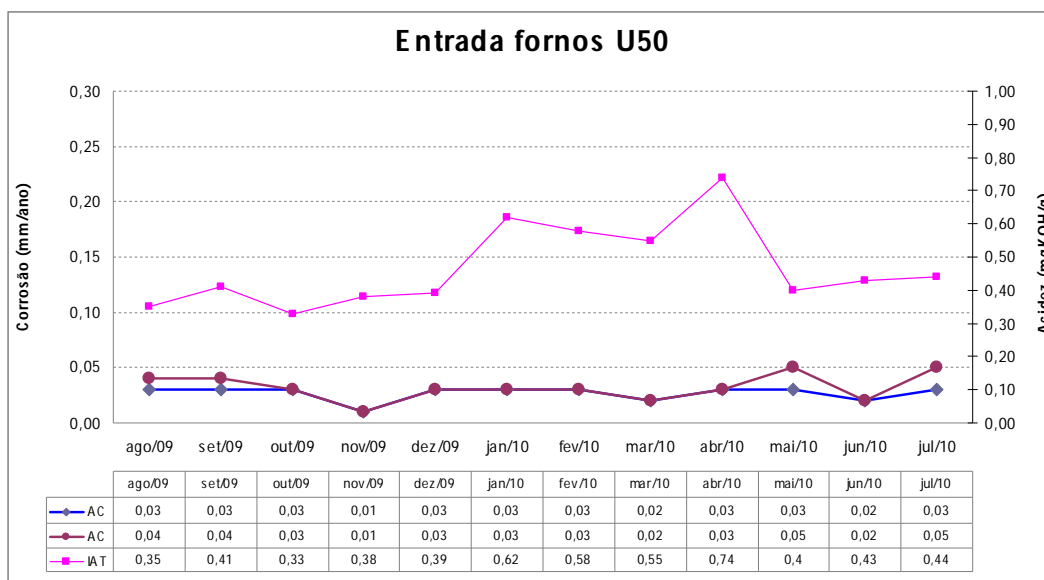
**Tabela 6 - Categorização qualitativa das Taxas de corrosão do aço carbono para Sistemas de Produção de Petróleo (31)**

### 5.1.1 Petróleo

As Figuras 27 e 28 mostram os IAT's médios mensais das misturas de petróleos processados nas unidades U01 e U50 e as respectivas taxas de corrosão obtidas pelo método de cupons do PONTO 1.



**Figura 27 - IAT e taxas de corrosão mensais na entrada dos fornos da U01 de agosto de 2009 a julho de 2010.**

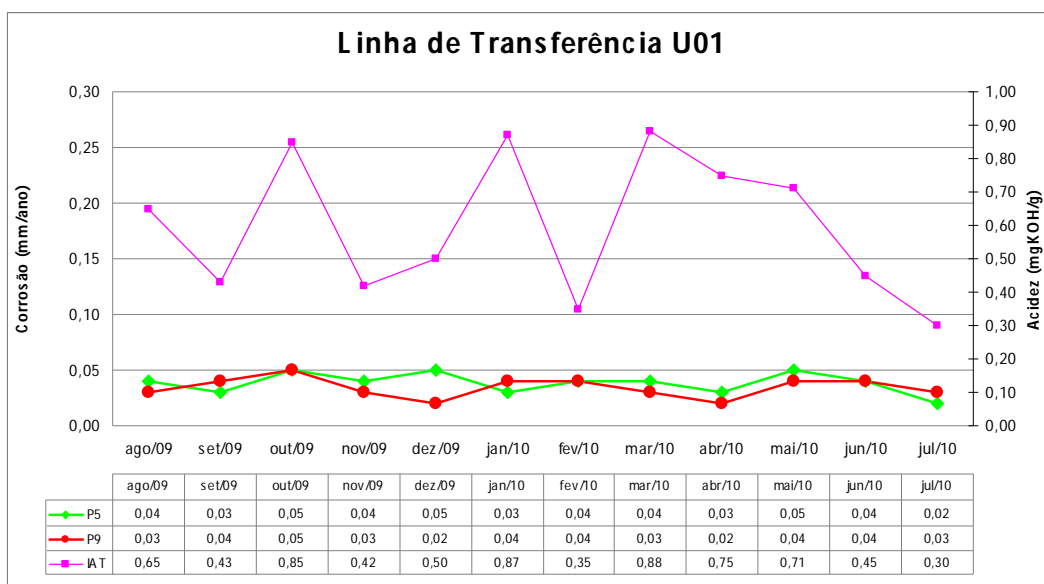


**Figura 28 - IAT e taxas de corrosão mensais na entrada dos fornos da U50 de agosto de 2009 a julho de 2010.**

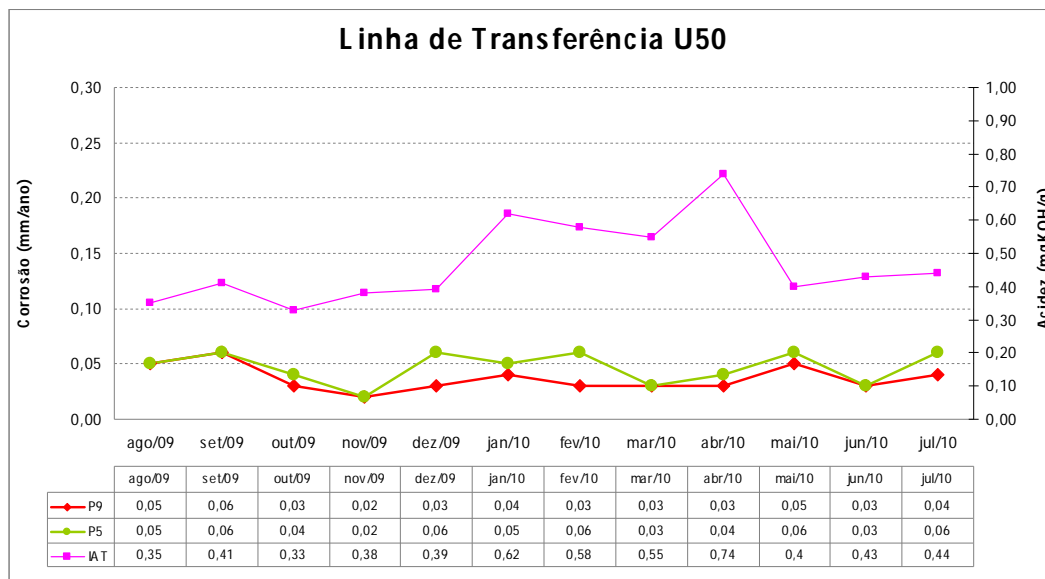
Analisando os gráficos das Figuras 27 e 28 observa-se que as taxas de corrosão obtidas são baixas e que há diferenças para cupons de mesmo material, levando-nos a considerar que alguns valores poderiam ser erros do método de medição de corrosão por cupons. Estes erros poderiam estar ligados a erro de pesagem ou na limpeza dos corpos de prova.

Além disso, a variação das médias mensais de acidez nesta faixa não tem grande influência na corrosão dos cupons de aço carbono neste ponto, pois não há relação entre as tendências do gráfico. Isto demonstra que a comparação da média mensal de IAT com as taxas de corrosão não se mostra um bom método de avaliação da influência da acidez na corrosão. Devemos levar em consideração que variações nas quantidades de petróleo processadas são constantes nestas duas Unidades e que isto levaria a modificações na velocidade de fluxo, fator de grande influência na corrosão naftênica, como visto anteriormente.

As Figuras 29 e 30 mostram os IAT's e taxas de corrosão das duas unidades no PONTO 2.



**Figura 29 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de transferência da U01 de agosto de 2009 a julho de 2010.**



**Figura 30 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de transferência da U50 de agosto de 2009 a julho de 2010**

Observa-se, como era de se esperar, uma resistência à corrosão maior do Aço P9 do que do P5, devido à maior concentração de Cr e Mo do primeiro. Novamente é constatado que as diferentes curvas não seguem as mesmas tendências, mostrando que este método de comparação não tem aplicabilidade para estes pontos.

Deve-se ressaltar que apesar das diferenças da acidez dos petróleos processados nas duas unidades, sendo muitas vezes acima de  $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ , não é possível notar grandes diferenças nas taxas de corrosão entre um mesmo ponto de ambas, mostrando apenas que a corrosão na U50 é maior para mesma acidez. Há três hipóteses para este fato:

- apesar de possuir picos de acidez maiores que a U50, os IAT's da U01 encontram-se em uma mesma faixa que os da U50 (0,3 a 0,9), o que nos levaria a crer de há um limite de IAT acima do qual a acidez realmente influencia a corrosão e que abaixo desde, mesmo com variações de acidez, não há variações consideráveis na corrosão;

- a U50 processa uma quantidade maior de petróleos importados, os quais possuem menor acidez e são mais leves, levando a um aumento na quantidade de

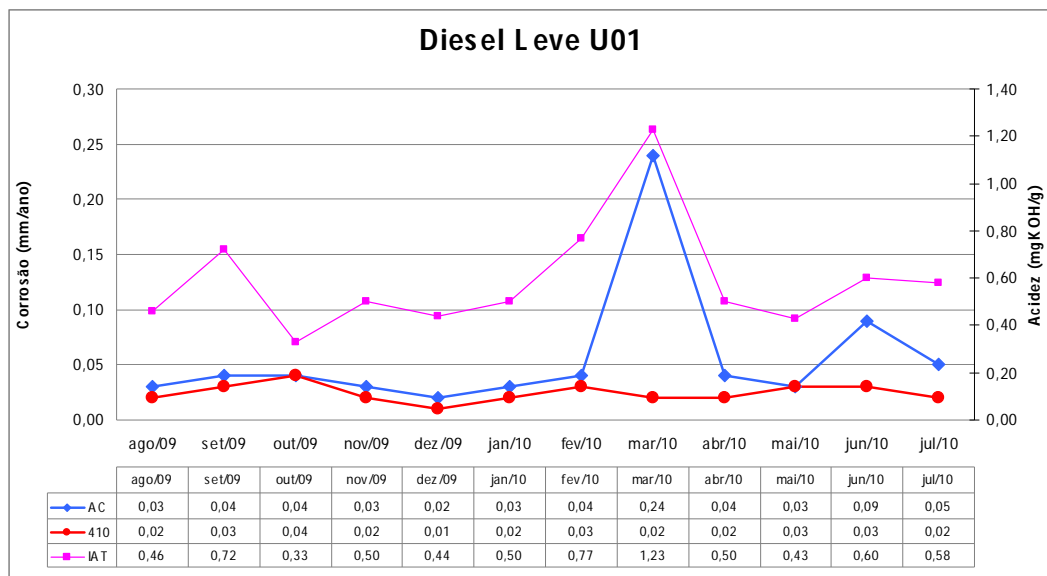


produto em fase vapor nas linhas e, conseqüentemente, um aumento na corrosão devido à turbulência causada pelo fluxo bifásico. Assim, mesmo em IAT's iguais, a U50 teria taxas de corrosão maiores, ou como vemos, taxas de corrosão iguais para IAT's menores, em média;

- existem algumas diferenças nos projetos das duas unidades que poderiam levar à diferentes variáveis, como por exemplo, o fato de a U50 ser projetada para ter capacidade de processar, praticamente, o dobro de carga da U01, podendo levar a diferenças na velocidade de fluxo, que influenciaria na corrosão.

### 5.1.2 Diesel Leve

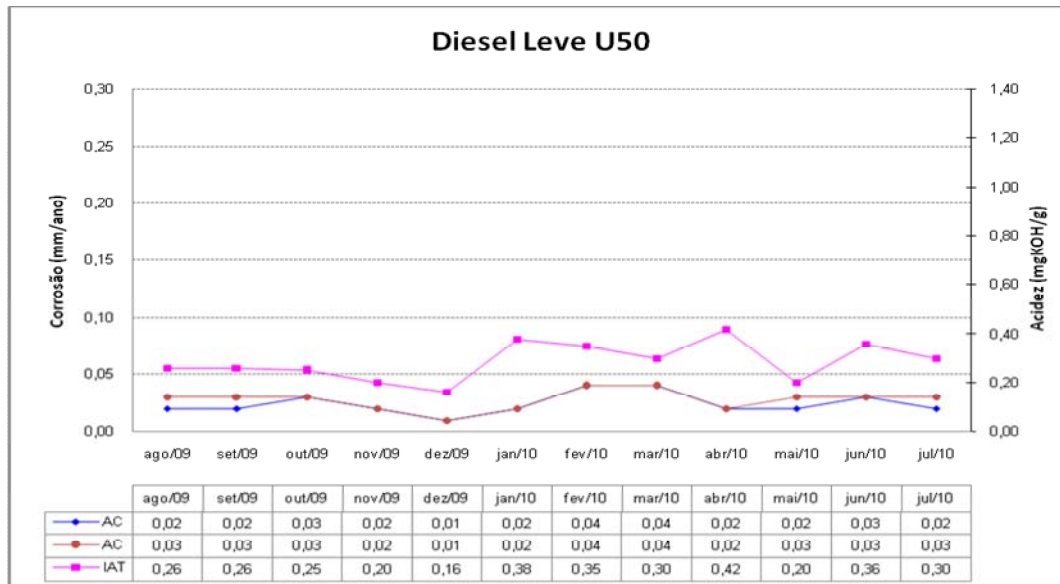
As Figuras 31 e 32 apresentam os IAT médios obtidos no Diesel Leve em comparação às taxas de corrosão dos cupons do PONTO 3 de ambas as unidades.



**Figura 31 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de diesel leve da U01 de agosto de 2009 a julho de 2010**

É possível notar, primeiramente, que a acidez média do DL da U50 é bem menor que a da U01, fato que poderia ser explicado pela diferença dos petróleos processados nas duas unidades. Novamente, mesmo com diferenças nos IAT's médios das unidades, não vemos grandes diferenças nas taxas de corrosão, o que levaria à

hipótese de haver um limite de IAT acima do qual a acidez realmente influencia a corrosão.



**Figura 32 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de diesel leve da U50 de agosto de 2009 a julho de 2010**

Diferente dos gráficos anteriores há, nas Figuras 31 e 32, boa relação entre acidez e taxas de corrosão, mostrando que, neste caso, as amostragens de acidez foram representativas, possibilitando a visualização da relação em muitos pontos.

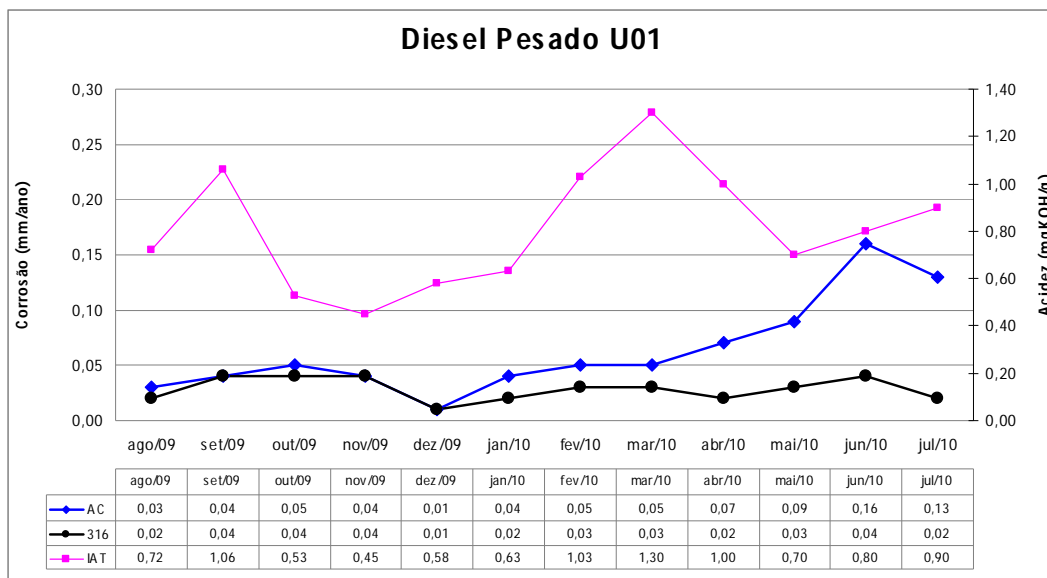
Na Figura 31 é possível visualizar também a elevação da taxa de corrosão para um valor próximo a considerada severa, devido à presença de um pico de acidez, reforçando a hipótese de um limite de acidez, citada anteriormente. Esta figura mostra novamente a influência de elementos de liga na resistência à corrosão naftênica, pois o aço 410 não sofreu influência do aumento da acidez como o AC.

Outro ponto importante a observar na Figura 31 é a elevação da corrosão no mês de junho, período que não mostrou média de acidez tão elevada como em março. Pode-se justificar este fato pela falta de representatividade das amostras de acidez, pois foi verificado que, neste período, assim como em março, ocorreu o processamento de grande quantidade de petróleo importado com alta acidez. Por ser mais leve que os nacionais, a acidez deste petróleo provavelmente se concentra da região de DL.

### 5.1.3 Diesel Pesado

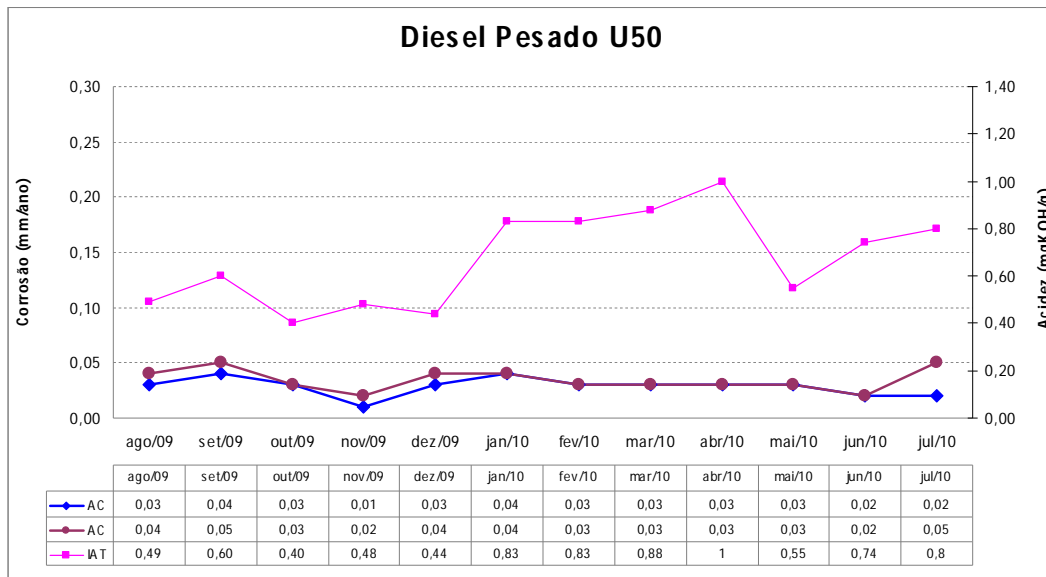
Nas Figuras 33 e 34 estão os dados obtidos da linha de DP. Novamente visualizamos pequenas diferenças nas taxas de corrosão obtidas para as duas unidades, mesmo com diferenças nas médias dos IAT's mensais. Também não é possível visualizar influência da acidez na corrosão, pois as curvas seguem tendências diferentes.

Entretanto, podemos observar na Figura 33, um pico de acidez em março, assim como no DL, e um pico de corrosão em junho. Cabem aqui as mesmas deduções utilizadas para DL. Não foi encontrada uma explicação para o fato de não ser visualizado pico de corrosão em março, mesmo com detecção da alta acidez neste ponto.



**Figura 33 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de diesel pesado da U01 de agosto de 2009 a julho de 2010**

A Figura 34 confirma a hipótese de que há um valor de acidez abaixo do qual não ocorre corrosão naftênica, pois mesmo valores próximos a  $1,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$  não influenciaram as taxas de corrosão.

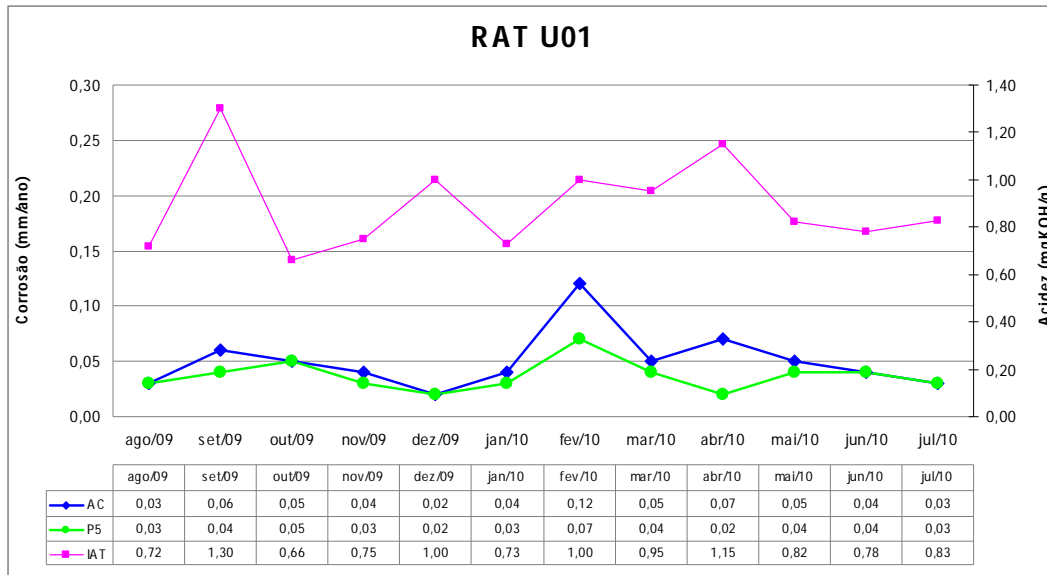


**Figura 34 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de diesel pesado da U50 de agosto de 2009 a julho de 2010**

#### 5.1.4 RAT U01

A Figura 35 apresenta as taxas de corrosão e os índices de acidez de agosto de 2009 a julho de 2010 da linha de RAT da unidade 01. O gráfico mostra IAT's mais altos, em média, do que outros cortes de destilados desta unidade, mostrando que grande parte dos ácidos naftênicos concentra-se nesta região, levando a taxas de corrosão maiores.

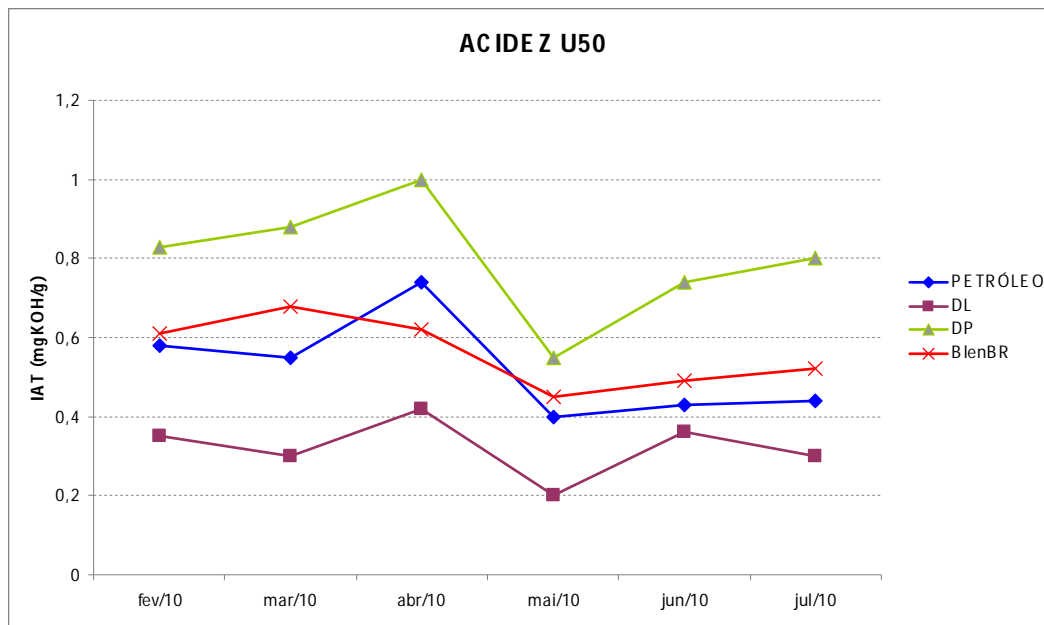
Como podemos observar, o método de avaliação de acidez utilizado não reflete as taxas de corrosão obtidas. É possível notar uma pequena diferença nas taxas de corrosão do AC e do aço P5, como era de se esperar. O gráfico apresenta um pico de corrosão em fevereiro que só pode ser explicado pelo processamento do petróleo Marlim P-35, que neste período foi de 32% da carga, chegando a picos de 50%, enquanto em outros meses o percentual deste petróleo na mistura foi baixíssimo, algumas vezes zero.



**Figura 35 - IAT e taxas de corrosão mensais na linha de RAT da U01 de agosto de 2009 a julho de 2010**

## ***5.2 Distribuição de Acidez e Influência do Tipo de Petróleo Processado***

Para visualizar a distribuição de acidez e a influência da mistura de petróleos processada foi realizado o controle dos percentuais dos petróleos processados em cada dia durante o período de fevereiro a julho do presente ano. A partir destes dados foi feito um cálculo da quantidade média de cada petróleo processado no mês e estes valores foram transportados para o programa BlendBR, para que se calculasse a média mensal dos IAT's. Estes dados obtidos pela simulação do programa foram comparados com as médias mensais obtidas por amostragem. O resultado para os valores de acidez da U50 podem ser visualizados na Figura 36.



**Figura 36 - IAT médios mensais da unidade 50 no período de fevereiro a julho de 2010.**

Devido a problemas na obtenção dos dados de acidez do RAT da U50 não foi possível verificar se alguns petróleos processados neste período poderiam apresentar maior concentração de ácidos naftênicos pesados. Porém é possível visualizar que a maior parte dos ácidos naftênicos encontra-se na região de DP, visto que, normalmente, a quantidade de DP e DL que são produzidas na U50 são praticamente as mesmas.

NA Figura 36 também pode-se observar que há uma diferença entre os picos de acidez de simulação do BlendBR e os obtidos por amostragem, fato que pode ser explicado pela amostragem ter sido realizada, em abril, possivelmente, em dias que se processava uma mistura mais ácida, mostrando novamente que o método de amostragem é falho algumas vezes.

A Figura 37 apresenta os valores de acidez obtidos na U01 no mesmo período que a U50. À primeira vista as curvas não parecem seguir as mesmas tendências, porém é possível observar que os valores de acidez são mais elevados que da U50, devido ao processamento de uma quantidade maior de petróleos nacionais na U01 (em média, 10% a mais). Também é possível visualizar que as curvas de DL e DP seguem a mesma tendência da curva obtida por simulação e não a curva de amostragem do petróleo. Isto

se deve à erros na amostragem do petróleo na U01, pois em alguns meses a média foi feita apenas com 2 valores, devido a falta de coleta de amostras.

Para uma melhor visualização dos resultados, o gráfico da Figura 37 foi dividido em dois. A Figura 38 mostra as diferenças dos IAT's obtidos por simulação e por amostragem na U01. Novamente visualizamos uma falha no método de amostragem, pois este não é representativo das médias de acidez mensais das misturas processadas.

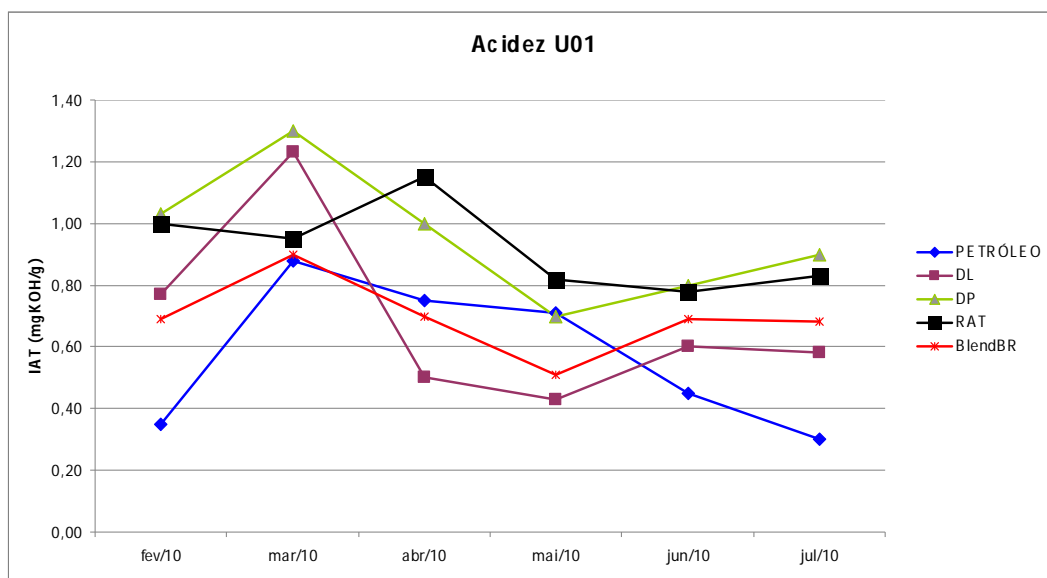
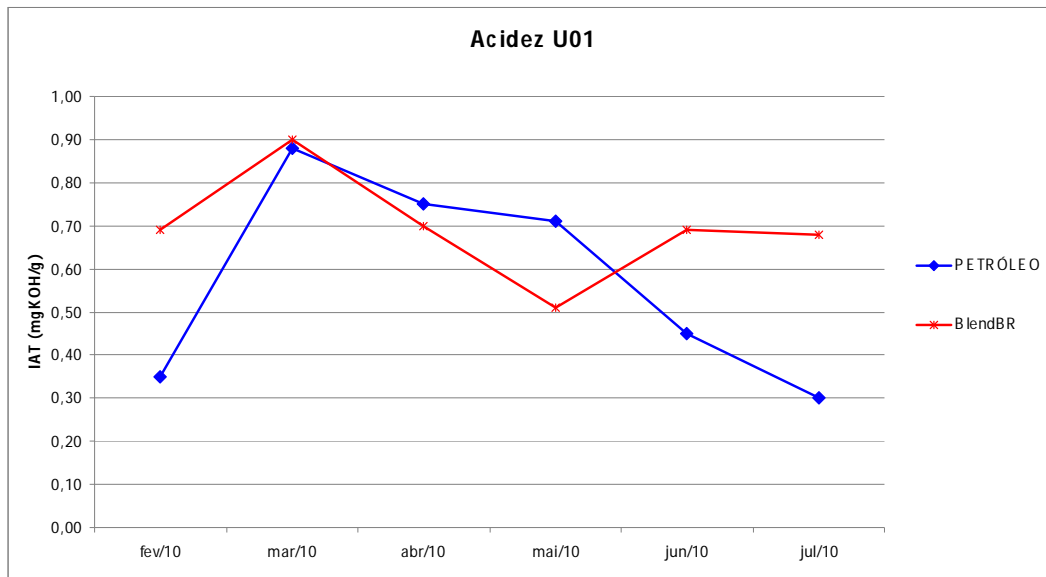
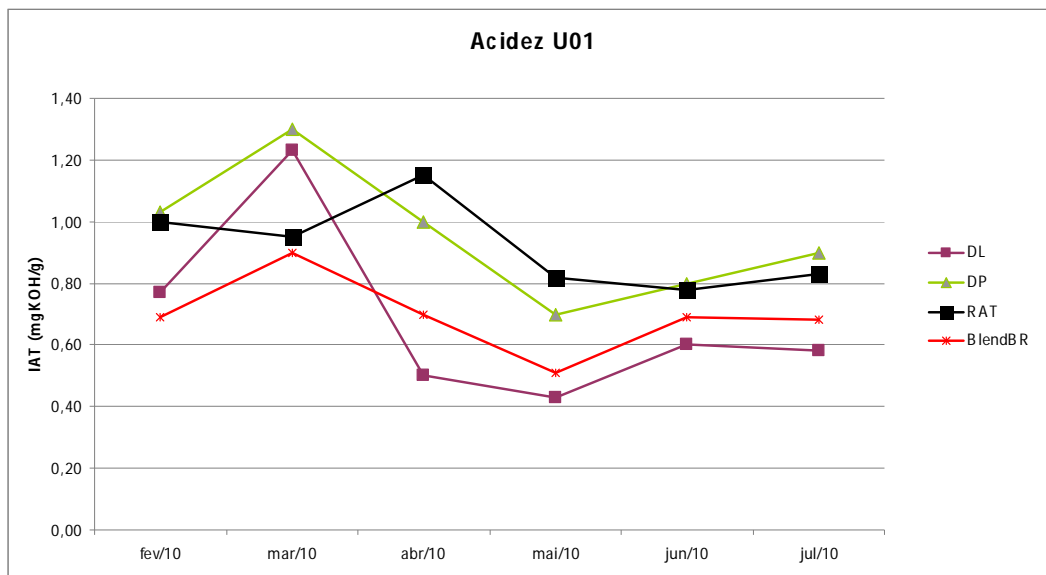


Figura 37 - IAT médios mensais da unidade 01 no período de fevereiro a julho de 2010.



**Figura 38 - IAT médios mensais da simulação e das amostragens de petróleo da U01 no período de fevereiro a julho de 2010.**



**Figura 39 - IAT médios mensais da simulação e das amostragens de diesel leve, diesel pesado e RAT da U01 no período de fevereiro a julho de 2010.**

A Figura 39 mostra as tendências das curvas de acidez de DL, DP, RAT e BlendBR da U01. Quando há aumento da acidez do DL, há diminuição da acidez do RAT. Este fato é bastante plausível, visto que, dependendo do tipo de petróleo, a acidez



irá se concentrar ora na parte leve, ora na pesada. No mês de março foi processado um petróleo importado com IAT de  $1,6 \text{ mg KOH g}^{-1}$ , o Dália, cuja acidez, aparentemente, se concentra na região mais leve. Nos meses de fevereiro e abril o petróleo em maior concentração nas misturas foi o Marlim, o qual mostra uma distribuição de acidez entre RAT e DP.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se induzir as seguintes conclusões:

- Índices de Acidez menores que  $1,00 \text{ mg KOH g}^{-1}$  não apresentam grande influência nas taxas de corrosão.

- O método de comparação entre as médias mensais de IAT's e as taxas de corrosão não é aplicável, visto que a influência da acidez é maior acima de certos limites e a utilização de médias acaba por mascarar estes “picos” de acidez onde a corrosão seria pronunciada.

- Para que a amostragem de acidez seja representativa devem ser realizadas coletas com menores intervalos de tempo, visto que há, nesta refinaria, troca constante de mistura de petróleos processados.

- O método de simulação e controle de acidez de misturas utilizado (BlendBR,) mostrou-se um ótimo método de controle, visto que as taxas de corrosão obtidas foram baixas, excluindo-se picos de acidez e corrosão ocorridos pelo processamento de petróleos mais ácidos, devido à situações de mercado e logística de petróleo.

- Elementos de liga, como cromo e molibdênio, têm grande influência na resistência à corrosão naftênica do aço.

- Aparentemente, petróleos nacionais da classe Marlim distribuem sua acidez, após destilação, preferencialmente em regiões mais pesadas, como diesel pesado e RAT. Já petróleos importados de elevada acidez, como o Dalia , concentram sua acidez em regiões mais leves, como diesel leve.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar amostragens para cada troca de mistura de petróleos a ser processada com o intuito de desenvolver uma melhor correlação entre IAT e taxas de corrosão, além de possibilitar a visualização dos limites de acidez que têm influência na corrosão e melhorar a visualização da influência do tipo de petróleo na distribuição de acidez e corrosão.

- Incluir na análise de relação da acidez com a corrosão, a avaliação da influência de outras variáveis operacionais, como temperatura, pressão e vazão, nos pontos de controle.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – Babaian-Kibala, E. e Nugent, M.J. – “*Naphthenic Acid Corrosion Literature Survey.*” – Corrosion 99, paper 378, 1999.
- [2] – Zetlmeisl, Michael J. – “*Naphthenic Acid Corrosion and Its Control*” – Corrosion 96, paper 218, 1996.
- [3] – Turnbull, A., et al – “*Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion*” – Corrosion 98, paper 579, 1998.
- [4] – Bernardes, R. – “*Comportamento de Aços Inoxidáveis Comerciais e Inconel na Resistência à Corrosão Naftênica de Petróleos Nacionais: Uma Análise Fenomenológica.*” – Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ - 2005
- [5] – Seifert, W.K. – “*Carboxylic Acid Corrosion*” – Hydrocarbon Processing, vol. 51, nº 8, pp. 75, 1972.
- [6] – Paiva, G.J.M. – “*As Técnicas de Perda de Massa e de Resistência Elétrica na Análise da Corrosão Naftênica em Laboratório e em Campo*” – Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1999.
- [7] – Relatório de projeto RT TMEC 057/04 – “*Corrosão Naftênica em Sistemas com Alta Velocidade*” – CENPES, Petrobrás, 2004.
- [8] – Tebbal, S. – “*Critical Review of Naphthenic Acid Corrosion*” – Corrosion 99, paper 380, 1999.
- [9] – Zapelini, A. – “*Interação entre Ácidos Naftênica e Compostos Sulfurados Contidos nos Petróleos*” – Dissertação de Mestrado, ITA, SP, 1996.
- [10] – ASTM D 974 – 01, “*Acid and Base Number by Color Indication Titration*”, In: Annual Book of ASTM Standards”, vol. 05.01, American Society for Testing and Materials, 2001.
- [11] – ASTM D 664 – 95, “*Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*”, In: Annual Book of ASTM Standards”, vol. 05.01, American Society for Testing and Materials, 1995.
- [12] – Piehl, R.L. – “*Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units*” – Corrosion 88, paper 19, 1988.

- [13] – Derungs, W.A. – “*Naphthenic Acid Corrosion – An Old Enemy of the Petroleum Industry*” – Corrosion 56, paper 12, 1956.
- [14] – Nugent, M.J. e Dobis, J.D. – “*Experience With Naphthenic Acid Corrosion in Low TAN Crudes*” – Corrosion 98, paper 577, 1998.
- [15] – Deyab, M.A. et al – “*Eletrochemical Investigation of Naphthenic Acid Corrosion for Carbon Steel and the Inhibitive Effect by some Ethoxylated Fatty Acids*” – Eletrochimica Acta, ed 52, pp 8105-8110, 2007.
- [16] – Yépez, O. – “*On the chemical reaction between carboxylic acids and iron, including the special case of naphthenic acid*” – Fuel, ed 86, pp 1162-1168, 2007.
- [17] – Laredo, G.C. et al – “*Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils*” – Fuel, ed 83, pp 1689-1695, 2004.
- [18] – Yépez, O. – “*Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid*” – Fuel, ed 84, pp 97-104, 2005.
- [19] – Hirata, F. – “*Avaliação da Ocorrência de Corrosão Naftênica na Bateria de Pré-Aquecimento de Carga de uma unidade de Hidrotratamento de Diesel (HDT)*” - Dissertação de Mestrado, UFRGS, RS, 2009.
- [20] – Jayaraman, A. et al – “*Naphthenic Acid Corrosion in Petroleum Refineries. A Review.*” – Revue de L’Institut Français de Prétrole, vol 41, n°2, pp 265-274, 1986.
- [21] – Simon, H. – “*Aspectos de La Corrosion em El Procesamiento de Crudos Pesados*” – XXXVI Reunión de Expertos, Rio de Janeiro, 1980.
- [22] – Carvalho, L. – “*Estudo do Comportamento de Revestimentos à Base de Nióbio Aplicados por Aspersão Térmica à Chama de Aços ao Carbono em Presença de Ácidos Naftênicos e Sulfetos em Altas Temperaturas*” – Tese de Doutorado, COPPE, UFRJ, RJ, 2004.
- [23] – API RP 571 – “*Damage Mechanisms in the Refining Industry*” – American Petroleum Institute, pp 5.19 - 5.22, 2003.
- [24] – Gutzeit, J. – “*Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries*” – Material Performance, vol 16, n° 10, pp 24-35, 1997.
- [25] – Tandy, E.R. – “*Inspection Of Refinery Equipament*” – vol 10, n°5, 1954.
- [26] – Baptista, I.P. – “*Comportamento do aço carbon, 5%Cr-1/2%Mo, 9%Cr-1%Mo, AISI 410, AISI 316 na Presença de Óleos Contendo Ácidos Naftênicos*” – Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, RJ, 2004.
- [27] – Haynes, D. – “*Naphthenic Acid Bearing Refinery Feedstocks and Corrosion Abatement*” – Chicago Symposium, 2006.
- [28] – Sant’Ana, H.B. et al – “*Evaluation of AISI 316L stainless steel welded plates in heavy petroleum environment*” – Materials an Design, ed 30, pp 1581-1587, 2009.

- [29] – Tavares, R.C. – “*Caracterização do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como alternativa na proteção anticorrosiva na indústria do petróleo*” – Dissertação de Mestrado, PPGEM/UFRGS, RS, 2009.
- [30] – Wu, X.Q. et al – “*Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion*” – Corrosion Science, ed 46, pp 1013-1032, 2004.
- [31] – NACE RP 0775 – “*Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations*” – NACE International: Standard Recommended Practice, 2005.