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).

Efeito dos ácidos orgânicos e do etanol na corrosão pelo CO_2

Lize Mirela Lopes de Almeida[1], Jussara de Mello Silva[2], Denise Souza de Freitas[3], Mario Sergio Ruas Martins[4]

Abstract

Natural gas contains some contaminants, derived from reservoir, such as CO_2, H_2S and organic acids. The equilibrium of these gases in water in special conditions can foment severe localized corrosion process on carbon steel pipes. The water condensation can help also the hydrate formation, which in extreme cases can block the flow. To prevent corrosion, corrosion inhibitors and pigging are very effective control actions. One of the most common actions to prevent the hydrate formation is the injection of thermodynamic inhibitors, such as ethylene glycol (MEG), methanol and ethanol. The objective of this work was to evaluate the mitigating effect of ethanol and MEG in carbon steel corrosion rate in environment containing CO_2. This effect was investigated at low CO_2 partial pressures (1 bar) and presence of organic acids (0, 100 and 1000 ppm) in condensation conditions (top of line corrosion). The condensation rate in the environment without hydrate inhibitors was controlled in a range of 0.15 mL/s to 0.25 mL/s. However, the condensation rate of the ethanol solution was higher than the solution without hydrate inhibitor and with MEG. The corrosion rate in the ethanol solution was lower than the solution without hydrate inhibitor and with MEG. The presence of organic acids, although did not influence significantly the condensation rate, increased the corrosion rate in all environments.

Resumo

O gás natural contém alguns contaminantes, derivados do reservatório, tais como o CO_2, H_2S e ácidos orgânicos. O equilíbrio destes gases na água, em condições especiais pode levar a um processo corrosivo localizado severo nos dutos em aço carbono. A condensação de água pode levar, ainda, à formação de hidratos, que pode chegar a interromper o escoamento. Para evitar a corrosão, inibidores de corrosão e a passagem de pig são medidas de controle bastante eficazes. Uma das medidas mais comuns para prevenir a formação de hidratos é a injeção de inibidores termodinâmicos, como por exemplo, o monoetilenoglicol (MEG), o metanol e o etanol. O Objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito mitigador do etanol e MEG na taxa de corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2. Este efeito foi investigado em baixas pressões parciais de CO_2 (1 bar) e ácidos orgânicos (0, 100 e 1000 ppm), em condições de condensação (corrosão de topo). A taxa de condensação sem inibidores de hidratos foi controlada entre 0,15 mL/s e 0,25 mL/s. O etanol apresentou taxa de condensação mais alta que os meios sem inibidor de hidratos e com MEG. A taxa de corrosão no meio com etanol foi mais baixa que nos meios sem inibidor de hidrato e com MEG. A presença de ácidos orgânicos apesar de não alterar significativamente a taxa de condensação, aumentou a taxa de corrosão dos meios estudados.

Palavras-chave: Corrosão, Corrosão pelo CO_2, Etanol, Ácidos Orgânicos

Introdução

[1] Química de Petróleo – Petróleo Brasileiro S.A.
[2] Mestre – Eng. Processamento – Petróleo Brasileiro S.A.
[3] PhD, Eng. de corrosão – Instituto Nacional de tecnologia
[4] Químico – Instituto Nacional de tecnologia

A Petrobras vem ampliando a produção de campos marítimos de gás e na maioria dos projetos têm-se como premissas a utilização de dutos construídos em aço carbono. Devido à presença de contaminantes no gás, tais como CO_2, H_2S e umidade, principalmente nos dutos de coleta, problemas de corrosão interna podem ocorrer. Em campos de gás, foi identificado, a partir de falhas de grandes gasodutos de outras operadoras, que agentes presentes no gás natural podem agravar a corrosividade do meio, tais como os ácidos orgânicos. Estes agentes foram também detectados nos fluidos produzidos em alguns de campos de gás da Petrobras (ex: Peroá e Canapu – UN-ES, Mexilhão – UN-BS).

O ácido acético (HAc) geralmente é predominante dentre os diferentes tipos de ácidos orgânicos presentes em campos de óleo e gás e contribui consideravelmente para o aumento da taxa de corrosão interna de dutos[1-3]. Alguns autores verificaram que em concentrações de ácido acético superiores a 1 mM, a taxa de corrosão pelo CO_2 aumenta significativamente e o ataque localizado é predominante[4,5]. A influência dos ácidos orgânicos na taxa de corrosão pelo CO_2, assim como o seu controle, ainda não é plenamente compreendida [6].

Havendo água líquida em contato com o aço carbono, o CO_2 e os ácidos orgânicos presentes no fluido produzido entram em equilíbrio na solução, reduzindo o pH e iniciando o processo corrosivo. Quando este processo ocorre na região inferior do duto, onde há o escoamento da fase líquida, diz-se que ocorre corrosão de fundo (bottom of line corrosion, BOL). Nesta região, o processo corrosivo ocorrerá em toda a superfície do aço em contato com água livre. Na região do topo do duto, ocorre corrosão nos pontos onde houver a condensação de umidade no topo ("top of line corrosion", TOL). Como a condensação pode não ocorrer de maneira uniforme, esta região está susceptível à ocorrência de processos corrosivos localizados, colocando em risco a integridade do duto. Desta forma, é importante conhecer com detalhes os possíveis mecanismos de TOL.

A corrosão localizada, devido à presença de CO_2, está relacionada com a característica do filme de carbonato de ferro (filme protetor) formado na superfície do metal. Sendo assim, alguns meios podem inibir e outros podem acentuar a corrosão localizada por isto a importância de avaliarmos o efeito do MEG, ácidos orgânicos e etano na corrosão pelo CO_2 e como estes influenciam na formação deste filme.

De forma geral também se pode dizer que a TOL é governada principalmente pela taxa de condensação, que em certos casos pode atuar na remoção do filme de carbonato de ferro formado na superfície do metal. As características deste filme protetor, que pode se tornar menos solúvel dependendo da temperatura ou do meio, e a taxa com que as reações de oxidação ocorrem também podem influenciar a corrosão de topo de forma significativa.

Neste trabalho, procurou-se adaptar o aparato experimental para determinar o desempenho da corrosão de topo, de modo que fosse possível avaliar a taxa de corrosão do aço carbono em condições críticas de condensação, típicas do escoamento de gás em um duto submarino de produção.

Parte Experimental

Aparato de testes

Para simular a condição de condensação na região de topo de um duto de produção de gás, usou-se uma autoclave, construída em Hastelloy, com uma tampa especial que possui um dispositivo do tipo "cold finger" (dedo frio) (fig. 1). Este cold finger possui um sistema de resfriamento ou aquecimento interno que se dá através de um banho ultratermostático com

circulação externa. A temperatura de saída do banho pode ser ajustada segundo a necessidade de cada ensaio. O cold finger, como o próprio nome sugere, simula a temperatura externa ao duto (água do mar) que é a temperatura mais fria. Para os estudos de corrosão em condições de condensação na região de topo, um corpo-de-prova (CP) foi instalado na tampa da autoclave, com 22 cm^2 de área exposta (diâmetro de 48 mm), de modo que uma das faces ficasse exposta à fase gasosa na parte interna da autoclave, aquecida, enquanto a face oposta era resfriada pela solução fria do cold finger. A autoclave possui uma manta de aquecimento, mantendo a temperatura da solução de teste constante durante todo o ensaio. Também foi instalado um corpo-de-prova na fase líquida no fundo da autoclave, para avaliação da corrosão de fundo.

Devido à diferença de temperatura existente entre a solução de teste (70°C), temperatura do corpo da autoclave, e o cold finger, ocorre a condensação na superfície do corpo-de-prova. O líquido condensado foi coletado em um copo de teflon, instalado embaixo do CP de corrosão de topo (fig. 2) durante um determinado período de tempo. E a partir do volume coletado e do tempo, a taxa de condensação era calculada.

Figura 1 – Detalhe da tampa da autoclave com o cold Finger

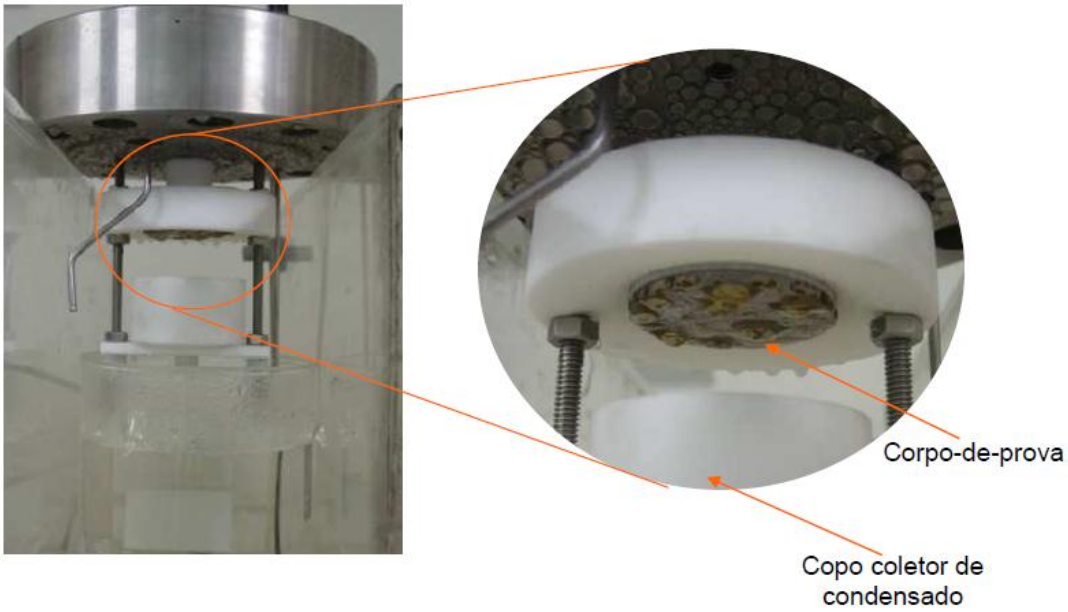

Figura 2 – Copo coletor de condensado fixado logo abaixo do CP de Corrosão de topo.

Condições de teste

Este trabalho procurou reproduzir condições de escoamento de gás natural saturado, tendo uma fase líquida estratificada, em condições de condensação de umidade no topo do duto. Foram realizados testes em meios contendo etanol ou MEG, já que estes são os principais inibidores de hidratos utilizados pela PETROBRAS em campos de gás não-associado quando requerido. As composições da fase aquosa aplicadas neste estudo são apresentadas na tabela I. Foi utilizada pressão parcial de 1 bar de CO_2.

Tabela I

Composição da fase aquosa aplicada nos testes de taxa de condensação

Ensaio	NaCl (%p/v)	HAc (ppm)	Etanol (% v/v)	MEG (%v/v)
1	0.1	0	0	0
2	0.1	100	0	0
3	0.1	1000	0	0
4	0.1	0	40	0
5	0.1	100	40	0
6	0.1	1000	40	0
7	0.1	0	0	72
8	0.1	100	0	72
9	0.1	1000	0	72

Ensaios de condensação

O objetivo dos ensaios de condensação foi verificar a temperatura necessária do "cold finger", para que fosse possível obter a taxa de condensação crítica (entre 0,15 e 0,25 mL/m^2s), estando a solução interna da autoclave à temperatura de 70°C.
Os corpos-de-prova foram fabricados em aço carbono X-65 (tabela II), na forma de discos com 48 mm de diâmetro e 3 mm de espessura (área exposta 22 cm^2). Após a usinagem, os corpos-de-prova foram lixados com lixa de carbeto de silício até #1200 e limpos em banho de ultra-som com acetona por 15 minutos. Em seguida, foi feita a montagem do corpo-de-prova no suporte e na tampa da autoclave, juntamente com o copo coletor de condensado.

Tabela II
Composição química do aço X-65 ensaiado

Elementos	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
Obtido	0,08	0,26	1,44	0,016	0,003	0,05	0,01	0,08	ND
*ku_c**	*± 0,003*	*± 0,02*	*± 0,02*	*± 0,001*	*± 0,002*	*± 0,01*	*NC*	*± 0,003*	*NC*

Elementos	Al	V	Nb	Ti	W	Pb	B	Fe	****
Obtido	0,026	0,048	0,02	0,001	ND	0,003	ND	Base	---
*ku_c**	*± 0,005*	*± 0,002*	*± 0,005*	*NC*	*NC*	*NC*	*NC*	*NC*	---

Após limpeza, a autoclave foi preenchida com 700 mL da solução de teste (Tabela I) e em seguida fechada. Os ensaios foram realizados com a autoclave montada. A autoclave e as linhas de transferências foram desaeradas durante 15 minutos com N_2 e 45 minutos com CO_2. Um condensador foi utilizado durante a desaeração, para minimizar as perdas de solução por arraste e/ou volatilização. O condensador foi instalado na linha de saída da autoclave e a saída conectada a um erlenmeyer contendo a mesma solução de ensaio, para equalizar a pressão de vapor do sistema durante a desaeração. Como somente a taxa de condensação foi avaliada nesta etapa, a desaeração foi realizada com a solução de teste e o corpo-de-prova instalado na autoclave. O desenho esquemático desta montagem é apresentado na figura 3.

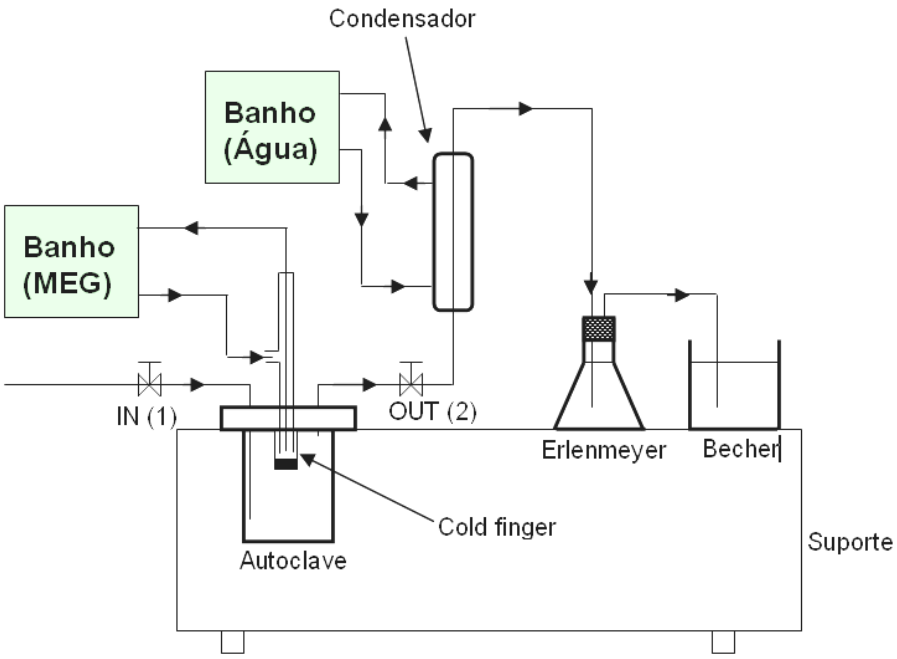

Figura 3 – desenho esquemático da montagem do sistema para os testes de condensação

Após a desaeração, o banho ultratermostático acoplado ao cold finger foi ajustado para 70ºC. Assim que o cold finger atingiu esta temperatura a autoclave também foi ajustada para 70ºC. Quando as duas temperaturas se igualaram, a temperatura do cold finger foi ajustada para a temperatura de teste (50ºC) e o ensaio foi iniciado a partir da estabilização da temperatura neste patamar. O tempo de ensaio foi de 4 horas. Após o término do ensaio o condensado presente no copo coletor foi recolhido por diferença de pressão.
É importante salientar que foi realizado um ensaio para verificar a quantidade de solução que condensava enquanto o cold finger resfriava de 70ºC para 50ºC, a fim de se corrigir a taxa de condensação obtida. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados para avaliar a taxa de corrosão dos CP's de aço carbono, instalados no topo (fase gasosa) e no fundo (fase líquida) da autoclave. Os ensaios foram realizados em 4 dias. Os CP's foram fotografados antes e após o teste e a superfície avaliada em microscópio digital ALICONA®. A temperatura da fase líquida foi fixada em 70ºC, e a temperatura do cold finger foi ajustada em 50°C. Os testes de corrosão foram realizados nos mesmos meios utilizados nos testes de condensação conforme mostra a tabela III.

Tabela III
Matriz de testes dos ensaios de taxa de corrosão

Ensaio	NaCl (%p/v)	HAc (ppm)	Etanol (% v/v)	MEG (%v/v)	duração (dias)
1	0.1	0	0	0	4
2	0.1	100	0	0	4
3	0.1	1000	0	0	4
4	0.1	0	40	0	4
5	0.1	100	40	0	4
6	0.1	1000	40	0	4
7	0.1	0	0	72	4
8	0.1	100	0	72	4
9	0.1	1000	0	72	4

Os corpos-de-prova foram fabricados em aço carbono X-65 (tabela II), na forma de discos com 48 mm de diâmetro e 3 mm de espessura (área exposta 22 cm^2) para corrosão de topo e na forma de quadrados para corrosão de fundo com 20 mm de comprimento 20 mm de largura, 3 mm de espessura e com diâmetro do furo de 2,45 mm (área exposta 10,8 cm^2). Após a usinagem, os corpos-de-prova foram lixados com lixa de carbeto de silício até #1200 e limpos em banho de ultra-som com acetona por 15 minutos. Em seguida, foi feita a montagem dos corpos-de-prova no suporte e na tampa da autoclave, juntamente com o copo coletor de condensado.

Após o fechamento da autoclave, foi realizada a montagem das conexões de entrada e saída de gás, linha de transferência de solução, linha de coleta de condensado e linha do manômetro. A solução de teste foi colocada na célula de vidro para desaeração antes de transferir para a autoclave.

Todo o sistema foi desaerado com N_2 nos primeiros 15 min e com CO_2 durante 45 min. A desaeração inicial com N_2 foi feita para evitar o contato do CP com o CO_2 e com isto uma possível corrosão, caso houvesse inicialmente umidade dentro da autoclave. Um condensador foi utilizado durante a desaeração, para minimizar as perdas de solução por arraste e/ou volatilização. O condensador foi instalado na linha de saída da autoclave e a saída foi conectada a um erlenmeyer contendo a mesma solução de ensaio, para equalizar a pressão do sistema durante a desaeração. O desenho esquemático desta montagem é apresentado na figura 4.

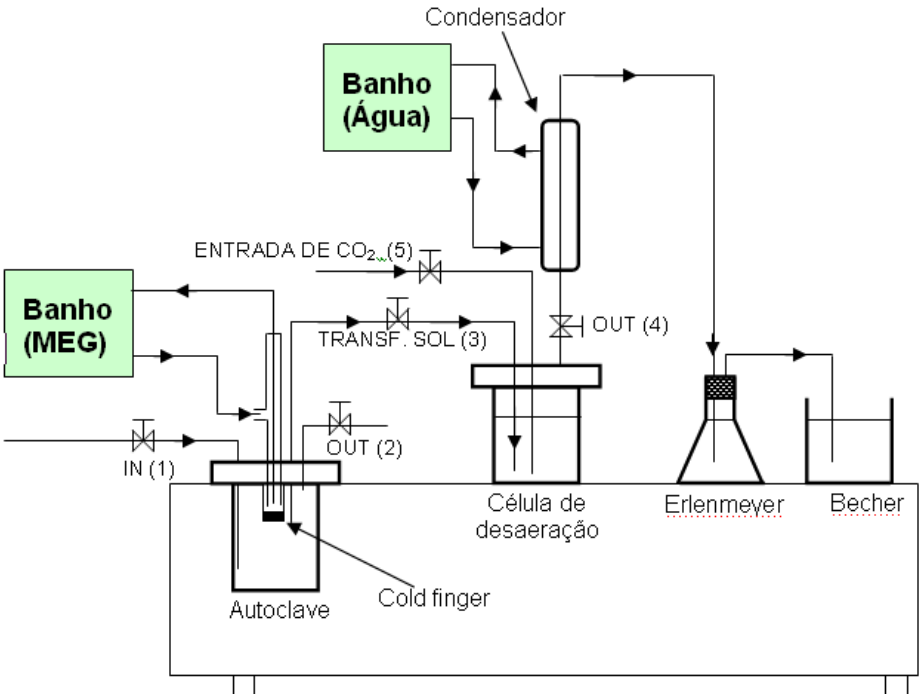

Figura 4 – Desenho esquemático da montagem do sistema para os testes de corrosão

Após a etapa de desaeração, o banho ultratermostático acoplado ao cold finger foi ajustado para 70ºC. Assim que o cold finger atingiu esta temperatura a autoclave também foi ajustada para 70ºC. Quando as duas temperaturas se igualaram, a temperatura do cold finger foi ajustada para a temperatura de teste (50ºC) e o ensaio foi iniciado a partir da estabilização da temperatura neste patamar. Alguns ensaios foram realizados em duplicata, para avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

Resultados e Discussões

Os ensaios foram realizados de forma que fosse obtida a taxa de condensação crítica (entre 0,15 e 0,25 mL/m^{2}s). Devido à diferença de pressão de vapor dos meios ensaiados (Tabela I), verificamos, após alguns ensaios, que as taxas de condensação dos meios com os diferentes inibidores de hidratos foram bem diferentes. Foi determinado então que a taxa de condensação da salmoura a 0,1% p/v fosse fixada como parâmetro de referência para ajuste da temperatura do "cold finger".

Então, foram feitos alguns ensaios preliminares com salmoura 0,1% p/v, variando-se a temperatura do "cold finger" com intuito de obter a taxa de condensação desejada (entre 0,15 e 0,25 mL/m^{2}s. Com isto a temperatura do cold finger foi ajustada em 50°C para todos os meios com a temperatura do corpo da autoclave a 70°C.

Os testes seguintes com as demais composições da fase líquida (tabela I) foram realizados mantendo-se o cold finger nesta temperatura, e determinando-se a taxa de condensação obtida. Desta forma, foi possível avaliar o efeito dos diversos componentes (HAc, MEG e etanol) na taxa de condensação, comparando os resultados entre os ensaios. Na figura 5 são apresentadas as diferentes taxas de condensação dos meios estudados.

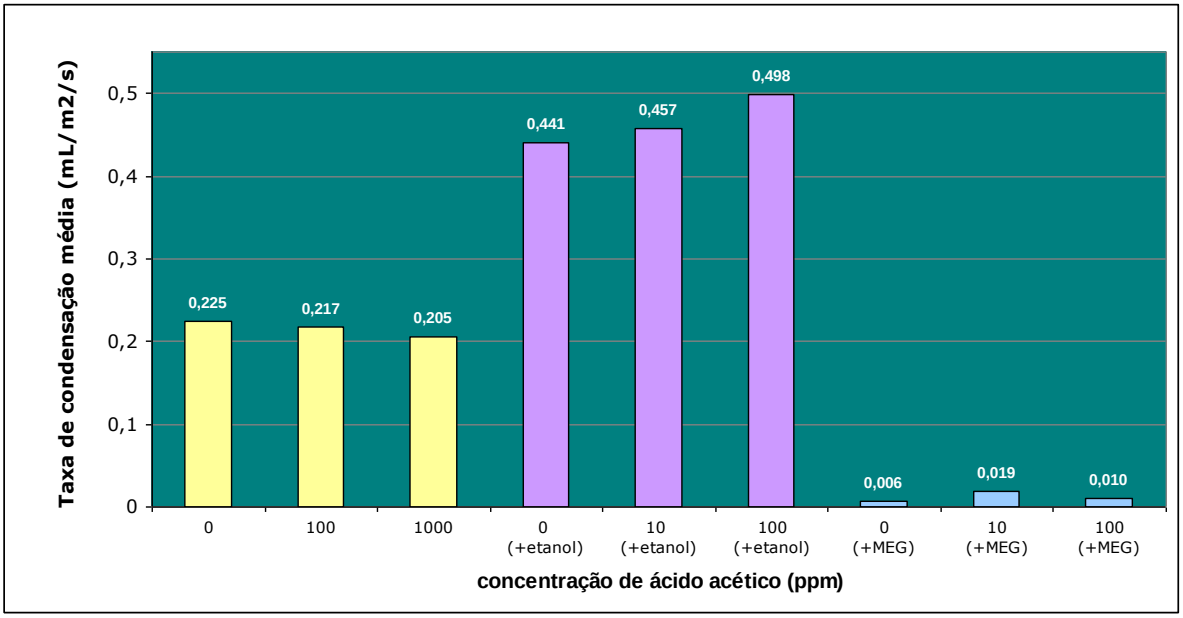

Figura 5 - Taxa de condensação com 1 bar de CO2; solução a 70°C e fonte fria (topo) a 50° C

Observa-se pela figura 5 que a adição de etanol na solução contendo NaCl aumentou a taxa de condensação em aproximadamente o dobro. Isto se deve ao fato do etanol ser um componente mais volátil (pressão de vapor mais alta, aproximadamente 400 vezes maior que a pressão de vapor do MEG) quando misturado a uma solução aquosa pode vir a aumentar a pressão de vapor da mistura água etanol e com isto aumenta a taxa de condensação.

Ao contrário do etanol, a adição de MEG reduziu drasticamente a taxa de condensação, chegando a valores uma ordem de grandeza abaixo do obtido nos testes sem MEG. O MEG reduz a pressão parcial da água pela absorção desta da fase gás. Este mecanismo abaixa o ponto de orvalho do gás, e por esta razão é esperado que haja uma redução na taxa de condensação no meio contendo o MEG [(7)].

A presença de ácidos orgânicos no meio não alterou significativamente a taxa de condensação.

Ensaios de corrosão

Nas figuras 6 e 7, são apresentados os resultados das taxas de corrosão dos CP's instalados no topo e no fundo da autoclave. Pelos gráficos podemos perceber que o aço carbono exposto aos meios contendo etanol apresentou uma taxa de corrosão de topo menor que quando expostos aos meios com MEG ou na ausência de inibidor de hidrato. Em contrapartida os meios com MEG apresentaram menor taxa de corrosão de fundo do que os meios com etanol e sem o inibidor de hidrato. Uma possível explicação para este fato pode ser a volatilidade do MEG e do etanol. O etanol por ser mais volátil conseguiu proteger o cp do topo ao se condensar com a água na superfície do CP e percebemos um efeito protetor maior no meio com o MEG por este ser menos volátil e mais viscoso. A presença dos inibidores de hidrato em ambos os casos reduziu a taxa de corrosão do meio se compararmos

com as TC da salmoura. A presença de ácido orgânico teve grande influência na taxa de corrosão (TC) de fundo, aumentando a TC com o aumento do teor de HAc.

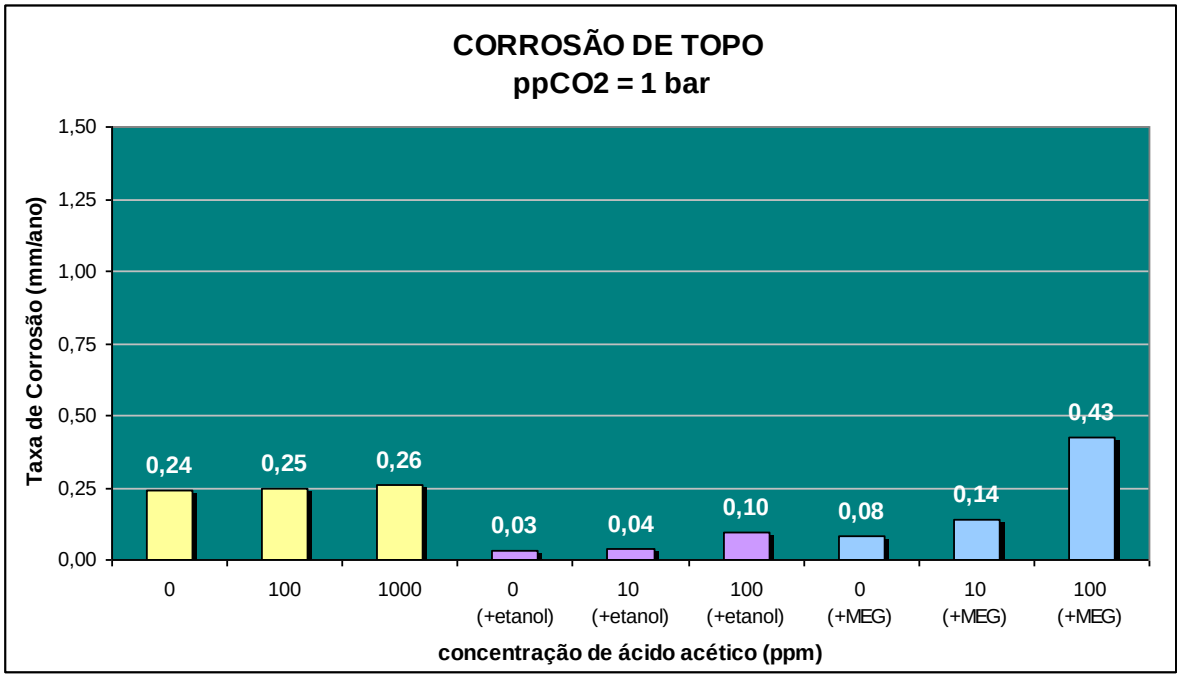

Figura 6 – Gráfico com a taxa de corrosão de topo para os diferentes meios testados.

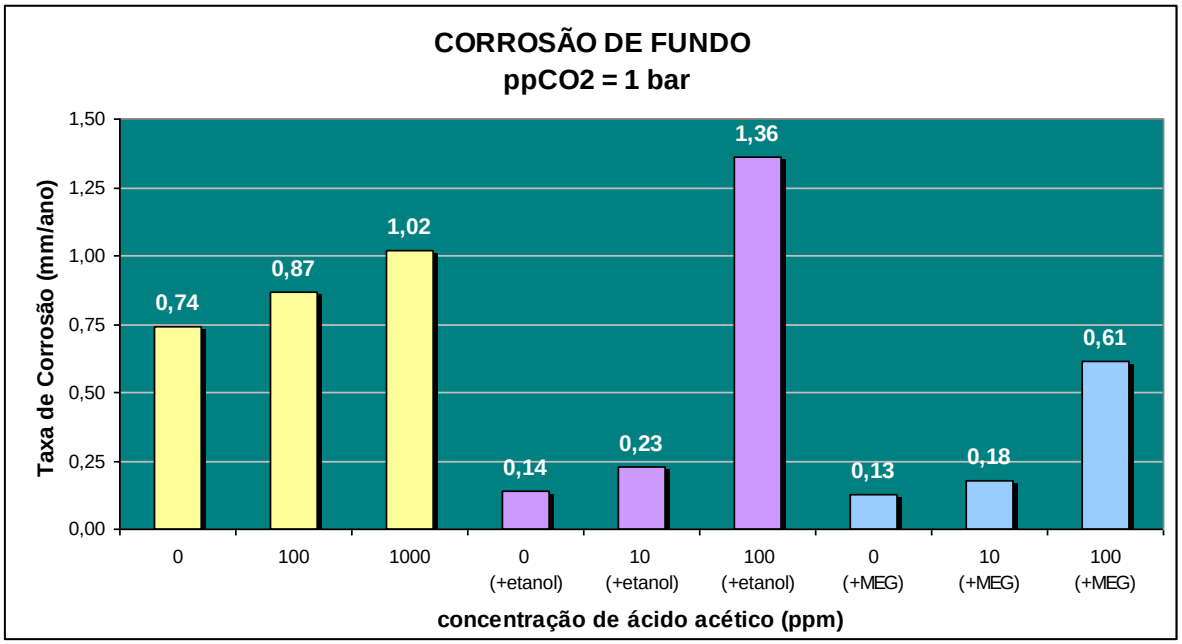

Figura 7 – Gráfico com a taxa de corrosão de fundo para os diferentes meios testados.

A taxa de corrosão de topo no meio com etanol (0,03 mm/ano) e com MEG (0,08 mm/ano) foi mais baixa que no meio sem inibidor de hidrato (0,24 mm/ano). Pode-se verificar que a presença de inibidor de hidrato, etanol e MEG, teve um efeito protetor em relação à corrosão de topo dos meios estudados. Sendo que o etanol mostrou-se um pouco mais efetivo.

A presença dos ácidos orgânicos teve maior influência no meio com MEG elevando a taxa de corrosão de topo inicialmente de 0,08 mm/ano para 0,43 mm/ano na presença de 1000 ppm de ácido acético.

As taxas de corrosão de fundo nos meios com etanol (0,14 mm/ano) e com MEG (0,13 mm/ano) também foram mais baixas que no meio sem inibidor de hidrato (0,74 mm/ano), mostrando-se eficiente também no controle da corrosão de fundo.

Neste caso, a presença dos ácidos orgânicos teve grande influência em todos os meios, aumentado a taxa de corrosão de fundo, apresentando uma influência bastante significativa no meio com etanol, conforme podemos ver nos valores das taxas de corrosão que transcrevemos abaixo:

TC só salmoura: 1,02mm/ano
TC Etanol: 1,36 mm/ano
TC MEG: 0,61mm/ano

Conclusões

Ensaios de taxa de condensação:

A taxa de condensação sem inibidores de hidratos foi controlada na faixa desejada de 0,15 mL/m^2s a 0,25 mL/m^2s, considerando o meio contendo 0,1% p/v de NaCl como referência.

O etanol apresentou taxa de condensação mais alta (0,44 – 0,50 mL/m^2s) que os meios sem inibidor de hidratos (0,21-0,23 mL/m^2s) e com MEG (0,006 – 0,010 mL/m^2s).

A presença de ácidos orgânicos no meio não alterou significativamente a taxa de condensação comparando-se o mesmo meio na presença e ausência do ácido acético.

Ensaios de taxa de corrosão:

Corrosão de Topo:

As taxas de corrosão do aço carbono nos meios com etanol (0,03 mm/ano) e com MEG (0,08 mm/ano) foram mais baixas que no meio sem inibidor de hidrato (0,24 mm/ano). Indicando uma proteção contra corrosão pelo etanol e MEG. Sendo que o etanol mostrou-se um pouco mais efetivo.

A presença dos ácidos orgânicos teve maior influência no meio com MEG elevando a taxa de corrosão para 0,43 mm/a quando no meio estava presente 1000 ppm de ácido acético.

Corrosão de fundo:

As taxas de corrosão do aço carbono nos meios com etanol (0,14 mm/ano) e com MEG (0,13 mm/ano) foram mais baixas que no meio sem inibidor de hidrato (0,74 mm/ano). Indicando uma proteção contra corrosão pelo etanol e MEG.

Neste caso, a presença dos ácidos orgânicos teve grande influencia em todos os meios, aumentado a taxa de corrosão, sendo mais visível no meio com etanol:

TC só salmoura: 1,02 mm/ano
TC Etanol: 1,36 mm/ano
TC MEG: 0,61 mm/ano

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).

Referências bibliográficas

(1) Ueda M., Takabe H., .*Effect of carbonic acid on CO_2 corrosion of carbon and CR bearing steels*. **Corrosion**, paper No.35, 1998.

(2). Sun Y., George K., Nesic S., .*The effect of Cl- and acetic acid on localized CO2 Corrosion in wet gas flow*., **Corrosion**, paper No.3327, 2003.

(3). Hedges B., McVeigh L, .*The role of acetate in CO2 corrosion: The double whammy*. **Corrosion**, paper No.21, 1999.

(4) Fajardo V., Canto C., Brown B., Young D. Nesic S.*The Effect Of Acetic Acid On The Integrity Of Protective Iron Carbonate Layers In CO2 Corrosion Of Mild Steel* **NACE**, Paper No. 08333, 2008

(5) M.R. Bonis, J-L. Crolet, *Basics of the Prediction of the Risk of CO2 Corrosion in Oil and Gas Wells*, **Corrosion** , paper no. 466 (Houston TX: NACE 1989), 1989.

(6) Singer M., Nesic S. , Gunaltun Y, *Top Of The Line Corrosion In Presence Of Acetic Acid And Carbon Dioxide*, **Corrosion**, paper No 04377, 2004

(7) Méndez C., Singer M., Camacho A., Hernández S., Nesic S., Gunaltun Y., Joosten M., Sun Y., Gabbetta P., *Effect of Acetic Acid, pH and MEG on the CO_2 Top of the Line Corrosion*, **Corrosion**, Paper No. 05278, NACE (Houston, TX: NACE International, 2005), 2005.

[1] Química de Petróleo – Petróleo Brasileiro S.A.
[2] Mestre – Eng. Processamento – Petróleo Brasileiro S.A.
[3] PhD, Eng. de corrosão – Instituto Nacional de tecnologia
[4] Químico – Instituto Nacional de tecnologia