

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

LEGENDA:

Desenvolvimento de metodologia para avaliação da taxa de corrosão por ácidos naftênicos através da técnica de ruído eletroquímico.

Ana Carolina Tedeschi Gomes Abrantes^a, Haroldo de Araújo Ponte^b

Abstract

The control of corrosion by naphthenic acids is one of the biggest challenges of the refineries that process viscous oil. This corrosion process, which mainly affects the circuits of elevated temperatures, can cause rapid mass loss and hardware failures. Its monitoring enables the evaluation of the effectiveness of a corrosion control program and the establishment of operational limits. Among the used techniques there is the monitoring of the composition of the streams of crude oil and the measurement of corrosion rate (mass loss coupons, electrical resistance, ultrasound, etc.). Many researches have been developed aiming both information on critical operating parameters and new methods of monitoring, but there are few options that provide online predictive and proactive control of the corrosive process. This research proposes the use of the use of Electrochemical Noise technique as an evaluation tool control parameters and monitoring corrosion by naphthenic acids in critical process conditions. ASTM A335 P5 material was evaluated in oily media with total acid numbers (NAT) of 2.5, 8.0 and 28.0 mgKOH/g at temperatures between 100 °C to 250 °C. It was observed that, under the studied conditions, the temperature is the predominant variable, inducing increased Reaction Charge with its increase. This tendency was observed in the corrosion rate, calculated by Faraday Law, showing the viability of this technique.

Keywords: naphthenic corrosion, electrochemical noise.

Resumo

O controle da corrosão por ácidos naftênicos é um dos maiores desafios das refinarias que processam petróleo viscosos. Este processo corrosivo, que afeta principalmente os circuitos de temperaturas elevadas, como fornos, colunas de destilação e linhas de transferência, pode acarretar em rápida perda de massa e falhas nos equipamentos. O monitoramento deste processo possibilita a avaliação da efetividade do programa de controle da corrosão e o estabelecimento de limites operacionais. Entre as técnicas utilizadas pra controle da corrosão naftênica em refinarias tem-se o acompanhamento da composição das correntes de petróleo cru e a medição da taxa de corrosão (cupons de perda de massa, resistência elétrica, ultrassom, etc.). Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos em busca de informações sobre os

^a Doutora, Engenheira Química - UFPR

^b Doutor, Professor - UFPR

parâmetros operacionais críticos e em relação às metodologias de monitoramento, porém poucas são as opções que propiciam controle "online" da atividade do processo corrosivo de forma preditiva e proativa. Este trabalho propõe a aplicação da técnica de Ruído Eletroquímico como ferramenta de monitoramento da corrosão por ácidos naftênicos. Em laboratório, foi avaliado o material ASTM A335 P5 em meios constituídos com óleo mineral e ácidos naftênicos sem agitação. Os números de acidez total (NAT) estudados foram de 2,5, 8,0 e 28,0 mg KOH/g e a faixa de temperatura de 100 a 250°C. O tratamento de dados foi realizado através do cálculo da carga de reação. Observou-se que, nas condições estudadas, o incremento da temperatura é a variável predominante, induzindo aumento da carga de reação envolvida no processo corrosivo. Esta tendência foi também verificada para a taxa de corrosão obtida pela Lei de Faraday, demonstrando viabilidade de monitoramento da corrosão naftênica com a técnica de Ruído Eletroquímico.

Palavras-chave: corrosão naftênica, ruído eletroquímico.

Introdução

Atualmente, uma quantidade significativa de óleo pesado de baixo °API (10-26 °API[1]) tem sido processada nas refinarias brasileiras devido às reservas existentes deste tipo de petróleo em nosso território e em outras regiões do mundo. Sabe-se que as fontes de petróleo cru na América do Sul, incluindo o Brasil, estão entre as mais ácidas do mundo[3] e que seu refino tem acarretado danos severos aos equipamentos, sendo necessário seu monitoramento e avaliação. Nesta perspectiva, diversas metodologias de investigação têm sido apresentadas, entre elas a técnica Ruído Eletroquímico.

O método convencional da técnica de Ruído Eletroquímico utiliza três eletrodos expostos em um mesmo meio corrosivo. Dois dos eletrodos são os eletrodos de trabalho, idênticos, os quais permanecem em um mesmo potencial de circuito aberto. Destes obtém-se o ruído da corrente eletroquímica através de um amperímetro de resistência zero que permite que uma medição seja realizada sem perturbações externas, simulando as condições de um ambiente real. O ruído do potencial eletroquímico é medido como a flutuação do potencial do par de eletrodos de trabalho em relação a um terceiro eletrodo, o de referência, o qual apresenta baixo ruído, porém podendo ser idêntico aos dois primeiros em aplicações práticas.[12;13;15]

Após a obtenção dos dados de ruído de corrente e de potencial, os métodos de análise são divididos em função da dependência da sequência de aquisição e gravação dos sinais. Entre os métodos que independem da sequência de leitura dos dados estão os cálculos dos momentos estatísticos, como a média (primeiro momento), a variância (segundo momento central) e o desvio padrão. O desvio padrão (raiz quadrada da variância) é o parâmetro mais utilizado para descrever a amplitude do sinal de ruído.[16] A partir dele é possível obter a Resistência de Ruído (Rn) a partir das flutuações de potencial e corrente, sendo definida como a razão dos desvios padrões das flutuações de potencial e de corrente.[13;16]

O ruído de corrente também pode ser analisado através da Carga de Reação (Q em C) envolvida no processo corrosivo. A Carga de Reação foi obtida neste trabalho através da integração da curva do módulo do ruído de corrente (I) pelo tempo (t), representando a Carga de Reação referente à flutuação de corrente entre os dois eletrodos de trabalho. As taxas de corrosão foram calculadas utilizando-se a Lei de Faraday.

Metodologia

Para o desenvolvimento deste trabalho foram escolhidas duas variáveis de estudo (concentração de ácidos naftênicos e temperatura).

Avaliou-se o processo corrosivo de três soluções de óleo mineral com ácidos naftênicos (mistura comercial de ácidos carboxílicos alquil-ciclopentanos), semelhantes ao petróleo processado e aos seus derivados de maior potencial corrosivo: NAT \approx 2,5 mgKOH/g, simulando petróleo estabilizado; NAT \approx 8,0 mgKOH/g, simulando derivados com concentração de ácidos naftênicos; NAT \approx 28,0 mgKOH/g, simulando regiões de condensação em torres de destilação. O NAT dos meios reacionais foram confirmados utilizando-se a técnica ASTM D 974[17] com variação inferior a 0,5 mgKOH/g. As soluções foram previamente desaeradas com nitrogênio por 1 hora e aquecidas em uma taxa aproximada de 75 °C/hora em um reator eletroquímico confeccionado em alumínio.

As aquisições de dados foram realizadas em temperaturas de 100 °C, 150 °C, 200 °C e 250 °C, com o objetivo de abranger o início da faixa crítica para a corrosão naftênica e de operação dos equipamentos que apresentam a corrosão naftênica[6;9;11]. O óleo mineral puro também foi analisado nestas temperaturas com o intuito de obter a referência de corrosão nula por ácidos naftênicos nas condições estudadas.

O material avaliado como eletrodo de trabalho foi o aço de baixa liga ASTM A335 P5, o qual está presente na maioria das refinarias, apresentando taxas de corrosão por ácidos naftênicos significativas. Como referência utilizou-se o AISI 316 por possuir maior resistência à corrosão naftênica.

Para a aquisição dos dados de Ruído Eletroquímico foram empregados três eletrodos cilíndricos e maciços, sendo dois eletrodos de trabalho (ASTM A335 P5) e um de referência (AISI 316). Os eletrodos foram polidos com lixa de grão 600 MESH e desengraxados com solução alcoólica de Hidróxido de Potássio (KOH). Após estes procedimentos, os eletrodos foram lavados com água destilada, secos e conectados à sonda de corrosão.

O registro dos dados de ruídos eletroquímico foi realizado através do potenciostato/galvanostato ZRA Reference 600 da Gamry Instruments. A frequência de operação utilizada foi de 500 Hz e a de aquisição dos dados foi de 10 Hz. Os dados de ruído de corrente e de potencial foram tratados pelo cálculo da Carga de Reação.

Resultados e discussão

Inicialmente, foi avaliado o comportamento do material ASTM A335 P5 em óleo mineral puro com o objetivo de obter um parâmetro de comparação sem acidez naftênica, sendo chamado de “branco” (NAT = 0,0 mgKOH/g). Após obtenção dos valores de ruído de corrente e de potencial, calculou-se a Carga de Reação, representada na Figura 1. É possível observar que há um aumento gradual da Carga de Reação com a elevação da temperatura, sendo mais expressiva para a temperatura de 250 °C. Isto indica maior intensidade na troca de elétrons entre os eletrodos de trabalho e, portanto, de possíveis reações de corrosão. Este comportamento não era esperado, a princípio, por se considerar o óleo mineral um eletrólito inerte no sistema. Porém, os óleos minerais podem sofrer degradação quando expostos ao

calor pelo mecanismo de peroxidação, formando, entre outros compostos, ácidos que colaboram com o processo corrosivo.[18]

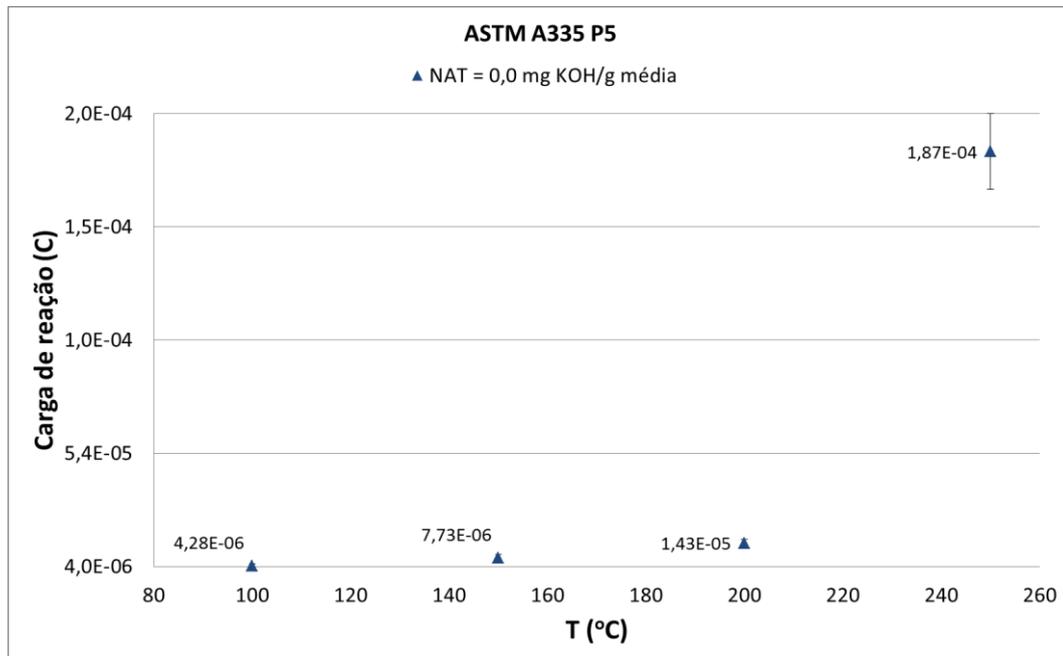


Figura 3: Carga de Reação para ASTM A335 P5 em óleo mineral.

Considerando a interpretação dos dados para a avaliação do aço ASTM A335 P5 em meios com NATs iguais a 2,5, 8,0 e 28,0 mgKOH/g, os resultados de Carga de Reação foram representados na Figura 2. Para as temperaturas de 100 °C e 150 °C, as Cargas de Reação obtidas ficaram com valores na ordem de 10^{-5} °C ou menores, próximos aos valores obtidos para os experimentos realizados com óleo mineral puro. Isso demonstra que a atividade corrosiva devido à presença de ácidos naftênicos não é significativa nestas condições.

Para as aquisições realizadas em 200 °C, é possível verificar que o valor de Carga de Reação obtido para o mineral puro é praticamente duas ordens de grandeza inferior aos valores de carga para os meios ácidos, o que demonstra a detecção da atividade corrosiva dos ácidos naftênicos. Porém, não é possível diferenciar a intensidade de corrosão entre as diferentes concentrações de ácido devido ao desvio padrão encontrado entre os experimentos, principalmente nas temperaturas mais elevadas. O mesmo comportamento é observado para 250 °C, onde os eletrólitos de acidez igual ou inferior a 8,0 mgKOH/g apresentaram Cargas de Reação semelhantes. Nestes casos, acredita-se que os agentes corrosivos predominantes são os possíveis compostos ácidos formados pela degradação térmica do óleo mineral. Diferencia-se somente o eletrólito com NAT = 28,0 mgKOH/g, o qual apresentou maior Carga de Reação nesta temperatura, evidenciando o efeito corrosivo dos ácidos naftênicos.

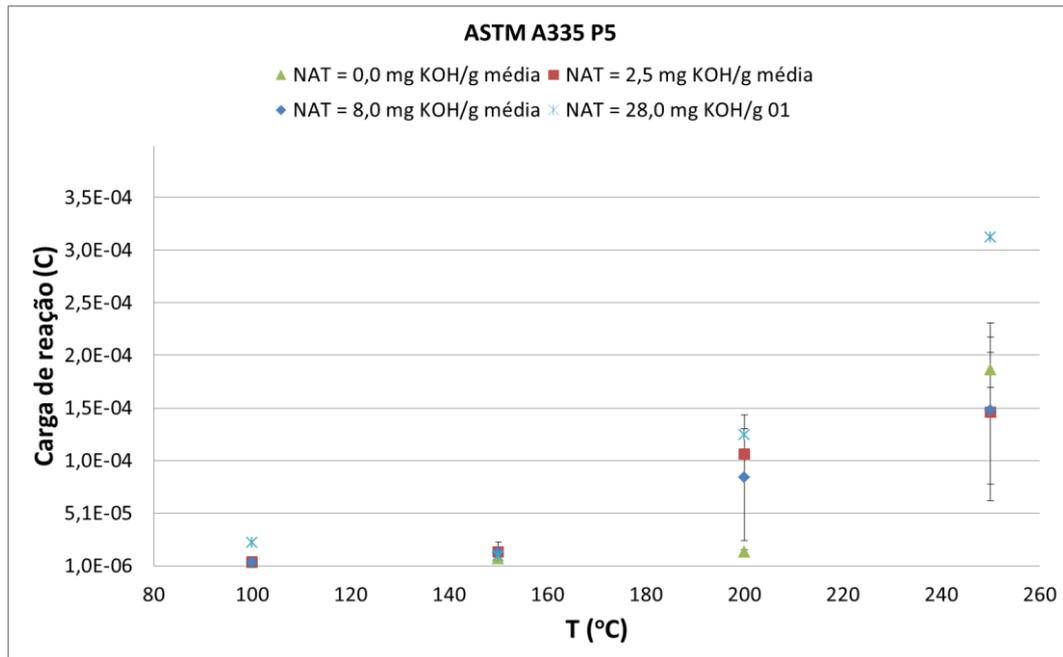


Figura 2: Carga de Reação para ASTM A335 P5 para as temperaturas e os NATs estudados.

Visando a quantificação da agressividade corrosiva, calculou-se a taxa de corrosão a partir da Carga de Reação (Figura 3), o que apresentou o aumento da taxa com a elevação da temperatura, evidenciando a importância desta variável no processo corrosivo. Em relação à acidez, a taxa de corrosão para o meio neutro permaneceu baixa até 200 °C, elevando-se a 250 °C, provavelmente devido à degradação do óleo mineral e a consequente geração de compostos ácidos no meio. Os meios com NAT de 2,5 mgKOH/g e 8,0 mgKOH/g apresentaram taxas de corrosão semelhantes entre si em todas as temperaturas avaliadas, o que sugere que a variação da acidez nesta faixa não é uma variável predominante no processo corrosivo considerando as condições estudadas, principalmente devido à ausência de agitação do meio. Para o meio com NAT = 28,0 mgKOH/g, a taxa de corrosão manteve-se semelhante às demais condições com temperatura inferior ou igual 150 °C, o que demonstra que a corrosão não é significativa até este patamar, independentemente da acidez do meio corrosivo, para as condições aplicadas. Em contrapartida, a taxa de corrosão para a solução mais ácida foi mais elevada tanto a 200 °C quanto a 250 °C, indicando que nesta condição a concentração de ácidos naftênicos se tornou uma variável significativa para o processo corrosivo, além da temperatura.

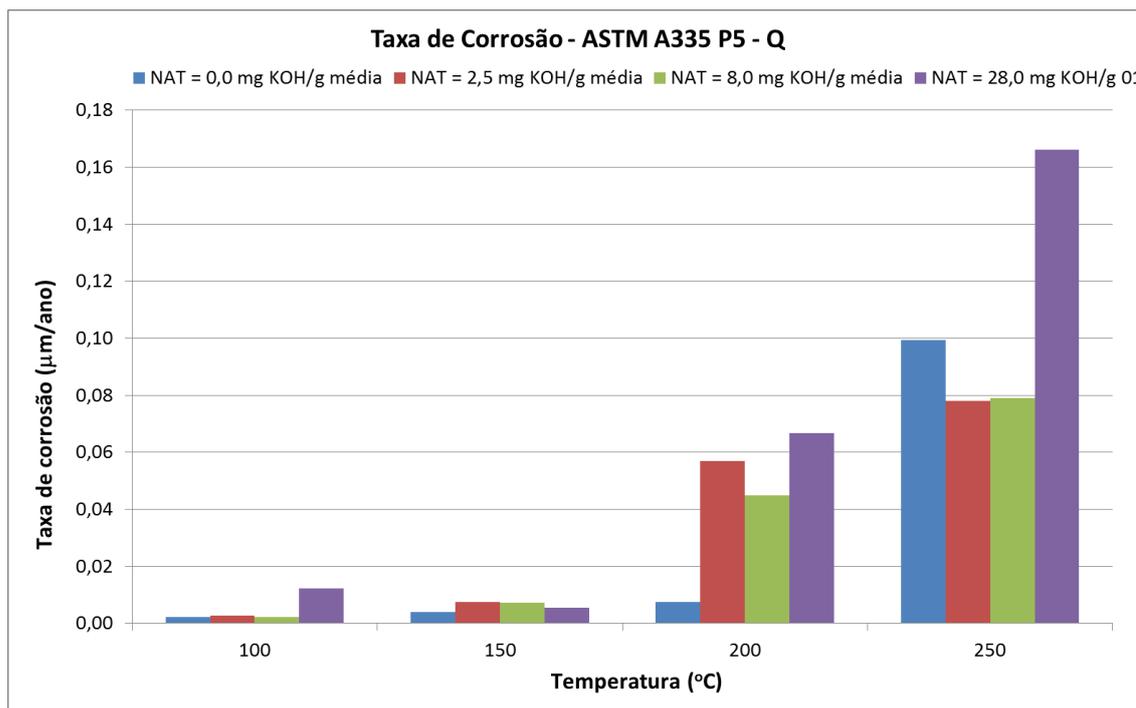


Figura 3: Taxa de corrosão do aço ASTM A335 P5 calculada a partir da Carga de Reação.

Conclusões

A técnica de Ruído Eletroquímico tem se mostrado sensível na avaliação da influência de variáveis de controle na corrosão naftênica em meios oleosos, principalmente da temperatura, considerando as condições estudadas.

A metodologia proposta de cálculo da Carga de Reação demonstrou que é possível correlacionar o aumento da intensidade de corrosão, proporcional a taxa de corrosão, com a temperatura. Abaixo de 150 °C não há corrosão significativa no sistema estudado, mas identifica-se a atuação dos ácidos naftênicos em temperaturas acima de 200 °C. Porém, não se obteve o mesmo êxito ao se analisar a influência das diferentes concentrações de ácidos naftênicos na corrosão naftênica devido o desvio padrão obtido nos experimentos. Considerando-se os erros, todas as concentrações podem induzir ao mesmo valor de Carga de Reação nas condições estudadas, com exceção para o meio com NAT = 28,0 mgKOH/g, o qual apresentou Carga de Reação acima das demais condições a 250 °C.

Aa taxas de corrosão calculadas a partir da Carga de Reação demonstram um aumento da taxa de corrosão tanto com a elevação da temperatura quanto com a da acidez.

Referências bibliográficas

1. QING, W. Processing high TAN crude: part I. Petroleum Technology Quarterly, Q4, p. 35-43, 2010.

2. LU, T. Challenges in Opportunity Crude Processing. Nalco. International Conference on "Refining Challenges & Way Forward", April 16-17, 2012, New Delhi.
3. GRUBER, L. D. A. et al. Ácidos naftênicos no petróleo. *Química Nova*, Vol. 35, No. 7, 1423-1433, 2012.
4. SLAVCHEVA, E. et al. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. *British Corrosion Journal*, v. 34, n. 2, p. 125-131, 1999.
5. RECHTIEN, R. Naphthenic acid corrosion control strategies. In: AICHE – Chicago Symposium, 2006, Chicago. Resumo eletrônico. Disponível em <http://www.aiche-chicago.org/symposium06/abstract.htm>. Acesso em 23/01/2011.
6. ALVISI, P. P.; LINS, V. F. C. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. *Engineering Failure Analysis*, n. 18, p. 1403–1406, 2011.
7. MOURA, L. B. et al. Naphthenic Corrosion Resistance, Mechanical Properties and Microstructure Evolution of Experimental Cr-Mo Steels with High Mo Content. *Materials Research*, n. 15, v. 2, p. 277-284, 2012.
8. SPEIGHT, J G. High Acid Crudes. 1st edition, GPP, Elsevier, 2014, USA.
9. GUTZEIT, J. Crude Unit Corrosion Guide: A Complete How-To Manual. 2nd edition, Process Corrosion Consultants, 2006, USA.
10. HAU, J. L. et al. Measuring naphthenic acid corrosion potential with the Fe powder test. *Revista de Metalurgia*, Madrid, v. extra, p. 116-123, 2003.
11. BAGDASARIAN, A. Crude unit corrosion and corrosion control. GE Water & Process Technologies, Artigo técnico. Disponível em http://www.gewater.com/pdf/Technical%20Papers_Cust/Americas/English/tp1105.pdf. Acesso em 23/01/2011.
12. TAN, Y. Experimental methods designed for measuring corrosion in highly resistive and inhomogeneous media. *Corrosion Science*, n. 53, p. 1145-1155, 2011.
13. ABALLE, A. et al. Measurement of the Noise Resistance for Corrosion Applications. *Corrosion*, vol. 57, n. 1, p. 35-42, 2001.
14. DETTMAN, H. D., et al. The influence of naphthenic acid and sulphur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions. NACE: Northern Area Western Conference, Calgary-Alberta, 2010.
15. AL-MAZEEDI, H. A. A; COTTIS, R. A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type. *Electrochimica Acta*, n. 49, p. 2787–2793, 2004.
16. COTTIS, R. A. Interpretation of Electrochemical Noise Data. *Corrosion*, v. 57, n. 3, p. 265-285, 2001.

17. ASTM D974-08: Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration.

18. OMIDO, A. R. Monitoramento da degradação térmica de óleo mineral isolante de transformador utilizando espectroscopia de absorção e fluorescência UV-VIS. Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2014.