Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Eliminação de Processo Corrosivo em Linhas de Topo de Torres Extratoras de Oxigênio de Unidades HDS

Hezio Rosa da Silva[1], Wagner Batista de Oliveira [2], José Lana Cardoso [3]

Abstract

The top pipes of the oxygen stripper columns, 10-C-01 and 108-C-02, of the REGAP's hidrotreatment plant had been presenting an intensive corrosion due to acid condensed from the top of those columns. That corrosion made worse after 1990 when tubing and shell of the top exchanges that columns, 108-E-02 and 110-E-02, were affected too. During the 1994 to 1998 period, the Meddle Time Between Failure (MTBF) that pipes used to be about four months in average, and often there was hidrotreatment plants shut down. Only in 1996, among July and December, there were four failures events; it means a MTBF equal to 45 days average during that period. After many tries to eliminate that corrosion, such as metallurgy change, placing coating and others, the corrosion process was eliminated by a boiler water injection system based on math model which was developed by Refinery Equipment Inspection Management. This system has been operating since that time without any failure.

Resumo

As linhas de topo das torres retificadoras de oxigênio 108-C-01 e 110-C-01 das unidades HDS da PETROBRAS/REGAP apresentavam desde 1990 um processo corrosivo crônico pelo condensado de topo. Este processo tornou-se particularmente grave a partir de 1994 quando os cascos e feixes dos condensadores de topo destas torres, 108-E-02 e 110-E-02, foram também afetados. No período de 1994 a 1998 o tempo médio entre falhas das tubulações de topo destes sistemas era de 4 meses levando a paradas das unidades de hidrotratamento, U-108/110. Entre julho e dezembro de 1986 houve 4 falhas, o que corresponde a um TMEF de 45 dias neste período. Após várias tentativas de solução sem sucesso tais como, mudança da metalurgia, uso de revestimento e diluição com água de processo, o problema foi resolvido com a instalação de um sistema de injeção de água de caldeira dimensionado a partir de um modelo matemático desenvolvido pela IE. O sistema vem desde então operando sem falhas.

Palavras-chave: corrosão, topo, torres.

[1] Mestre em Engenharia Metalúrgica, Engenheiro de Equipamentos - PETROBRAS
[2] Técnico de Inspeção de Equipamentos - PETROBRAS
[3] Técnico de operação - PETROBRAS

Introdução

Corrosão em tubulações de topo de torres retificadoras de oxigênio de unidades de hidrotratamento é particularmente crítica quando os condensados de topo dessas torres dissolvem toda sorte de contaminantes agressivos aos materiais construtivos usuais dessas tubulações. Algumas vezes tais sistemas são projetados com injeção de inibidores, que requerem um controle preciso da composição e da natureza química do condensado. Como esses condensados apresentam composições muito variáveis ao longo das campanhas das unidades, torna-se difícil projetar um sistema de inibição eficiente. Além disso, sistemas de inibição geralmente são caros e por esse motivo a solução via adequação metalúrgica é preferida boa parte das vezes. Por outro lado, materiais metálicos raramente resistem de maneira adequada a tais meios, e o uso de revestimentos é limitado pelo diâmetro e pela geometria das tubulações de topo.

O presente trabalho mostra como esta situação foi resolvida em uma planta de hidrotratamento de derivados da Refinaria Gabriel Passos de PETROBRAS por meio de uma análise de engenharia apropriada. Inicialmente várias amostras de condensado de topo da torre retificadora de oxigênio foram analisadas para caracterizar quimicamente o condensado bem como a variabilidade dessas características químicas ao longo da campanha. Com base nessas análises foi deduzido um modelo capaz de prever a vazão de solução neutralizante necessária para produzir uma solução aquosa menos agressiva a partir das variáveis químicas iniciais do condensado e da solução neutralizante. O modelo foi validado e testado com dois tipos de soluções neutralizantes disponíveis na refinaria, águas residuais contendo amônia e água de caldeira com pH controlado, tendo-se optado pelo último. Foi então projetado e instalado um sistema de injeção desse neutralizante. Esse sistema mostrou ser eficaz na eliminação do processo corrosivo, estando em operação há mais de dez anos sem falhas.

Histórico

As tubulações de topo das torres 108-C-01 e 110-C-01 dessa unidade da REGAP começaram a apresentar furos freqüentes a partir de 1990 por corrosão pelo condensado ácido do topo dessas torres. Este condensado aquoso, constituído de HCl, H_2S e O_2 além de cianetos e fenóis, é de extrema agressividade. Amostragens realizadas entre 25/set e 20/out/96 mostraram que o pH neste período variou entre 2,9 e 6,6 com uma média de 4,8. No período de 1994 a 1998 a média era de 3 falhas por ano; só entre julho e dez/96 houve 4 falhas, o que corresponde a um TMEF neste período de 45 dias. Por necessidade de continuidade operacional foram feitos reparos provisórios nos furos. Entretanto o processo corrosivo persistia nos reparos e pouco tempo depois havia necessidade de novas intervenções. As fotos da figura 1, próxima página, mostram o aspecto dos trechos corroídos posteriormente aos reparos provisórios.

A partir de 1995 houve um agravamento do processo e os cascos dos condensadores de topo 110-E-02 e 108-E-02 dessas duas torres passaram também a ser afetados. O primeiro apresentou em abr/1995 furo por corrosão severa na conexão de entrada de carga e região adjacente do casco, havendo necessidade de substituição de parte deste. Dois anos depois, em jan/1997, houve furo por corrosão na conexão de entrada de carga do segundo condensador, 108-E-02. As fotos mostradas na figura 2 mostram a corrosão observada no casco e conexão de entrada de carga do condensador110-E-02.

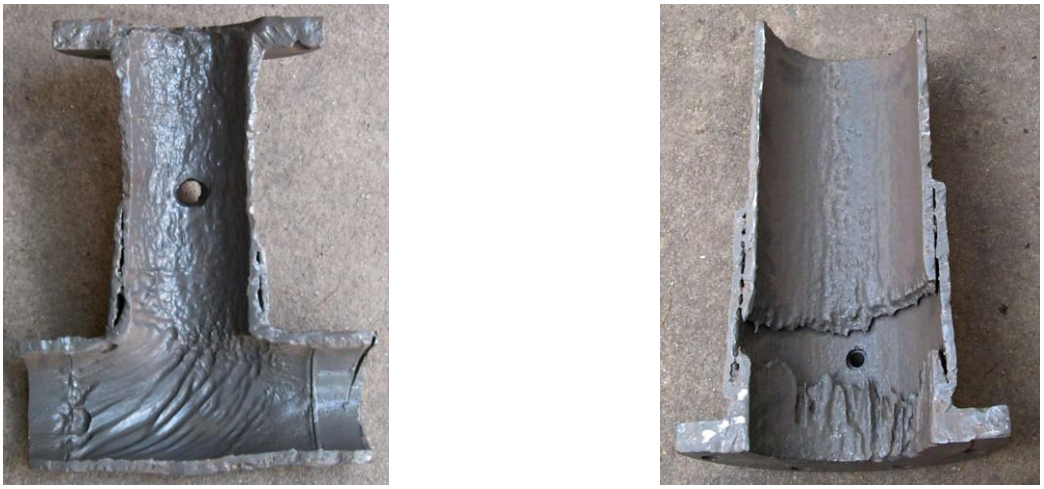

Fig. 1 – Processo corrosivo nas tubulações do sistema de topo persistente após reparo provisório

Considerando que uma solução de processo era inviável, já que a geração destes ácidos e contaminantes não tinha como ser evitada, as tentativas iniciais foram baseadas em mudanças na metalurgia do sistema. As linhas de topo, que eram originalmente de aço carbono, foram substituídas por novas linhas em aço inoxidável AISI 304. Entretanto poucos meses após esta mudança as novas linhas começaram a apresentar furos generalizados requerendo novas intervenções. Ficou claro que o processo corrosivo não poderia ser eliminado simplesmente mudando a metalurgia, uma vez que não existe material metálico ou liga capaz de resistir adequadamente a um meio tão agressivo. Optou-se então pela instalação de novas linhas em aço carbono revestidas internamente com teflon, mas havia um problema. Para permitir a montagem, as linhas precisavam ser divididas em vários "spools" com ligações flangeadas. Isto introduzia vários pontos fracos, principalmente dobras no teflon destas ligações em virtude da diferença de dilatação entre os dois materiais. Freqüentemente o teflon trincava permitindo a infiltração do condensado ácido. Em 1997 houve uma ocorrência com grande potencial de acidente grave quando houve retorno do gás de reciclo para as torres devido a queda das bombas de carga 108/110-P-01; a válvula de retenção estava dando passagem. Isto provocou uma pressurização súbita das linhas de topo causando vazamento acentuado pelos flanges. Um paliativo adotado após esta ocorrência foi a instalação de anéis de chapa selando as abas dos flanges.

Pouco depois desta ocorrência iniciou-se a injeção de água de processo nas linhas de topo. A idéia era reduzir a intensidade do processo corrosivo pela diluição do condensado ácido, e o alinhamento foi calculado para uma vazão de água duas vezes maior que a vazão de condensado. Esta medida trouxe os primeiros resultados concretos na redução do processo corrosivo. Entretanto o tempo médio entre falhas das linhas ainda permanecia inferior à campanha das unidades HDS que até então era de 2 anos. Isto mostrou que a injeção de água reduziu a intensidade da corrosão mas não no nível requerido para atender à campanha da unidade. Era necessária uma ação mais efetiva considerando que após nov/1998 a campanha das unidades HDS passou de 2 para 4 anos.

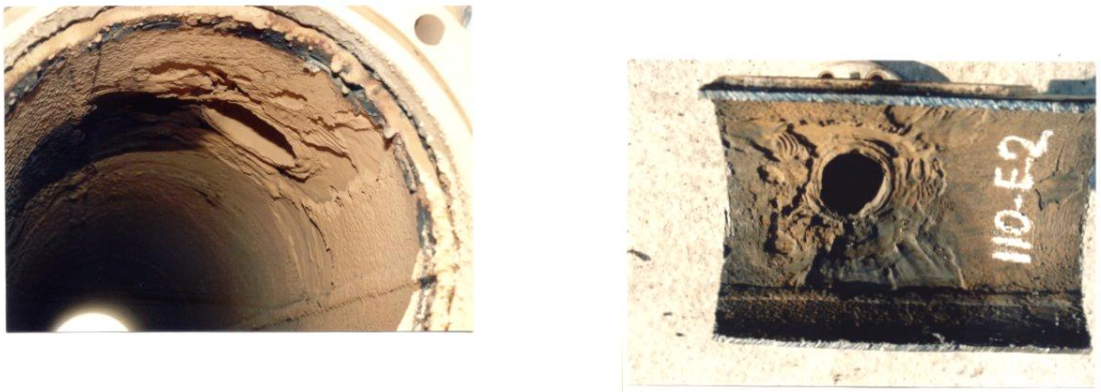

Fig. 2 – Aspecto da corrosão observada no casco do condensador de topo 110-E-02 em 1994

Análise de processo

Considerando que todas as tentativas de solução do problema, inclusive a injeção de água, não foram eficazes, surgiu a idéia de neutralizar o condensado com uma solução alcalina. A solução netralizante imaginada foi a água residual da refinaria, impropriamente chamada de água ácida uma vez que o pH desta água, por conter altos teores de amônia, varia entre 8 e 9 dependendo da origem. A expectativa era de que após a injeção houvesse uma neutralização parcial do condensado gerando uma solução de pH mais elevado, portanto menos agressiva. A neutralização completa também era indesejável de modo que o pH resultante deveria ficar ligeiramente ácido para evitar precipitação de sais nos condensadores a jusante. Foi então deduzido um modelo para calcular a vazão de água neutralizante que precisaria ser injetada para se obter um dado pH final desejado em função das variáveis envolvidas que são: pH do condensado ácido, pH da água de injeção, pH final desejado e a vazão de condensado. Este modelo foi deduzido como se segue:

Sejam; A = pH do condensado ácido na linha de topo
B = pH da água de injeção neutralizante
P = pH final desejado para a solução resultante
V_A = Volume de controle de condensado ácido
V_B = Volume de controle de água de injeção neutralizante
Q_A = Vazão de condensado ácido na linha de topo
Q_B = Vazão de água de injeção neutralizante

A massa de H^+ presente em V_A litros de condensado ácido é: $V_A .10^{-A}$ íons grama por litro.
A massa de OH^- presente em V_B litros de água residual é: $V_B .10^{B-14}$ íons grama por litro.

Após a mistura as duas soluções reagirão de acordo com a reação;

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

onde 1 íon grama de H^+ reage com 17 íons grama de OH^- para formar 18 gramas de água. Se 1 íon grama de H^+ reage com 17 íons grama de OH^-, então a massa, em íons grama, de H^+ que reagirá com $V_B .10^{B-14}$ íons grama de OH^- presente na solução de água residual a ser usada como neutralizante será:

$$m_{H^+} = \left(\frac{V_B}{17}\right)10^{B-14}$$

Após mistura e neutralização a concentração de H^+, em íons grama por litro, na solução resultante será dada por:

$$[H^+] = \frac{(massa\,de\,H^+\,do\,condensado\,ácido) - (massa\,de\,H^+\,que\,reagiu)}{V_A + V_B}$$

Ou seja:

$$10^{-P} = \frac{V_A.10^{-A} - \left(\frac{V_B}{17}\right).10^{B-14}}{V_A + V_B}$$

Rearranjando convenientemente os termos obtém-se:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{17\left(10^{P-A} - 1\right)}{17 + 10^{P+B-14}}$$

Portanto o volume de controle V_B de água residual necessário para neutralizar o volume de controle V_A de condensado ácido é:

$$V_B = \left[\frac{17\left(10^{P-A} - 1\right)}{17 + 10^{P+B-14}}\right].V_A$$

Derivando ambos os membros em relação ao tempo e lembrando que a derivada do volume em relação ao tempo é igual à vazão e que o fator entre colchetes é constante para uma dada condição operacional, tem-se finalmente:

$$\frac{dV_B}{dt} = \left[\frac{17\left(10^{P-A} - 1\right)}{17 + 10^{P+B-14}}\right]\frac{dV_A}{dt} \ldots \Rightarrow \ldots Q_B = \left[\frac{17\left(10^{P-A} - 1\right)}{17 + 10^{P+B-14}}\right]Q_A$$

Proposta de solução

Inicialmente foram levantados dados de campo para validar a aplicabilidade do modelo desenvolvido. Os dados levantados foram:

- pH médio do condensado ácido: A = 4,8
- Vazão de condensado: Q_A = 245 litros/h
- pH final desejado para a solução resultante após a mistura: P = 6
- pH médio da água residual (água ácida) neutralizante: B = 8

Substituindo estes dados na relação anterior tem-se:

$$Q_B = \left[\frac{17\left(10^{P-A}-1\right)}{17+10^{P+B-14}}\right]Q_A = \left[\frac{17\left(10^{6-4,8}-1\right)}{17+10^{6+8-14}}\right].245 = 3436..l/h \approx 3,4..m^3/h$$

Portanto, para uma água de pH = 8 como neutralizante, a vazão requerida para elevar o pH do condensado de 4,8 para 6 é de aproximadamente 3,4 m^3/h. A proposta então foi construir um alinhamento de água residual com um pH = 8 pelo menos e capaz de fornecer uma vazão mínima de 3,4 m^3/h.

Implementação

A primeira conclusão obtida com a aplicação dos dados de campo ao modelo desenvolvido é que a vazão de 3,4 m^3/h requerida era grande e provavelmente seria difícil obter um alinhamento capaz de fornecer esta vazão. Foram então discutidas várias alternativas para implantação do sistema de injeção. A primeira idéia foi alinhar a água da bota dos vasos acumuladores de refluxo da unidade, 108/110-V-03. Não foi possível porque amostragens realizadas mostraram que o pH desta água era ácido na maior parte do tempo. Além disso, a vazão disponível não seria suficiente para atender a demanda requerida nas linhas de topo e manter o refluxo nas retificadoras. A segunda opção foi a utilização de condensado limpo disponível na unidade, alternativa também descartada porque o pH desse condensado é menor que 8. A solução adotada foi então a injeção de água de caldeira fria. A vantagem é que o pH da água de caldeira alinhada para o topo das torres varia entre 9 e 10 no ponto onde seria obtida, o que reduz a vazão de água necessária. Além disso, não possui contaminantes como cianetos e fenóis presentes na água residual. Considerando então um pH médio igual 9,5 para a água de caldeira, a vazão requerida será:

$$Q_B = \left[\frac{17\left(10^{P-A}-1\right)}{17+10^{P+B-14}}\right]Q_A = \left[\frac{17\left(10^{6-4,8}-1\right)}{17+10^{6+9,5-14}}\right].245 = 1272..l/h \approx 1,3..m^3/h$$

Uma vez fixada a vazão de 1,3 m^3/h e definidos os alinhamentos necessários, foi feito um projeto para instalação do sistema de injeção, o qual foi executado em nov/1998.

É interessante observar que o modelo desenvolvido explica porque a simples injeção de água não reduziu significativamente o processo corrosivo. Considerando uma injeção de água de processo com pH = 7, a vazão necessária para que o pH final desejado após a injeção fosse igual a 6 seria.

$$Q_B = \left[\frac{17\left(10^{P-A}-1\right)}{17+10^{P+B-14}}\right]Q_A = \left[\frac{17\left(10^{6-4,8}-1\right)}{17+10^{6+7-14}}\right]Q_A = 14,76Q_A \approx 15Q_A$$

Observe que a vazão de água de processo requerida para elevar o pH de 4,5 para 6 é cerca de 15 vezes maior que a vazão de condensado ácido nas linhas de topo. Portanto 7,5

vezes maior que a vazão de água de processo inicialmente injetada que era duas vezes a vazão de condensado ácido.

Resultados alcançados

A partir da instalação do sistema em nov/1998 foi estipulado um prazo equivalente a duas campanhas da unidade, no caso 10 anos, para avaliação do desempenho do sistema e efetuar as correções de rumos necessárias. No período de jan/99 a jan/2001 foi feito acompanhamento, incluindo testes e medições de campo com o objetivo de avaliar eficácia e aplicabilidade do modelo desenvolvido. A expectativa era de que não ocorresse qualquer falha nos dois anos de acompanhamento. Não houve mais falhas após a instalação desse sistema. Considerando o período mais crítico de 1994 a 1998, onde o TMEF era de aproximadamente 3 falhas por ano por unidade, houve um aumento do TMEF para valores superiores a, no mínimo, 12 anos considerando que o sistema ainda não falhou até a presente data.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos foi possível concluir que:

- Não existem materiais metálicos industriais capazes de resistir ao meio contendo cloretos, oxigênio e contaminantes como cianetos e fenóis.
- A água injetada deve ter um pH de pelo menos 8 para que haja uma neutralização parcial.
- A neutralização completa, além de ser inviável na prática, é indesejável, pois, poderia haver precipitação de sais no sistema.
- Para injeção de água com pH neutro seria necessária uma vazão quinze vezes maior que a vazão de condensado.
- O sistema de injeção desenvolvido mostrou ser bastante eficaz para o controle do processo corrosivo considerando que não houve ocorrência de falhas 12 anos após a implantação.

Referências bibliográficas

1. M. Shayegani; A. Afshar; M. Ghorbani; M. Rahmaniyan. Mild steel corrosion modeling in presence of hydrogen sulphide in aqueous solutions. Corrosion Engineering Science Technology. Vol. 43, N. 4, July 2008.
2. Herbert H. Uhlig. Corrosion Handbook. The Electrochemical Society, INC. New York. Eighth Printing, June, 1963.
3. Speller, Frank N. Corrosion, Causes and Prevention. McGraw-Hill Book Company, Third Edition. New York and London, 1951.
4. Gackenbach R. E. Materials Selection for Process Plants. Reinhold Publishing Corporation. New York, April, 1960.
5. Hansen, David A. and Puyear, Robert B. Materials Selection for Hydrocarbon and Chemical Plants. Marcel Dekker, Inc. 1996.

* * *