

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Corrosão em tubos de condensadores *air cooler* do efluente de reatores de reforma catalítica

Camila Pontes Pena^a, Eduardo Massayuki Suenaga^b, Gabriela Silva^c

Abstract

The catalytic reforming process aims to transform the molecules contained in naphtha into more complex molecules with higher octane rating, a property that is connected to a stronger detonation power of the final product, gasoline. The catalytic reforming reactions take place at high temperatures in the presence of a catalyst and high hydrogen partial pressures. The catalyst has a service life and after some time it must be regenerated to remove poisons and regain its normal activity, and the major factors contributing to the loss of activity of the catalyst are accumulation of coke and sulfur contamination. The regeneration process has several steps in which chlorine compounds are used and, furthermore, it is essential that the catalyst operates at a certain concentration of chloride in its surface to ensure its activity. These chlorinated compounds can cause a number of problems related to corrosion in the reactor circuit effluent, specifically in the air condenser where water condenses forming hydrochloric acid and where chlorine salts can also be formed. This paper presents a case study of a failure of an air condenser in a catalytic reforming unit, and the corrosion mechanisms caused by the presence of chlorinated compounds used in the catalyst regeneration process will be analyzed.

Keywords: catalytic reforming, *air cooler*, corrosion, catalyst regeneration.

Resumo

O processo de reforma catalítica tem como objetivo transformar as moléculas presentes na nafta em moléculas mais complexas e de maior octanagem, propriedade que está ligada ao maior poder de detonação do produto final, a gasolina. As reações de reforma catalítica acontecem em altas temperaturas na presença de um catalisador e de altas pressões parciais de hidrogênio. O catalisador possui uma vida útil e depois de certo tempo ele deve ser regenerado para remover venenos e recuperar sua atividade normal, sendo que os principais fatores que contribuem para a perda de atividade do catalisador são acúmulo de coque e contaminação por enxofre. O processo de regeneração possui várias etapas nas quais são usados compostos clorados e, além disso, é essencial que o catalisador opere com certa concentração de cloreto na sua superfície para garantir sua atividade. Esses compostos clorados podem provocar uma série de problemas relacionados à corrosão no circuito do efluente dos reatores, especificamente nos condensadores a ar onde a água se condensa

^a Engenheira Química - Instituto de Soldadura e Qualidade Ltda.

^b Engenheiro Mecânico - BRASKEM UNIB3

^c Engenheira Mecânica - Instituto de Soldadura e Qualidade Ltda.

formando ácido clorídrico e podem também ser formados depósitos de sais clorados. Neste artigo será mostrado um estudo de caso de uma falha de condensador a ar de uma unidade de reforma catalítica, e serão analisados os mecanismos de corrosão provocados pela presença de compostos clorados utilizados no processo de regeneração do catalisador.

Palavras-chave: reforma catalítica, *air cooler*, corrosão, regeneração do catalisador.

Introdução

O processo de reforma catalítica é utilizado para produzir uma mistura de gasolina com alta octanagem e de alto valor de aromáticos para ser usada como matéria-prima na indústria petroquímica. A reforma também é uma das principais fontes de hidrogênio, sendo um subproduto das reações nas quais as moléculas são alteradas estruturalmente sem serem quebradas e as parafinas são transformadas em naftenos e estes, por sua vez, em aromáticos.

O processo de reforma consiste de diversas reações que ocorrem na presença de um catalisador bimetálico de platina e rênio (de forma ativada) finamente disperso em um suporte de alumina de alta pureza. O rênio ajuda a melhorar a vida do catalisador por retardar a deposição de coque para evitar a desativação (1). A extensão relativa das reações é função das condições de operação, da composição da carga e do estado do catalisador. Ao se discutir a atividade do catalisador, deve-se ter em mente que a sua atividade global é o resultado de várias atividades específicas, cada uma das quais podendo ser influenciada diferentemente por um dado contaminante ou veneno presente na carga. Os principais venenos do catalisador são arsênio, chumbo, nitrogênio, cloro, água, enxofre e ferro. Os principais fatores de perda de atividade são acúmulo de coque e contaminação por enxofre. Após a perda de atividade, ao final de uma campanha, ele deve sofrer um tratamento em várias etapas denominado regeneração.

Para regenerar o catalisador, o coque deve ser queimado e o catalisador oxidado (oxiclorado para redispersar a platina e restaurar o cloreto de equilíbrio), secado e finalmente reduzido. Cada passo do procedimento de regeneração é fundamental para o alto desempenho do catalisador e para garantir uma longa vida (1). A presença de cloro no catalisador também é essencial para garantir sua atividade.

A presença de compostos clorados em ambientes aquosos pode acarretar uma série de problemas de corrosão relacionados à formação de sais clorados que inscrustam nas paredes dos equipamentos e também de ácido clorídrico que abaixa o pH em zonas localizadas e pode gerar altíssimas taxas de corrosão em aços carbono e baixa liga. A presença de cloreto também pode gerar problemas de corrosão sob tensão nos aços inoxidáveis.

No presente trabalho será mostrado o resultado de uma análise de falha sobre o processo corrosivo nos tubos do *air cooler* localizado no sistema de efluente dos reatores de reforma catalítica provocado por compostos clorados relacionados ao catalisador.

Metodologia

Foram utilizadas amostras de um tubo de *air cooler* do efluente dos reatores de uma unidade de reforma catalítica de leito fixo com os seguintes dados:

- Material: ASTM A-179.
- Fluido: nafta média.
- Posição das amostras retiradas para análises: tubos da entrada do *air cooler*.
- Pressão de operação: 1,57 MPa.
- Temperaturas de operação: 150 °C na entrada e 70 °C na saída.
- Regime operacional: 24 h x 7 dias.
- Ano de instalação: 2004
- Histórico de inspeção: em maio de 2012 foi feito ensaio de inspeção com Internal Rotary Inspection System (IRIS) e não detectou nenhuma perda aparente de espessura nos tubos

A condição de recebimento dos tubos está mostrada nas figuras 1 e 2.



Figura 1 – Tubo antes da limpeza com muito resíduo impregnado.

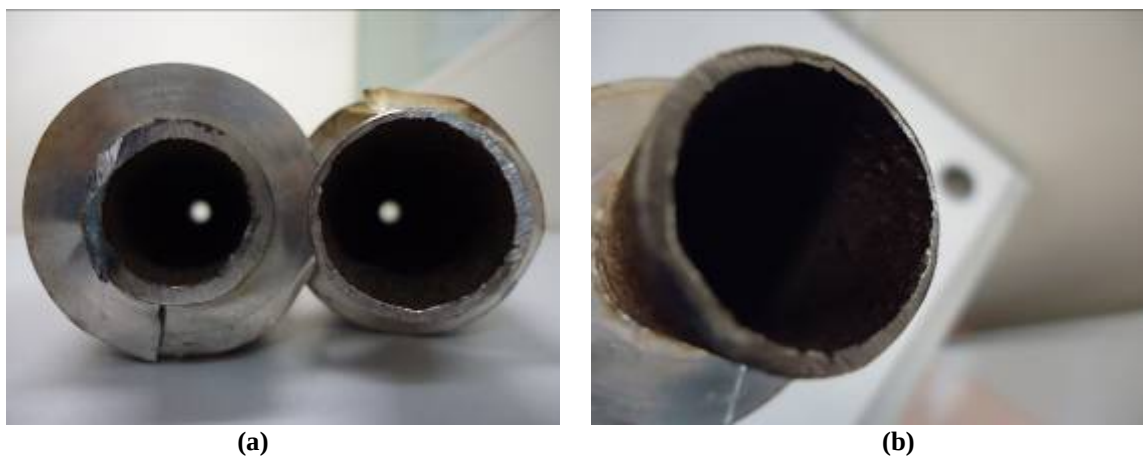


Figura 2 – Tubos após limpeza: (a) tubo da direita com perda visível de espessura; (b) redução da parede visível.

Foram realizados os seguintes procedimentos e análises:

- Macrografia com câmera digital;
- Micrografia com microscópio ótico após limpeza, embutimento, lixamento e polimento;
- Micrografia com microscópio ótico após ataque com nital 2 %;
- Micrografia com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV);
- Análise de composição química por meio da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Resultados

Os resultados dos procedimentos executados estão mostrados nas figuras 3 a 7.

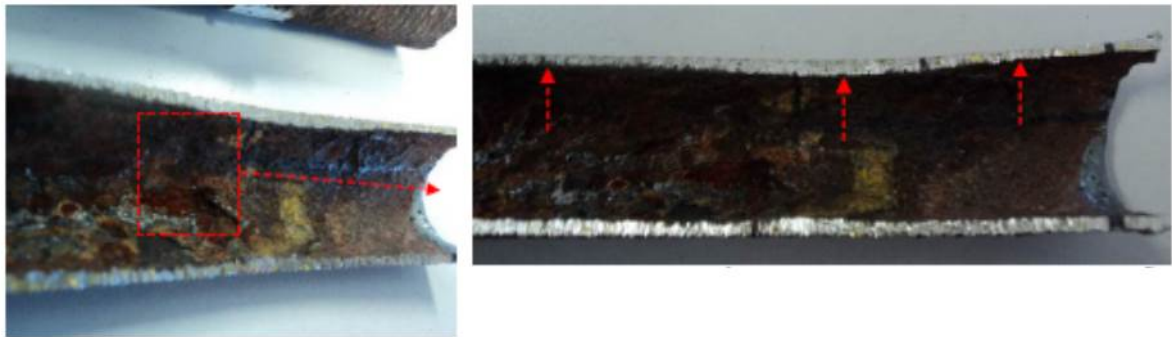


Figura 3 – Macrografia: superfície interna do tubo com corrosão e depósitos (setas indicam perda de espessura).

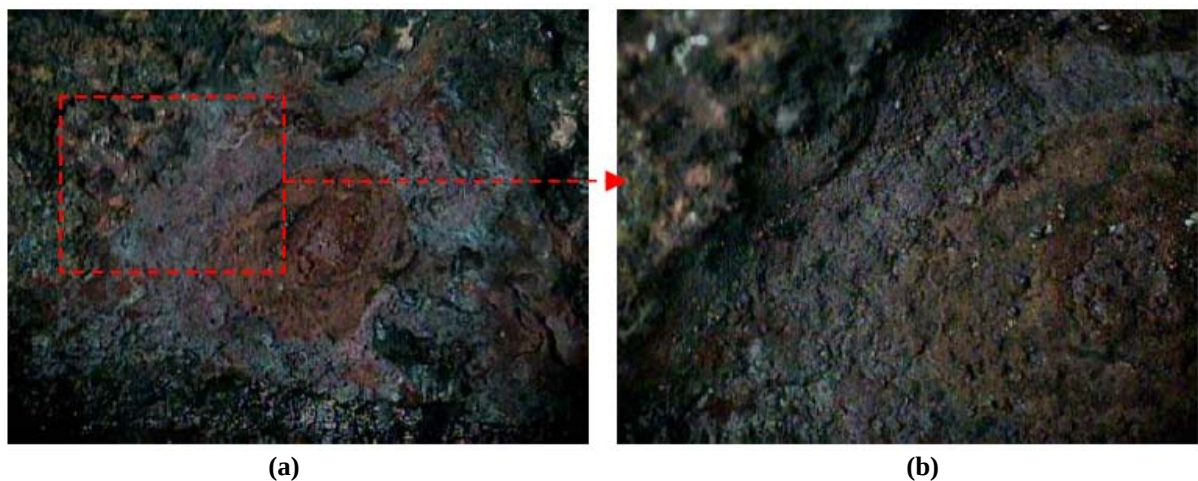


Figura 4 – Microscopia ótica: corrosão interna no tubo com (a) 7 x e (b) 15 x.

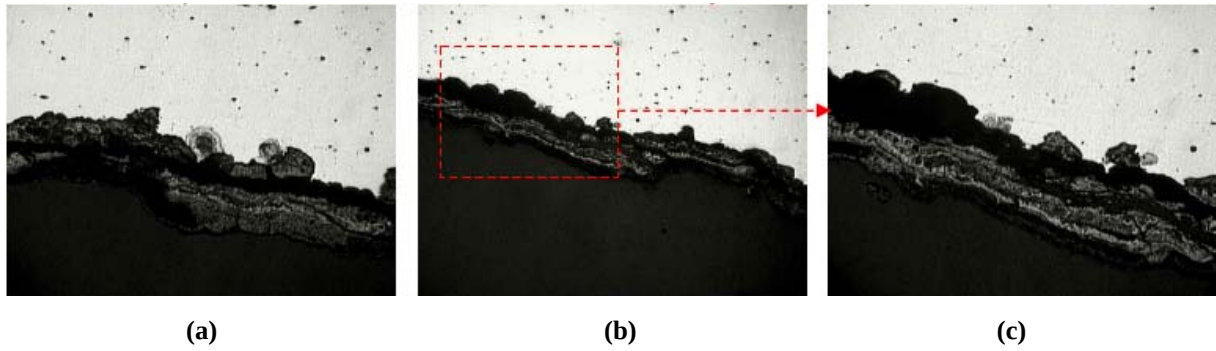


Figura 5 – Microscopia ótica: pites e produtos de corrosão no tubo com (a) 100 x, (b) 50 x e (c) 100 x.

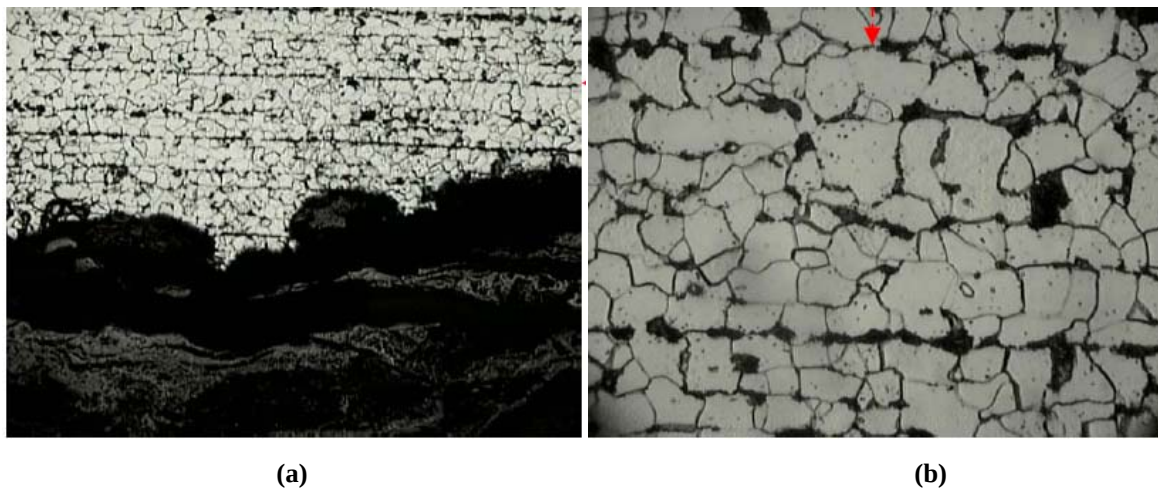


Figura 6 – Microscopia ótica com ataque nital 2 %. (a) 100 x: superfície interna com corrosão; (b) 400 x.

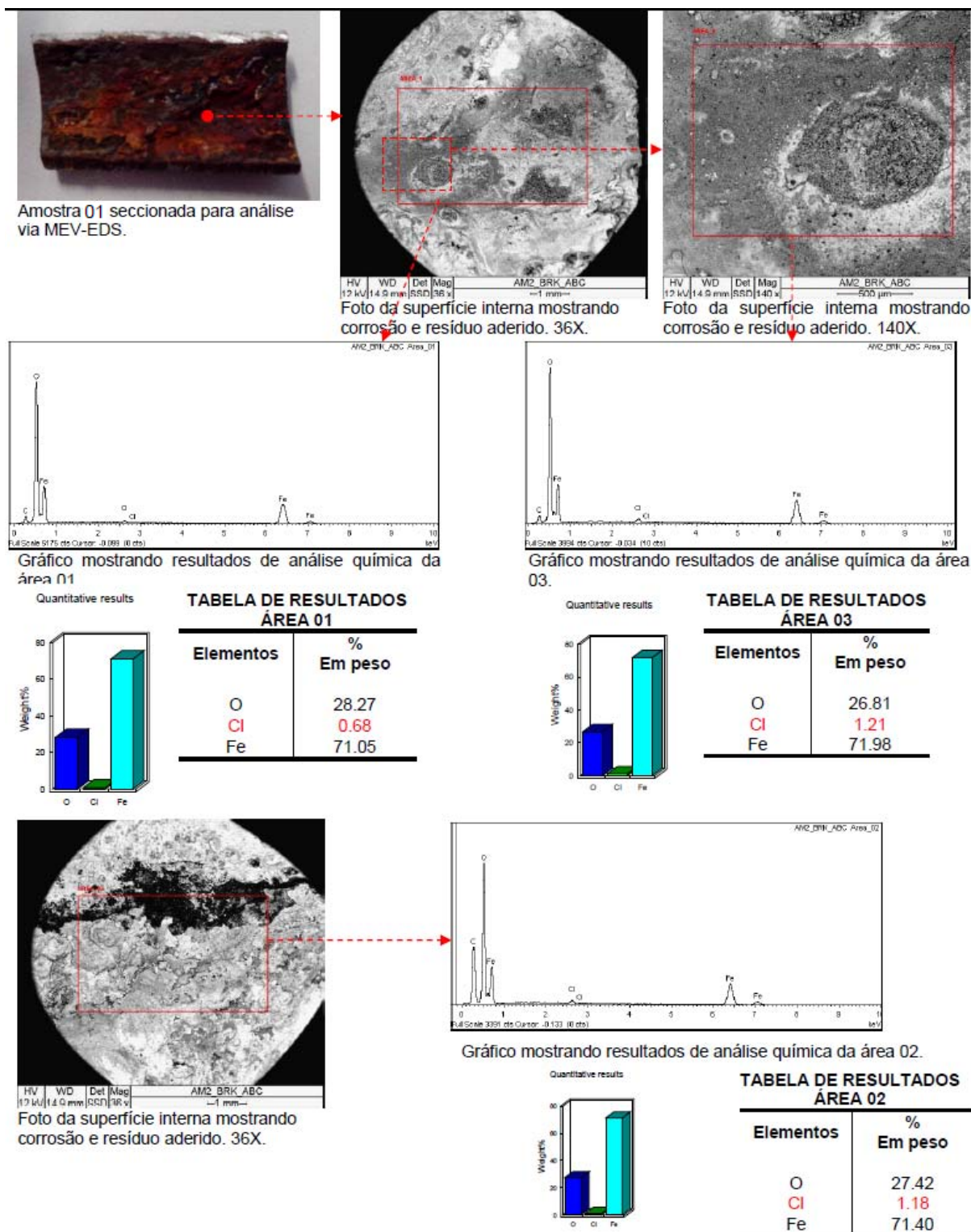


Figura 7 - Micrografia do MEV e resultados de EDS.

Discussão

Para assegurar as funções metálicas e ácidas do catalisador de reforma, cloreto é continuamente injetado no processo. Dependendo do nível de nitrogênio na carga da unidade, pode ser formado cloreto de amônio que se deposita nos equipamentos de processo, tornando-os mais susceptíveis a corrosão ou reduzindo sua eficiência. Injeções de reformado, nafta ou água são algumas opções para limpar os depósitos de sais. Um bom projeto deve se concentrar na remoção do nitrogênio orgânico da carga do reformador e na redução da possibilidade de formação de ácido clorídrico (HCl) no reator. A operação de reforma propriamente dita ocorre a seco, mas isso muda na regeneração do catalisador, quando água é formada como resultado da queima do coque. Os reatores geralmente são de liga de baixo teor de cromo e não apresentam problemas de corrosão na regeneração a quente, mas o circuito do efluente que engloba o resfriador a ar apresenta um grande risco de corrosão. Para manter o controle de corrosão durante a regeneração, o pH da água é mantido acima de 7 ajustando a injeção de solução cáustica durante a queima do coque e as etapas de oxidação (1).

Durante o processo, cloreto é injetado na unidade em taxas estabelecidas para atingir certa concentração no catalisador. O controle do teor de cloreto no catalisador é muito importante, uma vez que o cloreto catalisa reações importantes de reforma. Um excesso de cloreto no catalisador pode levar a um craqueamento exagerado, o que reduz o rendimento dos produtos desejados. A base em alumina do catalisador novo tem uma grande área superficial, o que permite que ele retenha bem o cloreto. Cada vez que o catalisador é regenerado, uma pequena quantidade de área de superfície é perdida. Uma vez que a retenção de cloreto no catalisador é proporcional à área de superfície, ao se ter cuidado de regenerar o catalisador eficientemente pode-se minimizar a perda de área superficial e manter uma boa retenção de cloreto. Quanto maior a área de superfície do catalisador, mais fácil é também para dispersar os metais sobre o catalisador durante o processo de regeneração (2).

A formação de ácido clorídrico (HCl aquoso) é uma grande preocupação nos processos industriais por ser muito agressivo a diversos materiais de construção utilizados, numa ampla faixa de concentração. Os problemas estão normalmente associados à condensação localizada ou deposição de cloreto contendo amônia e sais de amina, o que pode gerar uma corrosão por HCl generalizada ou localizada. A maioria dos danos por HCl que ocorrem estão associados à corrosão no ponto de orvalho, onde vapores com água e cloreto de hidrogênio condensam e estas primeiras gotículas de água podem ser extremamente ácidas (pH baixo) e promover altas taxas de corrosão (4).

De acordo com o API 571, em unidades de reforma catalítica os cloretos podem ser dessorvidos do catalisador e reagir formando o HCl que é carregado pelo sistema até o circuito de resfriamento. A corrosão depende da concentração de HCl, temperatura e composição da liga, sendo maior com o aumento da concentração de HCl e com a temperatura. A presença de cloreto também pode formar depósitos de sais (cloreto de amônia ou cloridrato de amônio) em trocadores de calor e tubulações. Esses depósitos absorvem água do processo ou água de lavagem. O cloreto de hidrogênio não é corrosivo em processos secos, mas torna-se altamente corrosivo se há água disponível para formar ácido clorídrico. Os aços carbono e baixa liga estão sujeitos à corrosão excessiva quando expostos a concentrações de HCl que produzam um pH menor que 4,5. A presença de agentes oxidantes (oxigênio, íons ferro e cobre) aumenta a taxa de corrosão por HCl (4).

No processo de regeneração de catalisadores de unidades de reforma catalítica, durante a etapa de queima do coque e oxicloração, quantidades consideráveis de compostos agressivos podem ser formados incluindo ácido clorídrico, óxidos de enxofre, dióxido de carbono e água. A ação destes compostos em metais, em temperaturas abaixo do ponto de orvalho de água na presença de oxigênio, provoca corrosão severa em equipamentos a baixas temperaturas. Testes em laboratórios feitos por ANDREEVA mostram resultados de taxas de corrosão da ordem de 20 a 160 mm/ano (3), que são taxas extremamente altas.

De acordo com a Figura 8 mostrada a seguir, percebe-se que caso a formação de HCl seja localizada a ponto de conseguir abaixar o pH para menor que 5, pode haver taxas de corrosão acima de 1 mm/ano.

Table 2.B.2.3M – Hydrochloric Acid Corrosion – Estimated Corrosion Rates for Carbon Steel (mm/y)

pH	Temperature (°C)			
	38	52	79	93
0.5	25.37	25.37	25.37	25.37
0.80	22.86	25.37	25.37	25.37
1.25	10.16	25.37	25.37	25.37
1.75	5.08	17.78	25.37	25.37
2.25	2.54	7.62	10.16	14.22
2.75	1.52	3.30	5.08	7.11
3.25	1.02	1.78	2.54	3.56
3.75	0.76	1.27	2.29	3.18
4.25	0.51	1.02	1.78	2.54
4.75	0.25	0.76	1.27	1.78
5.25	0.18	0.51	0.76	1.02
5.75	0.10	0.38	0.51	0.76
6.25	0.08	0.25	0.38	0.51
6.80	0.05	0.13	0.18	0.25

Figura 8 - Tabela do API 581 com taxas de corrosão por HCl em aço carbono (5).

De acordo com as Figuras 1 a 4, nota-se que a corrosão ocorreu em praticamente toda a superfície do tubo com a formação de depósitos e perda acentuada de espessura, sendo mais relevantes em alguns pontos localizados. O tempo desde a última inspeção com bons resultados até a falha foi de aproximadamente 1 ano e, como a espessura do tubo é 2,77 mm, tem-se uma taxa de corrosão de cerca de 2,8 mm/ano. Esta taxa é extremamente elevada, mas pode ser justificada pelos valores contidos na Figura 8, já que trata-se de um ambiente com cloreto e, dessa forma, HCl pode ser formado, abaixando o pH.

A Figura 5 confirma a hipótese de corrosão localizada por pites e a Figura 6 mostra a microestrutura de matriz ferrítica e perlita fina com tamanho de grão 8, o que significa que não houve mudança microestrutural no material do tubo.

De acordo com a Figura 7, as análises químicas do produto de corrosão feita por MEV/EDS mostraram a presença significativa de cloro (Cl), ferro (Fe) e oxigênio (O), o que justifica a hipótese de terem sido formados depósitos de sais de cloreto que aceleram a corrosão eletroquímica do ferro pelo ácido clorídrico.

A corrosão foi tão severa que a inspeção não conseguiu detectar sua ocorrência. Tal fato sugere que pode ter ocorrido um descontrole no processo, visto que a unidade opera desde 1972 e nunca havia sido notado esse problema de corrosão. O feixe foi trocado em 2004 e não deveria ter se degradado em apenas 9 anos. Uma hipótese é de que tenham sido utilizados compostos clorados em excesso no processo de oxicloração da regeneração, e que no retorno à operação o cloreto tenha reagido para formar ácido clorídrico e sais de cloreto, que aceleraram a corrosão por ácido clorídrico localizada sob depósito. Outra hipótese é de que a injeção de cloreto para manter a concentração adequada no catalisador durante o processo tenha excedido o limite aceitável.

Conclusões

No presente artigo foi analisada a falha por corrosão em um tubo de *air cooler* do efluente dos reatores de reforma catalítica. O tubo apresentou perda de espessura em pontos localizados até furar em um tempo de 12 meses de operação, após ter sido inspecionado e ser aprovado. Na análise verificou-se uma grande quantidade de depósitos com presença significativa de cloro no produto de corrosão e corrosão severa localizada na forma de pites. Pelo fato do cloro ser utilizado como elemento ativador do catalisador durante a operação e também no processo de regeneração, sugere-se que tenha havido um descontrole de sua injeção de cloreto em alguma dessas etapas. Em virtude disso, foi formado ácido clorídrico em excesso provocando queda de pH e corrosão localizada acentuada sob os depósitos de sais clorados.

Referências bibliográficas

- (1) ZHOU, T.; BAARS, F. Catalytic reforming options and practices. **PTQ Magazine**, Q2, p.21-25. 2010.
- (2) POPARAD, A.; ELLIS, B.; GLOVER, B.; METRO, S. Improved catalytic reforming. **PTQ Magazine**, Q1, p.1-8, 2012.
- (3) ANDREEVA, G. A.; BURLOV, V. V.; PRASOLVA, O. N. Corrosion protection of equipment and lines in catalytic reforming units. **Chemistry and technology of fuels and oils**, v. 21, p. 172-174, Abril 1985.
- (4) AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API RECOMMENDED PRACTICE 571**: Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry. Washington, 2011.
- (5) AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API RECOMMENDED PRACTICE 581**: Risk based inspection technology. Washington, 2008.