INTERCORR2008_048

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da corrosividade de um sistema de baixa pressão em unidade de hidrotratamento: um estudo de caso

Gerardo Jesus Aracena Pérez [1], Cícero Roberto de Oliveira Moura [2]

Abstract

The evaluation of the failure modes and the determination of the corrosion of a low pressure separation system of in a unit of hidrotratamento (HDT) of a plant of production of lubricants with petroleum of naftenic origin are intimately linked to the composition and contaminants of the feeds HDT processed. The main contaminants of this petroleum is the sulfur, and which this varies a lot, being higher in the Bachaquero crude oil (from Venezuela) and lower in the national crude, loading to higher or lower H2S content in HDT processes. Considering the possible failure modes in piping and equipments of the low pressure separation system, it can be realize that the increase of the temperature project modifies the corrosion tax strongly by H2S in the streams and equipments. This work intends to study the determination of the corrosion taxes for the active failure modes and propose alternatives materials for equipments of the low pressure separation system of a new HDT unit.

Resumo:

A avaliação dos modos de falha e a determinação da corrosividade de um sistema de baixa pressão em uma unidade de hidrotratamento (HDT) de uma planta de produção de lubrificantes com petróleos de base naftênica estão intimamente ligado à composição e contaminantes das cargas processadas na HDT. O principal contaminante deste petróleo é o enxofre, e este varia bastante, sendo seu teor mais alto no petróleo Bachaquero (originado da Venezuela) e menor nos petróleos nacionais, levando a formação na HDT de teores mais altos ou mais baixos de gás sulfídrico (H2S). Considerando os possíveis modos de falhas nas tubulações e equipamentos do sistema de separação de baixa pressão, pode-se perceber que o aumento da temperatura de projeto modifica fortemente a taxa de corrosão pelo H2S nas correntes e equipamentos. Este trabalho se propõe a estudar a determinação das taxas de corrosão para os modos de falha atuantes e propor alternativas de materiais para os equipamentos do sistema de baixa pressão de uma nova unidade de HDT.

Palavras-chave: corrosividade, hidrotratamento, H_2S

[1] Mestre, Engenheiro de Equipamentos Pleno - PETROBRAS
[2] Mestre, Consultor Técnico - PETROBRAS

1 - INTRODUÇÃO

A ULUB-2 é a denominação da nova planta de produção de óleos lubrificantes a partir de petróleos de base naftênica que está na fase de projeto básico. Está unidade preconiza um modelo de projeto baseado na unidade de produção de óleos lubrificantes (ULUB) atualmente em operação, ou seja, "clone" da ULUB. Tanto a ULUB-2 como a ULUB é constituída da unidade de HDT (unidade de hidrotratamento), UGH (unidade de geração de hidrogênio), UTAA (unidade de tratamento de águas ácidas) e sistema de Tocha.

Por solicitação do grupo de trabalho de empreendimento da ULUB-2 foi realizado um estudo do processamento do sistema de baixa pressão da unidade de hidrotratamento (HDT), visando verificar os materiais existentes nos equipamentos de processo e nos sistemas de tubulação quanto a corrosividade e fragilização, com o intuito de rever a necessidade de especificar novos materiais nesta nova unidade, considerando como modelo a metalurgia da HDT da ULUB da unidade atualmente em produção.

A avaliação dos modos de falha e a determinação da corrosividade de um sistema de baixa pressão em uma HDT estão intimamente ligadas à composição e contaminantes das cargas de petróleos processados. O principal contaminante do petróleo é o enxofre, apresentando grandes variações, sendo mais alto no petróleo Bachaquero (originado da Venezuela), utilizado no projeto original da ULUB, e mais baixo nos petróleos nacionais, proporcionando assim a formação de teores mais altos ou mais baixos de gás sulfídrico (H_2S) na HDT. Deve-se considerar que o aumento da temperatura de processo modifica fortemente a taxa de corrosão pelo H_2S nas correntes e equipamentos.

Este trabalho se propõe a estudar a corrosividade deste sistema e determinar as taxas de corrosão para os modos de falha atuantes, bem como apresentar especificações alternativas e seguras de materiais para equipamentos e tubulações a serem utilizados na HDT da ULUB-2.

2 - CONCEITOS E HISTÓRICO

O petróleo circula através das unidades de processamento de uma refinaria, e os contaminantes presentes em sua composição podem trazer efeitos prejudiciais aos equipamentos e à qualidade final do produto. Segundo Thomas (2001, p.5) "a alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio". Estes outros constituintes são considerados contaminantes por serem responsáveis pela corrosividade dos produtos de petróleo e pela contaminação de catalisadores utilizados nos processos de transformação.

Para uma efetiva remoção destes contaminantes, é utilizado o processo de hidrotratamento nas refinarias de petróleo, em HDT – Unidade de Hidrotratamento. O processo de hidrotratamento, para Szklo (2005, p 42), "é empregado na remoção de impurezas como compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organometálicos".

De acordo com Toledo, Meyer e Maciel Filho (2005) "o processo de hidrorefino consiste na hidrogenação de frações de petróleo em presença de um catalisador". Estes catalisadores são específicos, normalmente contendo óxidos de cobalto, óxidos de molibdênio em suporte de alumina, e, algumas vezes, tungstênio e níquel (SZKLO, 2005).

Toledo, Meyer e Maciel Filho (2005) destacam ainda que ”este processo tornou-se extremamente importante para atender a crescente demanda de combustíveis com baixo teor de impurezas, que vem sendo criada pelo desejo da sociedade em melhorar a qualidade do meio ambiente e obter produtos satisfatórios”.

A utilização do hidrotratamento é de importância fundamental na produção de óleos lubrificantes de alta qualidade e especificação de combustíveis como querosene de aviação e diesel.

Desenvolvido este breve e importante referencial teórico sobre hidrotratamento, será apresentado a seguir um resumo histórico do problema envolvido neste trabalho.

Durante última campanha operacional da HDT da ULUB foi necessário aumentar a temperatura na entrada da torre de retificação T-231301 para obter um produto com a especificação requerida ao óleo lubrificante naftênico NH-140 (Naftênico Hidrogenado 140). Para o aumento da temperatura na corrente de entrada na torre T-231301, foi necessário elevar a temperatura de outras correntes e equipamentos. Desta forma, as temperaturas atuais de projeto para os equipamentos (permutadores de calor P-231303B e P-231305, e vaso de pressão V-231303 e) e as tubulações das correntes do sistema de separação de baixa pressão da HDT (1, 2, 3 e 4), tiveram um aumento de temperatura, que podem ser observados na ilustração da figura do Apêndice A.

O resultado da avaliação preliminar do sistema de baixa pressão da HDT, considerando os aspectos de corrosão presentes nesta corrente, mostrou que na temperatura de projeto considerada de 297°C, haveria necessidade de alterar a metalurgia de alguns equipamentos e tubulações deste sistema.

Em função destes resultados e levando em consideração que as atuais condições de processamentos das correntes da ULUB utilizam petróleos diferentes dos adotados no projeto original da ULUB (Bachaquero venezuelano) e adotando-se para as cargas processadas atualmente no sistema de baixa pressão uma temperatura de 270°C, foi solicitado uma reavaliação da metalurgia deste sistema para suportar com boa performance ao meio corrosivo deste sistema.

Como nas correntes do sistema em estudo, existe a presença de H_2 e de uma grande quantidade do contaminante do tipo H_2S, e como estes contaminantes apresentam sua corrosividade fortemente influenciados pela temperatura, torna-se necessário uma reavaliação do perfil de corrosividade do sistema de baixa pressão da HDT e uma avaliação da adequação dos materiais existentes a estas novas condições de projeto, assim como verificar a necessidade de implementação de um programa de inspeção específico para as linhas e equipamentos envolvidos neste sistema.

3 - COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES NO SISTEMA DE BAIXA PRESSÃO DA HDT

As cargas processadas na HDT historicamente apresentam duas origens:
- Destilados naftênicos processados a partir do petróleo Bachaquero - carga do projeto original da HDT da ULUB, porém hoje em dia não mais utilizada.
- Destilados naftênicos processados a partir de petróleos Nacionais, que são as atuais cargas processadas.

Esta informação tem importância fundamental no estudo, pois o principal contaminante destes petróleos é o enxofre, e este apresenta grandes variações, tendo mais alto teor no petróleo Bachaquero e mais baixo nos petróleos nacionais, levando a formação na HDT de teores mais altos ou mais baixos de gás sulfídrico (H_2S), conforme poderá ser visto nas Tabelas 1 e 2 apresentadas a seguir.

A composição das correntes do sistema de baixa pressão e seus principais contaminantes, considerando o petróleo Bachaquero como fonte de matéria prima, para produção de óleos destilados naftênicos, são estimados e apresentados na Tabela 1.

Corrente	Especificação da Tubulação	Pressão Projeto original (kgf/cm^2)	Temperatura Projeto original (^{o}C)	Temperatura Projeto nova (^{o}C)	% Molar				% Peso			
					H_2O	H_2S	H_2	HC	H_2O	H_2S	H_2	HC
1	Linha de 2" esp. Bo	11,8	167	167	66,07	4,96	2,53	26,4	13,9	1,97	0,06	84,1
2	Linha de 4" esp. Bc	9,8	256	297	66,07	4,96	2,53	26,4	13,9	1,97	0,06	84,1
3	Linha de 4" esp. Bo	8,4	250	297	86,25	6,4	3,3	4,05	76,1	10,7	0,3	12,9
4	Linha de 2" esp. Ba	8,4	250	297		0,25		99,75		0,03		99,97

Tabela 1 - Composição das correntes a partir do petróleo Bachaquero.

Também para os petróleos nacionais, a composição das correntes do sistema de baixa pressão e seus contaminantes são estimados e mostrados na Tabela 2.

Corrente	Identificação da Tubulação	Pressão Projeto original (kgf/cm^2)	Temperatura Projeto original (^{o}C)	Temperatura Projeto nova (^{o}C)	% Molar				% Peso			
					H_2O	H_2S	H_2	HC	H_2O	H_2S	H_2	HC
1	Linha de 2" esp. Bo	11,8	167	167	62,1	0,93	2,37	34,6	14,1	0.40	0,06	85,5
2	Linha de 4" esp. Bc	9,8	256	297	62,1	0,93	2,37	34,6	14,1	0,40	0,06	85,5
3	Linha de 4" esp. Bo	8,4	250	297	86,2	6,4	3,3	4,05	76,1	2,02	0,32	21,6
4	Linha de 2" esp. Ba	8,4	250	297		0,25				0,03		99,97

Tabela 2 - Composição das correntes a partir de petróleos nacionais.

Comparando as Tabelas 1 e 2, pode-se notar de uma forma geral que o teor de H_2S nas correntes 1, 2 e 3 do petróleo Bachaquero é aproximadamente 5 vezes maior que o teor de H_2S das correntes provenientes de petróleo nacionais, ou seja, esta intimamente relacionado com o teor de enxofre do petróleo que deu origem as correntes processadas na HDT.

Os materiais das correntes 1, 2, 3 e 4 estão em conformidade com a norma de projeto de tubulações N-76 da Petrobras, especificação Ba, Bc e Bo resumidas na Tabela 3. Todas as tubulações são de aço carbono e existem requisitos especiais em termos de sobreespessura de corrosão e requerimentos particulares para prevenção da CST tais como tratamento térmico de alívio de tensões (TTAT), verificação de dureza e END para a especificação Bo.

Espec.	Material	Temp. Máx. (^{o}C)	Corr. Adm. (mm)	Requisitos Adicionais
Ba	AC	400	1,6	--
Bc	AC	260	3,2	--
Bo	AC	260	3,2	Requisitos para prevenir CST (TTAT e controle de dureza)

Tabela 3 - Especificações de Tubulações conforme Norma N-76.

4 - AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE NO SISTEMA DE BAIXA PRESSÃO DA HDT

Os principais modos de falha, de acordo com o API 571 (2003), existente em unidades de HDT são resumidos a seguir:
- Ataque pelo H_2 em alta temperatura e pressão;
- Corrosão pela interação H_2 - H_2S;
- Corrosão por compostos de H_2S;
- Corrosão sob tensão pelo H_2S;
- Corrosão sob tensão pela presença de cloretos;
- Corrosão pela formação de sais de cloretos e bissulfetos de amônio.

O efeito do ataque pelo hidrogênio em alta temperatura e pressão não ocorre nas correntes do sistema de separação de baixa pressão (< 12 kgf/cm^2), porque pressão não é suficiente para induzir a difusão do hidrogênio atômico no material e levar a fragilização pelo hidrogênio em alta temperatura e pressão conforme demonstrado nas curvas da Figura 1 do API 941.

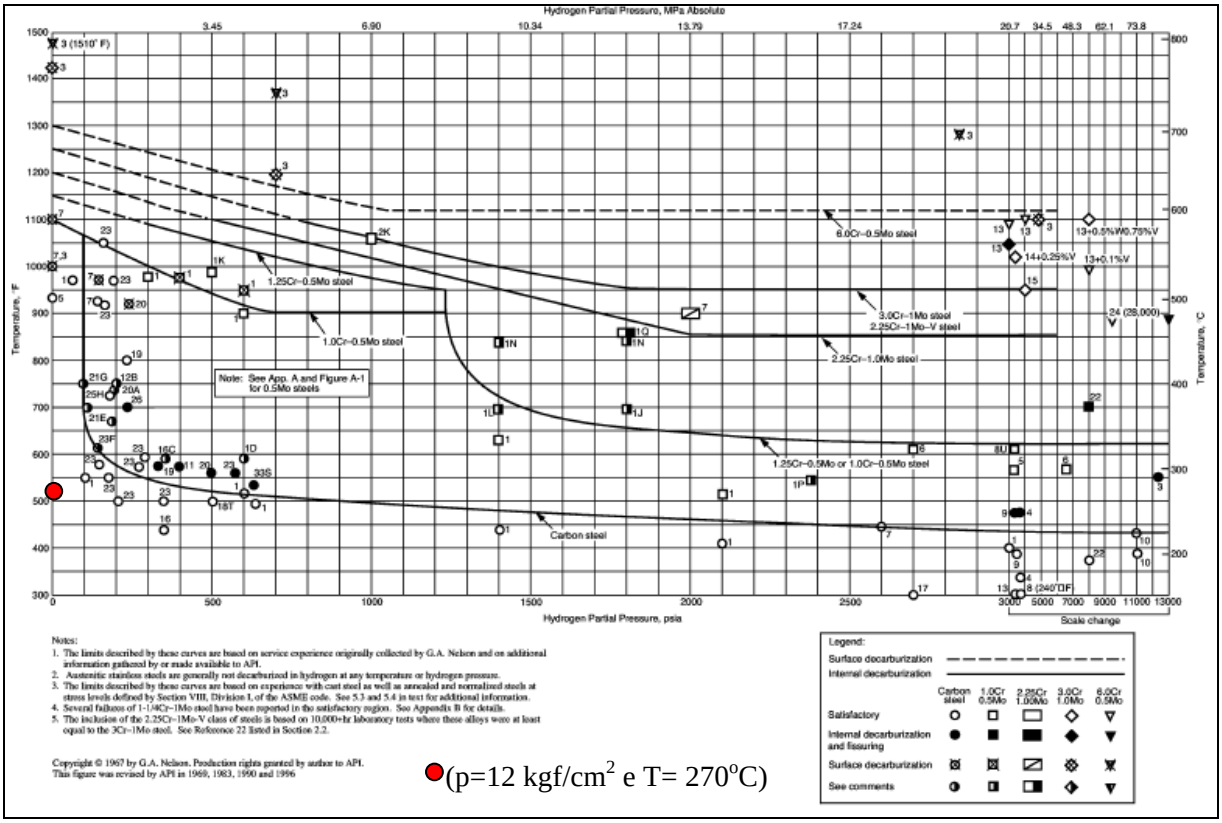


Figura 1 - Localização nas curvas do API 941 das correntes do sistema de baixa pressão da HDT.

Nas Tabelas 1 e 2 apresentadas, pode-se notar que o teor de H_2S em porcentagem em peso é elevado na corrente 1, 2 e 3. Já a temperatura é mais baixa na corrente 1 (167°C) tanto no projeto original como no novo projeto. Nas correntes 2, 3 e 4 a temperatura do projeto original é menor do que 260°C, contudo na nova condição de projeto é maior do que 260°C. Esta alteração de temperatura é importante, pois os efeitos da corrosividade pelo H_2S em alta temperatura tornam-se notórias a partir dos 260°C. Desta forma os efeitos da corrosão pelo H_2S devem ser considerados. Cabe comentar que a temperatura é maior quando do processamento da carga para especificação do produto NH-140, que demanda algo em torno de 50% do tempo de processamento da unidade.

Além do efeito isolado do H_2S, deve ser considerada a mistura H_2 e H_2S, pois a partir da temperatura de 288°C poderemos ter corrosão severa em aços carbonos e aços ligas (WHITE e EHMKE, 1991).

A corrente 1 apresenta a menor temperatura de projeto, com possibilidade de condensação de água na forma líquido no interior das tubulações. Para está corrente, o principal mecanismo de fragilização do material é pela entrada do hidrogênio induzido pelo processo de corrosão pelo H_2S em baixa temperatura (meio aquosos). Assim sendo, o material da corrente 1 (Tabelas 1 e 2) que é um aço carbono, deveria ter requisitos de tratamento térmico de alívio de tensões, neste caso já contemplado pela especificação da Norma Petrobras N-76 tipo Bo.
A corrente 3 opera em alta temperatura com água na fase vapor, contudo como o teor de H_2S desta corrente é elevado, o projeto original previu também a especificação Bo, provavelmente prevendo-se a possibilidade de ocorrência de Corrosão Sob Tensão (CST), por exemplo, em paradas do sistema, pois neste caso existiria a presença de água líquida, H_2S e material de aço carbono susceptível a CST.

A CST por cloretos é um fator que dever ser considerado quando da presença de cloretos, água e aços inoxidáveis austeníticos. Como no projeto original não existem estes materiais no sistema de separação de baixa pressão, não foi levada em consideração, contudo caso haja necessidade de alterar o material das tubulações e esta alteração indique como alternativa a utilização de material de aço inoxidável austenítico, deverá ser levada em conta a presença de cloretos no sistema principalmente quando utilizadas cargas na HDT provenientes de destilação sem dessalgadora ou com problemas de remoção de sais, assim como de origem externa tais como ambiente marinho ou uso de materiais contaminados com cloretos.

Durante o processo de hidrotratamento, compostos de enxofre são convertidos a H_2S, nitrogênio a NH_3 e cloretos a HCl. Estes componentes inorgânicos podem formar depósitos de sais (NH_4HS e NH_4Cl) em tubulações e equipamentos. As principais conseqüências são formação de depósitos que podem entupir tubulações ou equipamentos e possibilidade de corrosão severa sob depósitos. Para evitar estes depósitos é injetada água, com a finalidade de dissolver os sais. Como resultado da hidratação, pode-se forma uma corrente aquosa de sais muito corrosiva (SHARGAY, TURNER e MESSER, 2001).
A formação destes sais ocorre a partir da sublimação dos gases e o início de deposição ocorre quando a pressão de reação dos gases excede certo valor. Na presença de qualquer cloreto tão baixo quanto 1ppm, a deposição de sais NH_4Cl ocorre em temperaturas superiores ao sal de NH_4HS e em temperatura na ordem de 204°C a 260°C (SHARGAY, TURNER e MESSER, 2001).

Na HDT, a possibilidade de formação destes sais seria principalmente no sistema de alta pressão, na corrente de saída do reator que é resfriada de 340°C–380°C até aproximadamente 120°C, sendo que esta corrente contém uma grande quantidade de gases formados durante a hidrogenação da carga. De fato, o histórico da unidade mostra que em pelo menos uma vez houve a formação de sais possivelmente de cloretos no trocador de alta pressão, observados no boleado e interior do feixe quando se processava petróleo com alto teor de sal.

Com relação ao sistema de baixa pressão é muito pouco provável a formação destes sais solúveis em água, contudo cabe citar que na corrente 2, tubos de trocador de calor apresentaram corrosão localizada e com taxas na ordem de 0,8mm/ano em materiais de aço liga com 1 ¼Cr e 5%Cr. Esta ocorrência foi pelo lado externa do feixe e foi observada a formação de sais fortemente aderidos à superfície do tubo nas regiões adjacentes ao espelho e chicanas. Este problema deve estar localizado no trocador de calor e provavelmente não

ocorre na corrente 2 em função de sua temperatura ser mais elevada, mas merecendo cuidados haja visto haver um potencial de ocorrência, em regiões próximas injeção de produto frio da corrente 1 e em campanhas mais frias.

Do mostrado, pode-se concluir de uma forma resumida que o sistema de baixa pressão da HDT apresenta como principais modos de falha:
- Ataque pelo H_2S;
- Ataque pelo H_2/H_2s
- CST pelo H_2S;
- CST por cloretos, se utilizados aços inoxidáveis austeníticos em sistemas com presença de água.

5 - DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO PELO H_2/H_2S E ESPECIFICAÇÃO DE MATERIAIS

A estimativa das taxas de corrosão pelo modo de falha H_2/H_2S em alta temperatura será realizado considerando o teor de H_2S em porcentagem em mol (%mol), para a temperatura de projeto de 270°C (um pouco acima da original) e de 297°C, baseado nas informações da Tabela 1 e 2, considerando as correntes gasosa 2 e 3, simulando a unidade de HDT processando cargas oriundas do petróleo Bachaquero e de petróleos nacionais. As taxas de corrosão estimadas são mostradas nas Tabelas 4 e 5.

Corrente	**Teor H_2S** (%molar)	**Taxa Corros. H_2/H_2S** 270 °C (mm/ano)	**Taxa Corros. H_2/H_2S** 297°C (mm/ano)	**Especificação Tubulação Original**	**Especificação Tubulação** 270°C (Vida 10 anos)	**Especificação Tubulação** 297°C (Vida 10 anos)
2	4,96	0,27	0,45	Bc – AC (3,2mm)	AC (3,2mm)	AC (6,4mm)
3	6,4	0,27	0,46	Bo – AC (3,2mm)	AC (3,2mm)	AC (6,4mm)

Tabela 4 - Taxas de corrosão para aço carbono para as correntes de óleos lubrificantes naftênicos obtidos a partir de petróleo Bachaquero e especificação de material para uma vida útil de 10 anos.

Corrente	**Teor H_2S** (%molar)	**Taxa Corros. H_2/H_2S** 270 °C (mm/ano)	**Taxa Corros. H_2/H_2S** 297°C (mm/ano)	**Especificação Tubulação Original**	**Especificação Tubulação** 270°C (Vida 10 anos)	**Especificação Tubulação** 297°C (Vida 10 anos)
2	0,93	0,22	0,37	Bc – AC (3,2mm)	AC (3,2mm)	AC (6,4mm)
3	6,4	0,27	0,46	Bo – AC (3,2mm)	AC (3,2mm)	AC (6,4mm)

Tabela 5 - Taxas de corrosão para o aço carbono para as correntes de óleos lubrificantes naftênicos obtidos a partir de petróleo nacional e especificação de material para vida útil de 10 anos.

As taxas de corrosão foram estimadas a partir das curvas de corrosão de Couper-Gorman que mostram o efeito da temperatura e mistura H_2/H_2S sobre aço carbono, em função do percentual molar (%mol) de H2S (somente do constituinte na fase vapor) versus a temperatura da corrente (WHITE e EHMKE, 1991), e que foram determinadas pela utilização do Software VCEDamage Mechanisms da E²G, que simula as curvas Couper-Gorman, conforme Figura 2.

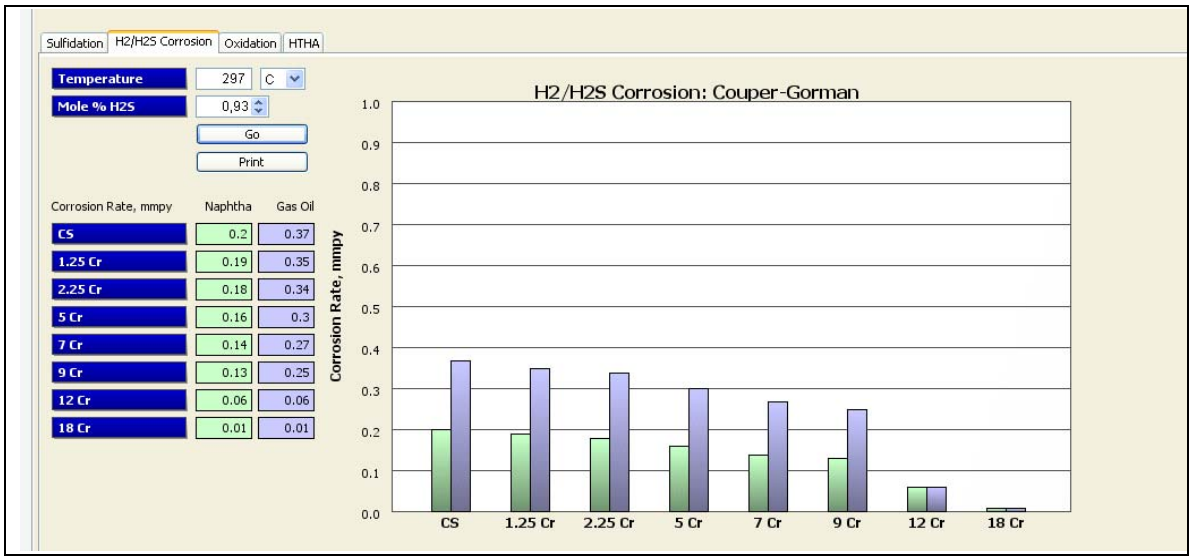


Figura 2 - Taxas de corrosão para um teor de 0,93% mol H_2S e temperatura de 297°C. **Fonte**: E²G

6 - DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO PELO H_2S E ESPECIFICAÇÃO DE MATERIAIS

A estimativa das taxas de corrosão do modo de falha ataque pelo H_2S em alta temperatura, será realizada considerando isoladamente os teores de H_2S em porcentagem em peso, para a temperatura de projeto original da unidade e a nova temperatura de projeto mostrados na Tabela 1 e 2, para as tubulações das correntes 2, 3 e 4. O petróleo para composição da carga da HDT será oriunda de petróleo Bachaquero e o outro oriunda de petróleos nacionais.
As taxas de corrosão estimadas são mostrados nas Tabelas 5 e 6, sendo que nestas Tabelas foi inserido a especificação de material de tubulação que seria necessário para uma vida em torno de 10 anos.

Corrente	**Teor H_2S** %Peso	**Taxa Corros. Sulfetação** 270 °C (mm/ano)	**Taxa Corros. Sulfetação** 297°C (mm/ano)	**Especificação Tubulação Original**	**Especificação Tubulação** 270°C (Vida 10 anos)	**Especificação Tubulação** 297°C (Vida 10 anos)
2	2,30	0,24	0,47	Bc – AC	AC (3,2mm)	AC (6,4mm)
3	10,7*	0,45*	0,75*	Bo – AC	AC (6,4mm)	AC (8,0mm)
4	0,03	0,06	0,12	Ba – AC	A.C (1,6mm)	A.C (1,6mm)

* Dados encontrados por interpolação

Tabela 6 - Taxas de corrosão do aço carbono para as correntes de óleos lubrificantes naftênicos obtidos a partir de petróleo Bachaquero e especificação de material para uma vida útil de 10 anos.

Corrente	**Teor H_2S** %Peso	**Taxa Corros. Sulfetação** 270°C (mm/ano)	**Taxa Corros. Sulfetação** 297°C (mm/ano)	**Especificação Tubulação Original**	**Especificação Tubulação** 270°C (Vida 10 anos)	**Especificação Tubulação** 297°C (Vida 10 anos)
2	0,40	0,12	0,27	Bc - AC	AC (3,2mm)	AC (3,2mm)
3	2,02	0,22	0,45	Bo - AC	AC (3,2mm)	AC (6,4mm)
4	0,03	0,05	0,11	Ba - AC	A.C (1,6mm)	AC (1,6mm)

Tabela 7 - Taxas de corrosão para o aço carbono para as correntes de óleos lubrificantes naftênicos obtidos a partir de petróleo nacional e especificação de material para uma vida útil de 10 anos.

Corrente	Teor H_2S %Peso	Taxa Corros. Sulfetação 297°C AL 1¼ Cr	Taxa Corros. Sulfetação 297°C AL 5% Cr	Taxa Corros. Sulfetação 297°C AI 405	Taxa Corros. Sulfetação 297°C AI 304
4	0,03	0,06 mm/ano	0,03 mm/ano	0,00 mm/ano	0,00 mm/ano
2	0,40	0,14 mm/ano	0,08 mm/ano	0,01 mm/ano	0,00 mm/ano
3	2,02	0,25 mm/ano	0,14 mm/ano	0,02 mm/ano	0,01 mm/ano
3	4,0	0,33 mm/ano	0,19 mm/ano	0,03 mm/ano	0,01 mm/ano
3	10,7*	0,49 mm/ano	0,29 mm/ano	0,04 mm/ano	0,02 mm/ano

* Valor estimado por interpolação

Tabela 8 - Taxas de corrosão para materiais alternativos para as correntes de óleos lubrificantes naftênicos em função do teor de H_2S em porcentagem em peso para a temperatura de 297°C.

As taxas de corrosão foram obtidas a partir das curvas modificadas de McConomy, que mostram o efeito típico da temperatura e teor de H_2S, para aços carbono (AC), aço liga (AL) e aço inoxidável (AI) (TEBBAL e KANE, 1998), e que foram determinadas pela utilização do Software VCEDamage Mechanisms da E²G, que simula as curvas modificadas de McConomy, conforme Figura 3, com exceção do cálculo para percentual de 11,8%peso de H_2S da Tabela 8 que foi estimada por interpolação.

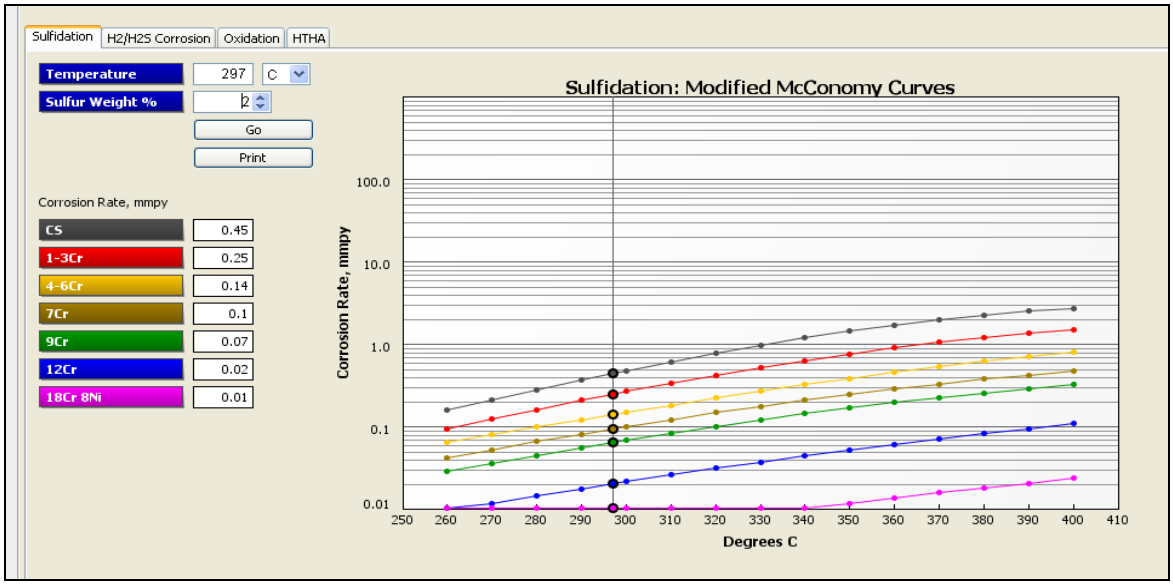


Figura 3 - Taxas de corrosão para um teor de 2% de peso H_2S e temperatura de 297°C. **Fonte**: E²G

Considerando o modo de falha por CST pelo H_2S para petróleos nacionais haveria necessidade de especificar material resistente para este ataque para a corrente 1, pois na condição de operação da tubulação (pressão x temperatura) haveria possibilidade da presença de água na forma líquida. Também na corrente 3 poderia haver presença de água com abaixamento da temperatura com a possibilidade de ocorrência de CST pelos H_2S, conforme mostrado na Tabela 8.

Corrente	Teor H_2S %peso	CST pelo H_2S (Temp. < 167°C)	Especificação Tubulação Original	Especificação Tubulação Nova
1	0,4	Sim T < 167°C	Bo	Especificação Bo atende
3	2,02	Em paradas	Bo	Especificação Bo atende

Tabela 9 - Material necessário para resistir a CST na corrente 1 e 3.

A especificação de projeto para os equipamentos P-231303B, V-231305 e P-231305 são mostradas na Tabela 10 a seguir:

Equipamento	Material Original	Temp. Projeto °C	Espessura Corrosão	TTAT
P-231303B (casco)	AC	256	3,0mm/ano	SIM
V-231305 (casco)	AC	250	6,0mm/ano	SIM
P-231305 (casco)	AC	248	3,0mm/ano	NÃO

Tabela 10 - Especificação de projeto e materiais dos equipamentos P-231303B (casco), P-2313035 (casco) e V-231303.

A seguir na Tabela 11 é feita a determinação das taxas de corrosão e perdas de espessura para os equipamentos P-231303B, V-231303 e P-231305, considerando a carga da HDT oriunda de petróleos nacionais e produção de uma campanha de 100% de óleos lubrificante NH-140 na temperatura de 270°C e na temperatura de 297°C, conforme mostrado na Tabela 10. Como os teores de H_2 não estão presentes em quantidades significativas (API 571, 2003) nas correntes analisadas, as taxas de corrosão pela mistura H_2/H_2s podem ser muito conservativas, é mais real a determinação das taxas de corrosão considerando isoladamente a presença do H_2S.

Equipamento	Material Original	H_2S %peso	Taxa Corros. 270°C AC	Perda espessura 15 anos	Perda espessura 20 anos
P-231303B	AC	0,40	0,12mm/ano	1,8mm	2,4mm
V-231305	AC	2,02	0,22mm/ano	3,3mm	4,4mm
P-231305	AC	2,02	0,22mm/ano	3,3mm	4,4mm
Equipamento	**Material Original**	**H_2S** %peso	**Taxa Corros.** 297°C AC	**Perda espessura** 15 anos	**Perda espessura** 20 anos
P-231303B	AC	0,40	0,27mm/ano	4,05mm	5,4mm
V-231305	AC	2,02	0,45mm/ano	6,75mm	9,0mm
P-231305	AC	2,02	0,45mm/ano	6,75mm	9,0mm

Tabela 11 - Taxas de corrosão, perda de material considerando o processamento de petróleo nacional com tempo de vida útil de 15 e 20 anos para aço carbono.

A Tabela 12 fornece a avaliação da taxa de corrosão e perda de espessura considerando a mesma campanha de NH-140 e temperatura de 297°C para os equipamentos P-231303B, V-231303 e P-231305, contudo utilizando como material alternativo o aço liga com 5%Cr ao invés do material de aço carbono.

Equipamento	Material Original	H_2S %peso	Taxa Corros. 297°C AL 5%Cr	Perda espessura 20 anos	Material especificado 20 anos
P-231303B	AC	0,40	0,08mm/ano	1,6mm	AL 5%Cr (1,6mm)
V-231305	AC	2,02	0,14mm/ano	2,8mm	AL 5%Cr (3,2mm)
P-231305	AC	2,02	0,14mm/ano	2,8mm	AL 5%Cr (3,2mm)

Tabela 12 - Taxas de corrosão, perda de material e especificação de materiais considerando o processamento de petróleo nacional com tempo de vida útil de 20 anos para aço liga 5%Cr para a campanha com temperatura de 297°C.

7 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Considerando os possíveis modos de falhas nas tubulações e equipamentos do sistema de separação de baixa pressão, pode ser perceptível que o aumento da temperatura de projeto de 250°C para 297°C modifica fortemente a taxa de corrosão tanto pelo H_2/H_2S e H_2S nas correntes e equipamentos como pode ser visto nas Tabelas 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12.

Apesar de alguns resultados calculados de taxas de corrosão pelo H_2/H_2S encontrados nas Tabelas 4, 5 serem maiores do que as taxas de corrosão calculadas para o processo de sulfetação considerando o H_2S isolado conforme mostrado nas Tabelas 6 e 7, estes valores não foram considerados, porque o teor de hidrogênio das correntes em estudo é pouco significativo e alterou preferencialmente as correntes com mais baixos teores de H_2S, sendo sua utilização muito conservativa.

As Tabelas 6 e 7 mostram a especificação de materiais das correntes considerando uma vida útil de 10 anos, que aponta a utilização do aço carbono para carga oriunda de petróleo Bachaquero com 6,4 e 8,0mm de sobreespessura de corrosão para as correntes 2 e 3 e para o petróleo Nacional uma sobreespessuras de corrosão de 6,4mm. Além disto, devemos especificar para a corrente 3 requisitos de TTAT (tratamento térmico de alívio de tensões) haja visto que pela Tabela 9 existe a possibilidade de CST pelo H_2S. Como a sobreespessura de corrosão para a corrente 3 quando da utilização com carga oriunda de petróleo Bachaquero é muito elevada, provavelmente seja preferível substituir o material por outro com espessura menor.

Caso haja necessidade de uma vida útil superior a 15 anos para estas linhas, têm-se como opções para as correntes 2 e 3 a utilização de linhas de aço inoxidável e aço 5%Cr conforme mostrado na Tabela 8. Devem ser utilizadas sobreespessuras de corrosão adequada para cada correntes (1,6mm, 3,2mm ou 6,4mm). A corrente 1 não terá sua temperatura alterada, desta forma a especificação original Bo atende tecnicamente. Para a corrente 3 deveríamos utilizar uma linha de aço inoxidável austenítico 304, pois, os aços ligados ao cromo requerem sobreespessuras de corrosão muito elevadas (6,4mm).

Cabe comentar que com uma diminuição de temperatura de projeto quando utilizada carga para petróleos nacionais de 297°C para 270°C para a corrente 2, 3, há uma redução das taxas de corrosão para a corrente 3 mais crítica de 0,45mm/ano para 0,22mm/ano e de 0,27mm/ano para 0,12mm/ano na corrente 2. O processamento de petróleo Bachaquero com teor de enxofre em torno de 2,3% em peso demandaria a mudança de material para estas correntes.

Com a temperatura de processamento de 270°C poderia ser utilizado para cargas de petróleo nacional, o aço carbono para uma vida de 20 anos com sobreespessura de corrosão para o processamento da corrente mais crítica com 6,4mm de espessura, contudo haveria limitação de processamento de cargas provenientes de petróleos com teor de enxofre maior do que os atuais em torno de 0,5% em peso.

Os materiais para os equipamentos P-231303B (casco), V-231303 e P-231305 (casco) seguem a mesma linha, ou seja, para sua utilização em temperaturas de projeto na ordem de 297°C para carga oriunda de petróleo Bachaquero haveria necessidade de substituição de material para uma vida útil maior do que 15 anos.

A sobreespessura de corrosão do projeto atual dos equipamentos indica que o P-231305 possui 3,0mm de sobreespessura de corrosão, o V-231303 possui 6,0mm de sobreespessura de corrosão e o P-231303B possui 3,0mm de sobreespessura de corrosão.

Considerando o processamento de petróleos nacionais e a temperatura de processamento de 270°C (corrente mais crítica NH-140), para uma vida útil em torno de 20 anos e materiais de aço carbono, haveria necessidade de utilização de uma sobreespessura de corrosão para o P-231303B com 2,4mm, para o V-231303 e P-231305 de 4,4mm conforme mostrado na Tabela 10, ou seja, o casco do P-231305 requer uma espessura maior do que o projeto atual.

Para o processamento de cargas oriundas de petróleo Bachaquero, uma alternativa seria a utilização de aços liga com teor de 5% de Cromo como mostrado na Tabela 12.

8 - CONCLUSÕES

Os resultados mostram que para o atendimento a carga do projeto original da unidade, processamento de cargas oriundas de petróleo Bachaquero associadas ao aumento da temperatura de projeto do sistema de separação de baixa pressão para uma temperatura de 297°C demandam a alteração de materiais das tubulações e dos equipamentos do sistema.

Com o processamento de cargas oriundas de petróleos Nacionais com teores de enxofre mais baixos em torno de 0,5% e processamento de uma carga com 100% de NH-140 na temperatura de projeto de 297°C demandaria:
- Utilização de linhas de aço carbono com sobreespessura de corrosão variando de 1,6mm a 6,4mm (corrente 3) par uma vida de 10 anos. Para uma vida útil de tubulação de 15 anos haveria necessidade de alterar a sobreespessura de corrosão da corrente 2 para 6,4mm, da corrente 3 para 3,2mm e alterar o material da corrente 3 para um aço liga 5%Cr ou aço inoxidável austenítico.
- Para os equipamentos envolvidos e considerando uma vida de 15 anos, haveria necessidade de aumentar a sobreespessura de corrosão do P-231303 (casco) para 4,1mm, para o V-231303 e P-231305 (casco) haveria necessidade de aumentar a sobreespessura de corrosão para 7.0mm. Para uma vida útil de 20 anos o P-231303B deveria aumentar a sobreespessura de corrosão para 5,4mm e no P-231305 e V-231305 aumentar a sobreespessura de corrosão para 9,0mm, tendo-se como alternativa para estes dois equipamentos a utilização de um aço liga 5%Cr e sobreespessura de corrosão de 3,2mm ou a utilização de revestimento interno com aço inoxidável 304L na espessura de 3,0mm com sobreespessura de corrosão de 3,0mm.

Uma simulação das taxas de corrosão pelo H_2S para uma temperatura de 270°C mostram que a taxa de corrosão ficam em torno de 0,22mm/ano, desta forma seria possível à utilização de equipamentos fabricados em aço carbono e em tubulações, contudo não foram consideradas as incertezas de operação das futuras campanhas na HDT tais como aumentos de temperaturas de processamento e processamento de petróleos com maior teor de enxofre.

Com relação às tubulações e equipamentos que estão operando na ULUB será necessário implementar um programa de inspeção mais rigoroso para verificar o comportamento dos materiais as mudanças impostas pelo aumento da temperatura da operação do sistema de separação de baixa pressão.

Referências bibliográficas

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 571 - Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry**. Washington, 2003.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 941 - Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants**. 6.ed. Washington, 2004.

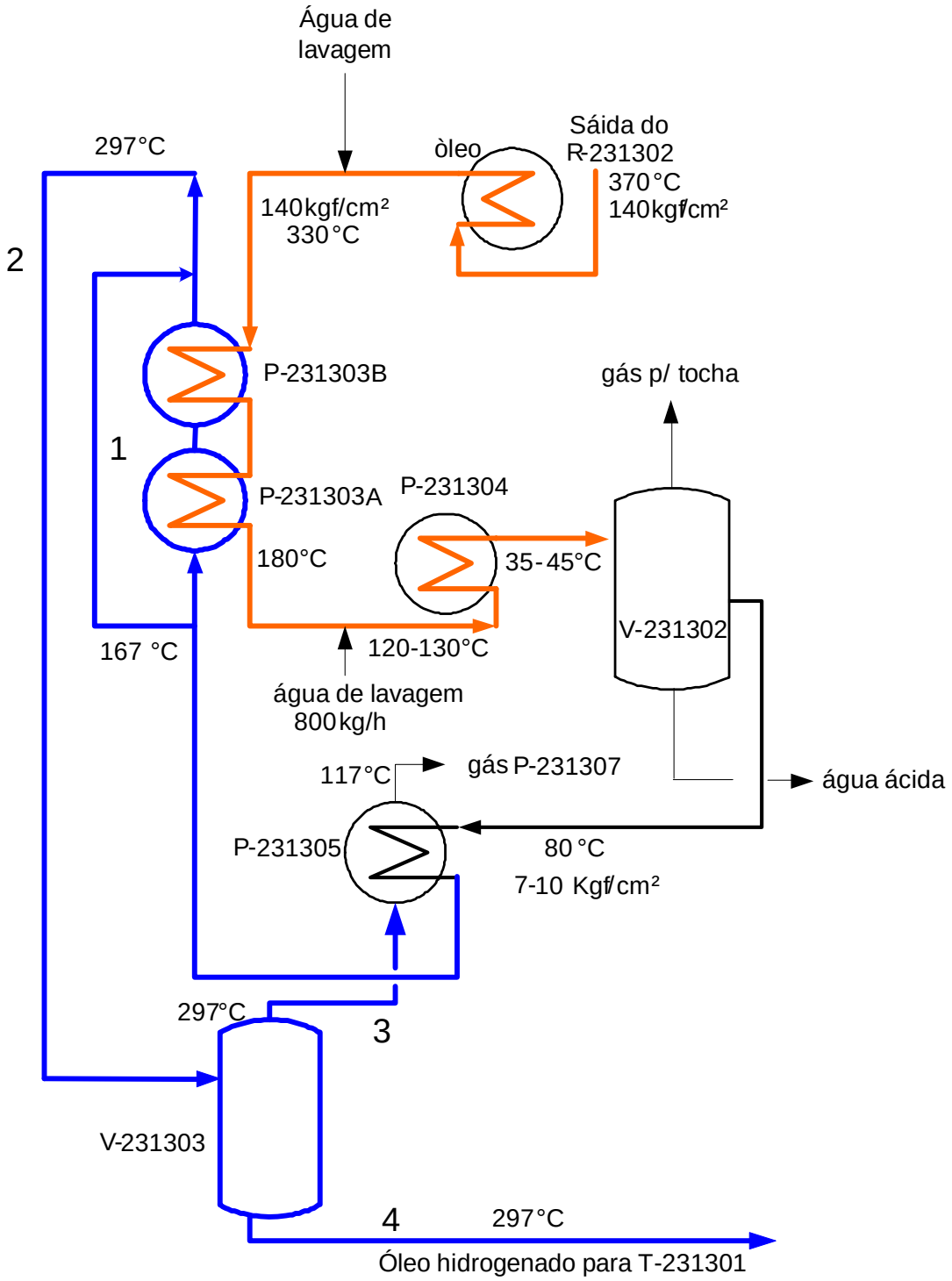
SHARGAY, Cathy; TURNER, James; MESSER, Barry. **Design Considerations to Minimize Ammonium Chloride Corrosions in Hydrotreater React**. CORROSION 2001. NACE International, Houston, 2001, Paper 01543.

SZKLO, Alexandre Salem. **Fundamentos do Refino do Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

TEBBAL, Saadedine; KANE, Russell D. **Assessment of Crude Oil Corrosivity**. CORROSION 98. NACE International, Houston, 1998, Paper 578.

THOMAS, José Eduardo (organizador). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TOLEDO, Eduardo C. V.; MEYER, João F. C.A.; MACIEL FILHO, Rubens. **Modelagem Dinâmica de um Reator de Hidrotratamento**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, Out. 2005.

WHITE, R.A; EHMKE, E.F. **Materials Selection for Refineries and Associated Facilities**. Nace, Houston, Texas, 1991.

Apêndice A - Fluxograma do sistema de separação de baixa pressão na HDT, mostrando as novas temperaturas de projeto.