INTERCORR2008_073

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).

Verificação da Ocorrência de HTHA em Tubulação A-106B

Paulo Pio Alvisi[1], Helder de Souza Werneck[2]

Abstract

After keeping contact for 320 days with effluent streams of diesel hydrotreating reactor at 235°C and 7.1MPa.abs (absolute hydrogen partial pressure), the A-106B/14"sch100 spool steel piping, which, in the plant, linked two heat exchangers, was made inactive. For having shown a P_V parameter that indicated "high susceptibility" and having operated near the transition of carbon steel Nelson curves in relation to "high temperature hydrogen attack" (HTHA), it was considered important to investigate a possible internal decarburization. Therefore, metallography exam and electron scanning microscopic analysis in samples obtained from piping were conducted and showed no damage that could be associated with HTHA, and in consequence it could confirm the correction of Nelson curves in a range where nowadays there are no data from industry sector to the carbon steel.

Resumo

Após fazer contato por 320 dias com a corrente efluente dos reatores de uma planta de hidrotratamento de diesel a cerca de 235ºC e 7,1MPa.abs (pressão parcial de hidrogênio), o trecho de tubulação em A-106B/14"sch100, que em operação interligava dois trocadores-resfriadores, foi desativado. Por ter operado num ponto muito próximo ao da curva de Nelson para o aço carbono e por apresentar um parâmetro P_V indicativo de "alta susceptibilidade" relativamente ao "ataque pelo hidrogênio em altas temperaturas", resolveu-se investigar uma possível ocorrência de danos associados à descarbonetação interna. Para tanto, foram conduzidos ensaios metalográficos e análise por microscopia eletrônica de varredura em amostras obtidas da linha, as quais serviram para evidenciar a inexistência de danos que pudessem estar associado ao ataque e, assim, confirmar a correção da curva de Nelson para o aço carbono na referida temperatura e pressão parcial de hidrogênio, faixa em que, presentemente, inexistem dados provenientes da indústria.

Palavras-chave: hidrotratamento, HTHA, aço carbono

1 Mestre, Engenheiro de Equipamentos, REGAP-PETROBRAS

2 Engenheiro de Equipamentos, REGAP-PETROBRAS

Introdução

Dada a criticidade que é inerente às plantas de hidrotratamento (HDTs) por envolver elevadas temperaturas e pressões, juntamente com misturas gasosas contendo compostos letais (H_2S) e combustíveis (H_2, hidrocarbonetos), julgou-se oportuno proceder a verificação do estado da microestrutura de uma tubulação não costurada em aço carbono acalmado que operou emergencialmente em uma dessas unidades, relativamente à fragilização decorrente do ataque pelo hidrogênio em alta temperatura, HTHA. A presença do aço carbono deveu-se à necessidade de se substituir a tubulação original (projeto), essa em aço AISI 347, devido a total incompatibilidade que há entre essa metalurgia e o cloreto de amônio, NH_4Cl, o qual, de forma não prevista inicialmente, precipitava na posição. (1)

A investigação foi também motivada pelas condições operacionais a que o tubo em aço carbono foi submetido. Tais condições envolveram pressões parciais de hidrogênio e temperaturas que o colocavam no campo de validade, porém próximo à transição a partir da qual o aço carbono já não deveria mais ser selecionado, tendo em conta a curva de Nelson para esse material, observando-se que no diagrama, em posições próximas, inexistem dados oriundos do campo para o aço.

Assim, o trabalho consistiu, basicamente, na verificação da microestrutura quanto a descarbonetação interna, a formação de microcavidades de metano e a existência de microfissuras.

O Ataque Pelo Hidrogênio a Altas Temperaturas

À temperaturas superiores a cerca de 200ºC, o contato do aço com uma massa gasosa contendo H_2 pode levar a dissociação da molécula na interface gás-metal e a absorção do átomo. Atingido o equilíbrio, o processo de dissolução pode ser representado por: $H_2=2[H]$, com o colchetes servindo para designar o átomo dissolvido no metal. Assim, a concentração do hidrogênio, c_H, que é dependente da solubilidade do átomo na rede cristalina do aço, segue a lei de Sievert, $c_H=k(p_H)^{1/2}$, justificando o fato de que a dissolução só se torna importante a elevadas pressões parciais de hidrogênio, p_H. A dependência com a temperatura (absoluta) T é considerada incorporando-se um termo de Arrhenius no lugar da constante de proporcionalidade k, obtendo-se: $c_H=\exp(-Q/RT)(p_{H2})^{1/2}$, onde Q designa a energia de ativação requerida para que se dê a passagem $H_2 \rightarrow 2H$ e R é a constante dos gases. (2)(3)

Entretanto, a taxa de permeação do hidrogênio é controlada por difusão em lugar dos processos superficiais de dissociação da molécula e absorção do átomo, ambos ocorrendo de forma rápida relativamente ao (lento) transporte do hidrogênio através da rede cristalina do aço. Para os aços ferríticos, a difusividade D (cm^2/s) do hidrogênio em uma rede CCC é, $D=6{,}2\times10^{-4}\exp(-1200/T)$. (3)

Especificamente, um "dano" HTHA é ocasionado pela nucleação, crescimento e coalescência de cavidades de metano em interfaces como aquelas existentes entre a matriz e segundas fases, inclusões ou contornos de grão. Logo, um HTHA é precedido pela formação irreversível de metano, o qual, por sua vez, deve ser precedido pela decomposição do carboneto, componente

da microestrutura do aço, MC→M+C, ao que deve se seguir a reação com o hidrogênio, C+4[H]→CH_4. Pode, ainda, resultar da reação direta com o carboneto, MC+4[H]→M+CH_4. Em quaisquer dos casos, essa formação pode se dar tanto junto a superfície do aço — é a "descarbonetação superficial" —, como internamente. É a "descarbonetação interna", esta última de muito maior gravidade. A descarbonetação superficial ocasiona apenas uma ligeira redução da resistência mecânica do aço, ao passo que a interna leva à redução da ductilidade, da tenacidade e da resistência, podendo dar origem à falhas catastróficas. (2)(3)(4)

Quando formado junto à superfície livre, o gás metano pode simplesmente escapar e difundir-se no meio gasoso adjacente. O mesmo não ocorre quando é formado no interior do aço. Devido às dimensões da molécula, o metano não se difunde na rede cristalina do aço. Assim, quando for formado próximo à interfaces, o metano pode lá acumular-se, e assim exercer uma pressão que termina por dar origem a cavidades e por fim à microfissuras, as quais podem vir a interligar-se intergranularmente. Figura 1.

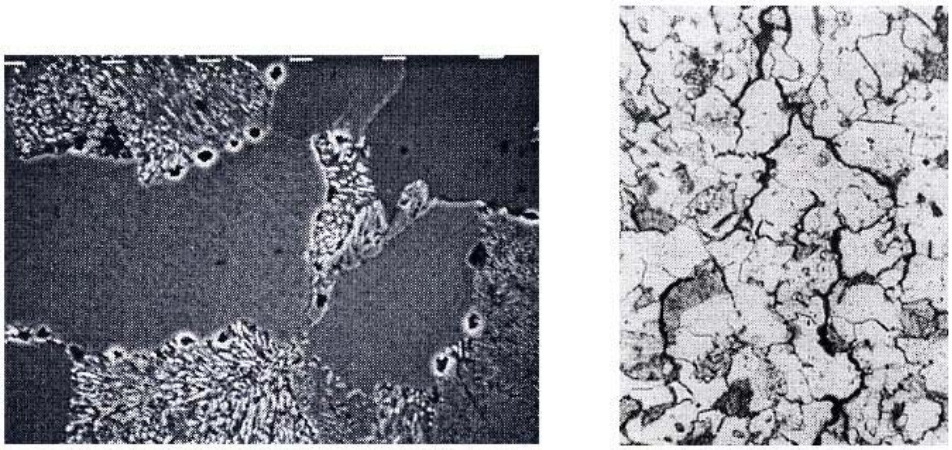

Figura 1. Cavidades de metano evidenciadas por microscopia eletrônica (acima à esquerda); ao lado a microestrutura de um aço carbono já fissurado intergranularmente. (5)

A seqüência nucleação, crescimento e coalescência de cavidades é evidentemente dependente do tempo. Assim, o tempo t(h) de exposição do equipamento ao ambiente hidrogenante também deve ser levado em conta. Essa variável, juntamente com a pressão parcial de hidrogênio (kgf/cm^2) e a temperatura (K), são consideradas nos parâmetros P_V e P_W indicadores da propensão ao HTHA, $P_V=\log(p_H)+3{,}09\times10^{-4}T[\log(t)+14]$, e $P_W=3\log(p_H)+\log(t)-9981/T$, este último relacionado com a taxa de dilatação devido a formação de cavidades ou de bolhas de metano, ambos estabelecidos pelo JPVRC (Japan Pressure Vessel Research Council) para um aço C-½Mo. Para esse aço, testes acelerados conduzidos pelo JPVRC em autoclaves possibilitaram a determinação dos parâmetros críticos, P^{CR}, específicos para o metal base, para a ZTA com TTAT e para a ZTA sem TTAT, constatando-se que a susceptibilidade ao HTHA aumenta na ordem, MB<ZTA+TTAT<ZTA (uma clara indicação de que o carregamento mecânico, neste caso via tensões residuais, também exerce influência). (4)(6)

A verificação da correção dos parâmetros críticos nas extrapolações para o C-½Mo, pode ser feito a partir da confrontação com dados obtidos diretamente da publicação API 941 (7), cuja base de dados decorre de ocorrências "reais" de casos de HTHA. No gráfico abaixo, além das curvas relativas aos valores do P_V^{CR} e do P_W^{CR} (pressões de 2 a 10MPa e temperaturas de ~220 a 500ºC), ambos os parâmetros obtidos fixando-se t=87.600h (10 anos), foram inseridas as curvas API para o aço carbono e o aço C-½Mo. Notar que as ZTAs são significativamente mais

susceptíveis ao HTHA do que o MB ou a ZTA+TTAT (o que não ficou tão claro acima), que a exceção dos casos em que p_H>4MPa (ZTA), o P_W^{CR} fornece previsões mais conservativas do que o P_V^{CR}, e que a susceptibilidade ao HTHA da ZTA de um C-½Mo é semelhante à susceptibilidade apresentada pelo aço carbono (API). Figura 2.

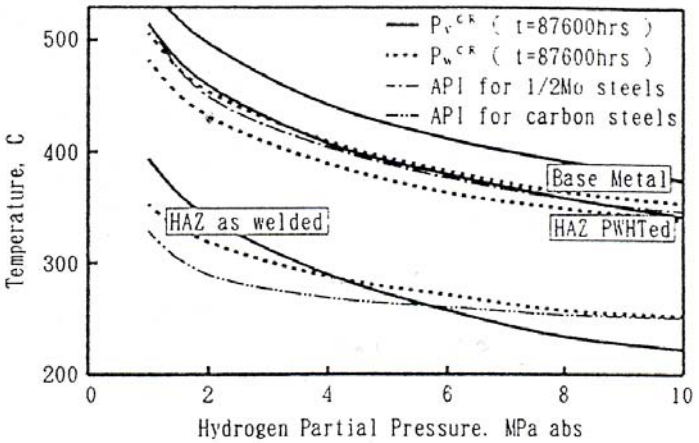

Figura 2. Comparativo entre as previsões dos parâmetros críticos P_V e P_W relativamente aos dados do API 941 para ocorrência do HTHA no aço carbono e C-1/2Mo. (6)

Não obstante o maior grau de conservadorismo do parâmetro P_W, a publicação API 581, em seu apêndice I, emprega o parâmetro P_V para estimar a susceptibilidade do aço carbono e dos aços baixa liga de vir a sofrer o HTHA. [4] Exemplificando, o valor do parâmetro que indica uma forte susceptibilidade para o aço carbono é, P_V>4,70, >6,00 para um aço 1¼Cr-½Mo, e >6,35 para o 2¼Cr-1Mo; em um outro extremo, nenhuma susceptibilidade ao HTHA será indicada com, P_V≤4,53, ≤5,83, ≤6,36, para esses mesmos aços na mesma ordem. Então, para uma dada metalurgia, pressão e temperatura, o intervalo de tempo a partir do qual a ocorrência do HTHA deve ser esperada pode ser estimado, o que fornece subsídios para que se planeje adequadamente a inspeção dos equipamentos que em operação encontram-se sujeitos a essa forma de dano.

O HTHA pode ser prevenido mediante o emprego de aços ligados com elementos formadores de carbonetos mais estáveis do que o ferro, como são o cromo, o molibdênio, o vanádio, o nióbio etc, reduzindo-se assim a formação da cementita, Fe_3C.

O gráfico dado a seguir, Figura 3, explicita esse fato. São fornecidas uma série de curvas que servem como referência na seleção do aço para o "serviço com hidrogênio", caracterizado por p_H≥440kPa.abs. São as "curvas de Nelson" já referidas, constantes do API 941 (7). Notar que como aumento do teor de cromo e do molibdênio, a descarbonetação superficial, indicada por linhas tracejadas, passa a tornar-se o mecanismo HTHA, em lugar da descarbonetação interna, esta indicada por linhas cheias. Em particular, para o aço 2¼Cr-1Mo e para aqueles mais ricos em cromo, a descarbonetação superficial é o mecanismo HTHA prevalecente para pressões parciais de hidrogênio até cerca de 40MPa, e temperaturas de (até) 454°C (essa especificamente para o aço 2¼Cr-1Mo). Tais informações servem para especificar as condições sob as quais a descarbonetação interna, e assim a fissuração do aço, não é esperada ocorrer.

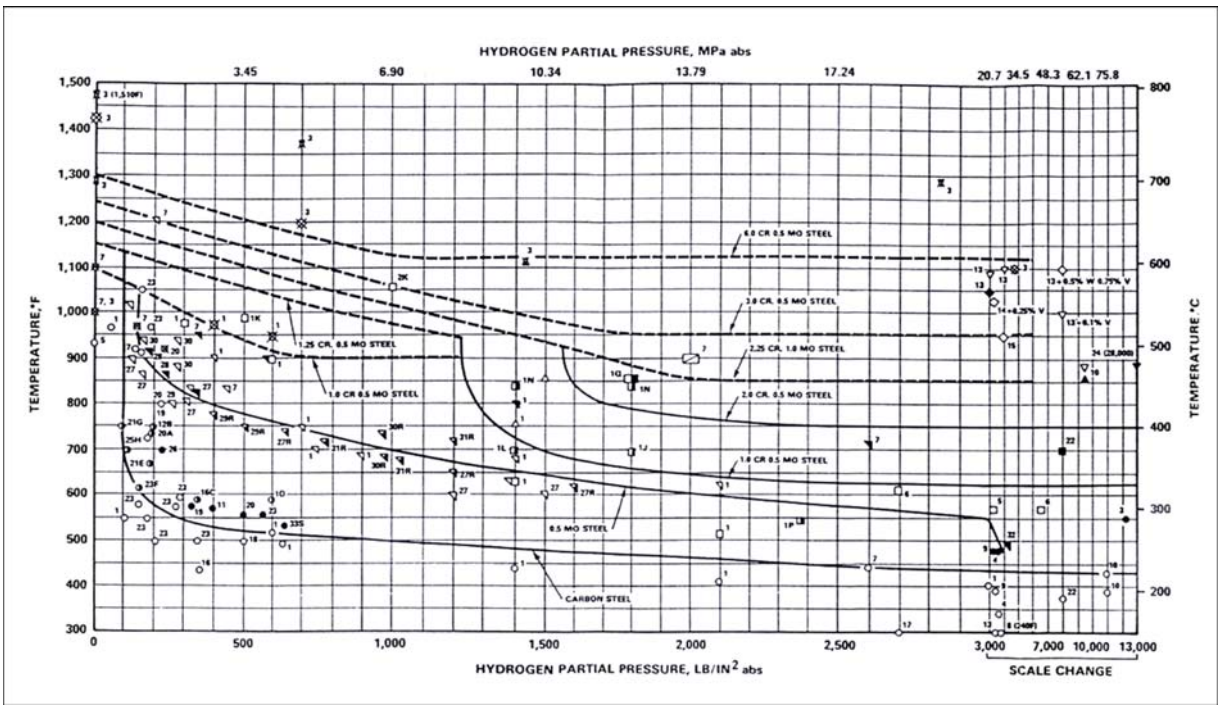

Figura 3. Curvas de Nelson. As linhas tracejadas indicam a possibilidade da ocorrência de descarbonetação superficial; as cheias a possibilidade de descarbonetação interna e a conseqüente fissuração do aço. Um dado aço estará sujeito a um ou a outro tipo de dano se o ponto de coordenadas referente à sua condição de serviço (p_H,T) se localizar acima da linha do referido aço. (7)

Experimentos e Resultados

O croquis dado a seguir, Figura 4, ilustra o trecho da planta bem como as condições operacionais pertinentes à presente avaliação. Mostra, ainda, os principais constituintes da corrente efluente do reator R-02 — diesel, H_2, H_2S e NH_3 —, a metalurgia e a posição aproximada na linha de onde se removeu um anel o qual serviu para a obtenção das amostras destinadas ao ensaio metalográfico e a microscopia eletrônica, mais próximo do trocador que opera a mais altas temperaturas, o 04-B. Como é procurado mostrar, a tubulação em questão interliga os trocadores E-04B e 04A, e permaneceu submetida durante 320 dias (7.680h) à temperatura de cerca de 235ºC (455ºF=548K) e a uma pressão parcial de hidrogênio próxima a 7,1MPa.abs (72kgf/cm^2.abs≈1ksia).

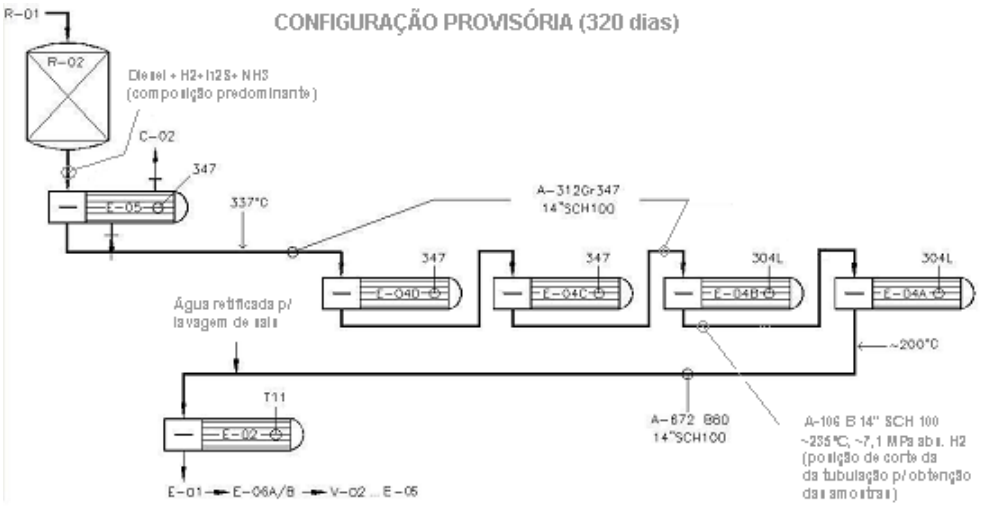

Figura 4. Representação esquemática de parte da seção de reação de uma planta HDT. Entre outras informações, indica-se o local aproximado de remoção de um anel do qual se obteve as amostras destinadas ao ensaio metalográfico e por microscopia eletrônica.

O ponto de coordenadas relativo às condições operacionais (1029psia, 455ºF) pode agora ser locado na curva de Nelson. Figura 5. Como foi observado, ele se posiciona próximo da linha que define o limite de validade do aço carbono, em uma região "isolada", em que dados da indústria inexistem.

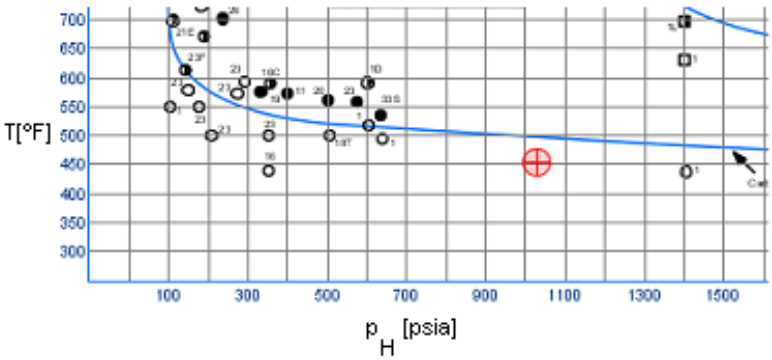

Figura 5. Trecho da curva de Nelson em que se mostra o ponto correspondente às condições de operação da linha em aço carbono. No gráfico, pontos claros indicam um comportamento satisfatório; pontos escuros indicam a ocorrência de descarbonetação interna.

Além da localização do ponto na curva de Nelson, as condições operacionais, incluindo-se o tempo de operação, também possibilitam a obtenção do parâmetro, $P_V=\log(72)+3{,}09\times10^{-4}\times548[\log(7680)+14]\approx4{,}88$ (>4,70), resultado que indica ter havido uma elevada propensão ao desenvolvimento do dano pelo hidrogênio. (4)

Entretanto, tanto o ensaio metalográfico como o realizado por microscopia eletrônica não evidenciaram tais ocorrências. Figuras 6, 7, 8 e 9. As evidências foram: total preservação da perlita, o que é equivalente à inexistência de regiões descarbonetadas em toda a região examinada, a inexistência de vazios provocados por acúmulo de metano e de microtrincas nas interfaces presentes em regiões adjacentes à superfície interna da tubulação, a que fez contato com o gás de processo.

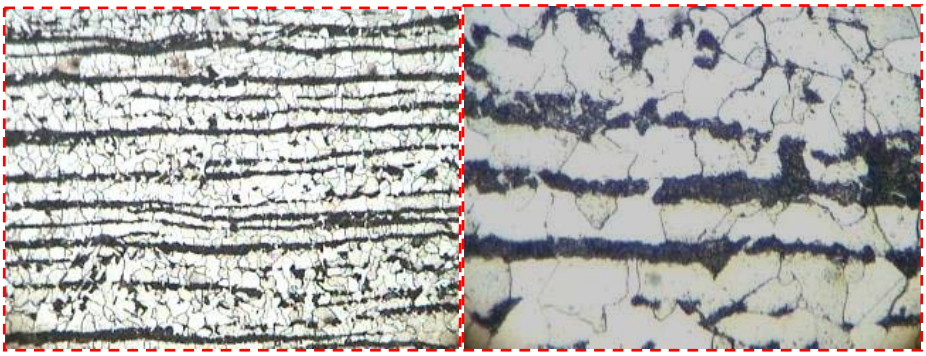

Figura 6. Bandas de perlita dispostas em uma matriz ferrítica. 100×

Figura 7. Detalhe da microestrutura anterior. Ausência de descarbonetação e de microtrincas. 400×

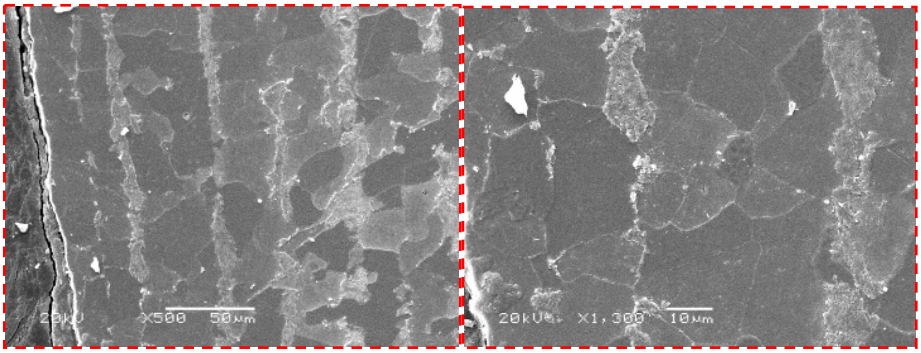

Figura 8. Aspecto microestrutural do aço tal como revelado por microscopia eletrônica de varredura. 500×

Figura 9. Detalhe da microestrutura anterior. Ausência de vazios. 1300×

Por fim, pode-se ainda conjecturar que a presença do óleo diesel na corrente tenha contribuído com esses resultados. Tal teria se dado pela formação de um filme de óleo superficial, o qual dificultaria ou mesmo impediria o contato da superfície metálica com o H_2.

Conclusões

Objetivando pesquisar a existência de danos que fossem associados ao ataque pelo hidrogênio em altas temperaturas, amostras recolhidas de um trecho de tubulação em aço carbono que por 320 dias manteve contato com uma corrente na qual a temperatura e a pressão parcial de hidrogênio eram, respectivamente, 235ºC e 7,1MPa.abs, foram submetidas aos ensaios metalográfico e por microscopia eletrônica de varredura. Em nenhum caso foi possível constatar a presença de tais danos, fato que indica o acerto das previsões da curva de Nelson em uma região próxima do limite de emprego dessa classe de materiais em que inexistem dados do campo.

Referências bibliográficas

(1) Alvisi P. P., Eckstein C. B., Wernek H. S. Ocorrência de corrosão por sal ácido em uma planta de hidrotratamento, **9ª COTEQ**, Salvador, Bahia, jun., 2007.

(2) Timmins P. F., **Solutions to hydrogen attack in steels**, ASM International, 1997.

(3) Kerr J. G. and Erwin W. E., The use of quenched and tempered 21/4Cr-1Mo steel for tick wall reactor vessels in petroleum refinery process: An interpretive review of 25 years of research and application, WRC Bulletin 275.

(4) API Publ. 581, Risk-based inspection base resource documents, Appendix I, High temperature hydrogen attack (HTHA), Technical Module, 2000.

(5) Kawano K. K., et al, Recent activities on high temperature hydrogen attack, Paper to be pulished, 2004.

(6) Hattori K. and Aikawa S., Scheduling and planning inspection of C-1/2Mo equipment using the new hydrogen attack tendency chart, PVP-vol. 239, ASME, 1992.

(7) API RP 941, Steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants, 2004.