

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme apresentado não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

PROPOSTA DE FERRAMENTA AUXILIAR PARA MONITORAÇÃO DE CORROSÃO EM UNIDADES DE FCC – ESTUDOS COMPARATIVOS

Patrícia Raquel Silva¹, Haroldo de Araújo Ponte²

Universidade Federal do Paraná (UFPR), Departamento de Engenharia Química, Programa Interdisciplinar em Engenharia do Petróleo e Gás Natural (PRH-24 / ANP), Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC), Centro Politécnico - Curitiba/PR, CEP 81531-990, ¹ patriciars@ufpr.br, ² hponte@ufpr.br

Resumo – As refinarias brasileiras enfrentam atualmente um enorme desafio: adaptar suas unidades para o processamento de petróleos mais agressivos, contendo teores altíssimos de nitrogênio. A utilização destes petróleos tem acarretado um aumento expressivo dos problemas de corrosão e danos por hidrogênio provocados por sulfetos e cianetos presentes nas correntes de processo, de modo especial, nas Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCCUs). Como a substituição por materiais mais resistentes constitui-se uma opção inviável, uma solução seria investir no desenvolvimento de métodos mais eficientes de monitoramento da corrosão, que indiquem a ocorrência de processos corrosivos em tempo real e permitam sua inibição imediata. Neste sentido, recentemente foi proposto um método alternativo para monitoramento da corrosão em FCCUs: a utilização da técnica eletroquímica de voltametria para avaliação da integridade do filme de sulfeto de ferro. Tal metodologia foi investigada em uma célula eletroquímica de fluxo, utilizando soluções de Na₂S 0,05 M, com e sem adição de cianeto, simulando as condições de estabilização e de destruição do filme de sulfeto. A resposta da técnica tem sido avaliada comparativamente à de outros métodos atualmente disponíveis para monitoramento, como a impedância eletroquímica. Os resultados fornecerão subsídios para o futuro desenvolvimento da nova metodologia de monitoramento, visando garantir maior confiabilidade e continuidade operacional.

Palavras-Chave: FCC, óleos pesados, monitoração da corrosão, H₂S, sulfeto de ferro.

Abstract – Nowadays Brazilian oil refineries face an important challenge: to adjust their units to the processing of more aggressive crudes, containing high levels of nitrogen, like those deriving from national production. The use of this kind of oil has caused an increase on corrosion and hydrogen damages related to the simultaneous presence of sulfides and cyanides on process streams, mainly in Fluid Catalytic Cracking Units (FCCUs). Considering that materials replacement is economically impracticable, improvement of corrosion monitoring methods becomes indispensable. Techniques that indicate the occurrence of corrosive process in real time would allow its fast inhibition. Therefore, an alternative corrosion monitoring methodology has been proposed: the on-line evaluation of the iron sulfide film integrity by an electrochemical technique called voltammetry. This methodology has been investigated in an electrochemical flow cell, by using a 0.05 M sodium sulfide solution. Tests were accomplished with and without addition of cyanide, in order to simulate the conditions of stabilization and destruction of the iron sulfide film. Voltammetry technique performance has been evaluated comparatively to other available methods for monitoring, such as electrochemical impedance. These results will provide information for development of the new methodology, aiming the enhancement of operational reliability and availability of industrial plants.

Keywords: FCC, heavy oils, corrosion monitoring, H₂S, iron sulfide

1. Introdução

Uma das prioridades da Petrobras atualmente tem sido adequar seu parque de refino para processar e aproveitar a produção de petróleo nacional, composta em sua maioria por óleos intermediários e pesados (cerca de 86 % das reservas provadas da empresa ao fim de 2002). Isto acarretará um importante benefício econômico para o país, já que reduzirá a atual necessidade de importação de petróleos mais nobres (Dornellas, 2003).

Entretanto, muitos desafios ainda devem ser superados como, por exemplo, o agravamento significativo dos problemas de corrosão advindos do processamento dos petróleos nacionais, os quais são essencialmente mais agressivos do que os óleos para os quais as refinarias foram originalmente projetadas (Garcia et al., 2001). Assim sendo, torna-se fundamental o desenvolvimento de métodos mais eficientes de monitoramento da corrosão, que indiquem a ocorrência de processos corrosivos em tempo real e permitam sua inibição imediata. Neste sentido, o presente trabalho propõe uma nova metodologia de monitoramento on-line e em tempo real da corrosão predominante em uma das unidades mais importantes das refinarias: a unidade de craqueamento catalítico fluido (FCCU).

2. Estado da Arte

A seção de recuperação de gases das Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido apresenta elevada incidência de casos associados à corrosão sob tensão e danos por hidrogênio, sobretudo nos vasos que operam a altas pressões (Ehmke, 1981; Strong et al., 1991; Miller et al., 1994).

As principais espécies envolvidas no mecanismo corrosivo nestas áreas são sulfetos e cianetos presentes na corrente de processo, que é comumente denominada “água ácida”.

O processo de corrosão do aço carbono dos equipamentos inicia-se com o ataque do íon bissulfeto (HS^-), que é a espécie de sulfeto mais estável na faixa de pH encontrada nestas unidades. Isto conduz à formação de hidrogênio atômico (H^0) e de uma camada de sulfeto de ferro não-estequiométrica (Fe_xS_y), conforme indicado nas reações de (1) a (3) (Ehmke, 1981; Strong et al., 1991; Wilhelm e Abayarathna, 1994).

O hidrogênio atômico gerado pode permear a parede dos vasos e causar graves danos à estrutura metálica, como empolamentos e diversos tipos de trincamentos (Skei et al., 1953; Gutzeit, 1968; Yamakawa e Nishimura, 1999). Já o filme de sulfeto depositado sobre a superfície do metal atua como uma barreira entre o metal e a solução, mantendo o processo corrosivo sob controle.

Contudo, quando uma certa quantidade de cianeto está presente em solução, este íon provoca a desestabilização do filme de sulfeto (reação (4)), favorecendo novamente a ocorrência de corrosão e geração de hidrogênio (Skei et al., 1953; Gutzeit, 1968; Ehmke, 1981; Strong et al., 1991; Miller et al., 1994; Wilhelm e Abayarathna, 1994; Yamakawa e Nishimura, 1999).



Corrosão do aço carbono:	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (anódica)	(1)
Geração de hidrogênio atômico:	$\text{HS}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^0 + \text{S}^{2-}$ (catódica)	(2)
Formação de um filme de sulfeto de ferro:	$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{Fe}_x\text{S}_y + \text{H}^+$	(3)
Destruição do filme pelo cianeto:	$\text{FeS} + 6 \text{CN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}^{2-}$	(4)

Petróleos mais pesados, como os do campo de Marlim (na bacia de Campos), normalmente contêm teores mais elevados de nitrogênio e, quando submetidos ao processo de craqueamento, geram maiores concentrações de CN^- e ocasionam um aumento significativo da incidência de corrosão em FCCU's (Baptista e Correa, 1999; Garcia et al., 2001).

Diversas técnicas têm sido estudadas atualmente para o monitoramento deste tipo de processo corrosivo, como por exemplo: a espectroscopia de impedância eletroquímica, o ruído eletroquímico e a medida da permeação de hidrogênio (sensores de hidrogênio), sendo esta última a mais utilizada até o momento (Garcia et al., 2001).

Em trabalhos anteriores (Silva, 2002; Ponte et al., 2002), foi proposta uma nova metodologia para monitoramento “on-line” da corrosão, que estaria baseada na avaliação da integridade do filme protetor de sulfeto utilizando a técnica eletroquímica de voltametria.

Uma das principais vantagens da aplicação deste método seria a possibilidade de acionar medidas de controle em tempo real, antes mesmo que houvesse geração e permeação significativas de hidrogênio no aço. O objetivo seria agir preventivamente, monitorando a causa do problema (isto é, a destruição do filme de sulfeto pelo cianeto) e não a consequência (permeação de hidrogênio), como fazem os sensores de hidrogênio. Isto poderia acarretar um aumento considerável de vida útil dos equipamentos monitorados.

Experimentos conduzidos em laboratório já indicaram a viabilidade de utilização da metodologia proposta. A adição de cianeto a uma solução de sulfeto provocou significativas alterações na curva de voltametria do aço carbono, provavelmente associadas ao processo de destruição do filme superficial de sulfeto de ferro (Silva, 2002; Ponte et al., 2002).

Para dar continuidade a este projeto de pesquisa, pretende-se avaliar a performance da técnica proposta frente aos métodos atualmente estudados. Neste artigo são mostrados os resultados de testes comparativos iniciais realizados com a técnica de voltametria e com a espectroscopia de impedância eletroquímica.

3. Materiais e Métodos

Soluções: Como eletrólito de trabalho foi utilizada uma solução aquosa de sulfeto de sódio 0,05 M, preparada a partir de reagente $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de pureza analítica e água destilada. Antes de cada experimento, o pH da solução foi ajustado para 9 por meio da adição de ácido sulfúrico (96%) e a solução foi desaerada com nitrogênio por cerca de uma hora para minimizar o consumo do íon cianeto devido a reações paralelas com o oxigênio. Durante os experimentos, era mantido um colchão de N_2 sobre a solução para evitar o ingresso de ar. O íon cianeto foi injetado a partir de uma solução aquosa de 125 g/l de KCN.

Eletrodos: Um eletrodo contendo um disco de platina na extremidade foi utilizado como eletrodo auxiliar, enquanto que o eletrodo de referência era de calomelano saturado (ECS), inserido em uma extensão com ponte salina. O eletrodo de trabalho consistia em um disco de aço carbono (AISI 1020), que era inserido em uma base de Teflon de tal modo que a área exposta à solução era de $0,95 \text{ cm}^2$. Imediatamente antes das corridas experimentais, a superfície do aço carbono era polida com lixa de SiC até granulometria 600, sendo posteriormente lavada com água e finalmente eram secas com papel macio.

Equipamentos: Para a realização dos testes foi utilizada uma célula eletroquímica de fluxo (marca: Radiometer Analytical – modelo: C145/170), que permite a renovação constante da solução de trabalho durante o experimento. Até o presente momento, no entanto, só foram conduzidos ensaios em condições estáticas (sem fluxo). Na Figura 1 apresenta-se um desenho esquemático da célula, demonstrando a disposição dos eletrodos.

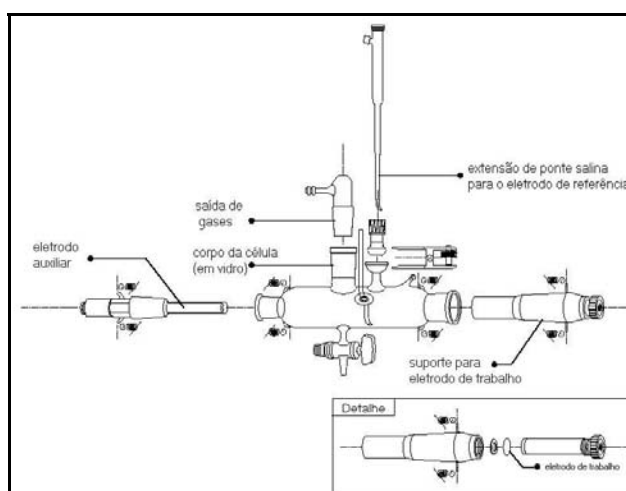


Figura 1. Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada

(Fonte: Catálogo - Radiometer Analytical)

Além da célula eletroquímica, foram utilizados ainda: um potenciostato/galvanostato da marca Radiometer Analytical – modelo: PGZ 301 / VoltaLab 40 - com o respectivo software (VoltaMaster 5) e um sistema de exaustão e lavagem de gases ácidos.

Medidas eletroquímicas: A primeira etapa dos testes consistiu na formação e estabilização do filme sobre a superfície do eletrodo por meio de voltametria cíclica. Quando a curva atingiu um estado pseudo-estacionário, realizou-se então uma medida de impedância eletroquímica, correspondente à condição passivada do sistema. Logo após, programou-se uma nova medida de voltametria cíclica, durante a qual procedeu-se a adição de íons cianeto à solução, com o objetivo de induzir a destruição do filme de sulfeto. A resposta à presença do cianeto foi registrada na curva voltamétrica e em um espectro de impedância eletroquímica adquirido logo após o término da voltametria cíclica. Os parâmetros eletroquímicos utilizados para ambas as técnicas estão citados a seguir:

- Técnica de Voltametria:* As voltametrias cíclicas foram realizadas a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1}$, na faixa de potencial de -1400 mV a -500 mV (*versus* ECS).
- Impedância Eletroquímica:* Os espectros de impedância foram adquiridos aplicando-se um sinal senoidal com amplitude de 10 mV em torno do potencial de circuito aberto, em uma faixa de frequência de 10 kHz até $2,5 \text{ mHz}$.

4. Resultados e Discussão

4.1. Sistema sem cianeto

A curva de voltametria cíclica obtida para o aço carbono em solução de Na_2S 0,05 M isenta de cianeto está apresentada na Figura 2 (A).

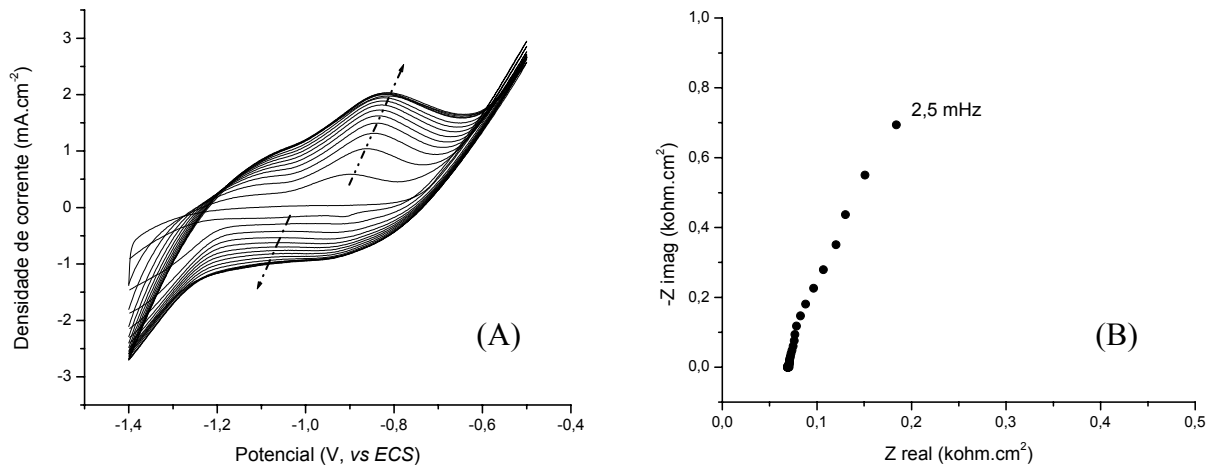


Figura 2. Comportamento do sistema sem adição de cianeto: (A) Voltametria cíclica do aço carbono em solução Na_2S 0,05 M, na faixa de -1400 mV até -500 mV (versus ECS), velocidade de varredura = 10 mV.s^{-1} , 54 ciclos (alguns ciclos foram omitidos para maior clareza); (B) Diagrama de Nyquist, amplitude = 10 mV em torno do potencial de circuito aberto, faixa de frequência = 10 kHz a $2,5$ mHz.

No decorrer dos sucessivos ciclos, percebe-se uma tendência de estabilização da curva, a qual atingiu um estado pseudo-estacionário após cerca de 50 ciclos. Neste momento, considerou-se que o filme formado sobre a superfície do eletrodo estaria estabilizado. Tal película seria provavelmente composta de uma mistura de sulfeto e óxidos de ferro, formados, respectivamente, a partir dos íons HS^- e OH^- presentes em solução.

Logo após o processo de estabilização do filme por voltametria cíclica, foi realizada uma medida de impedância eletroquímica, cujo diagrama de Nyquist correspondente está mostrado na Figura 3 (B).

Como esperado, o espectro apresentou um arco aberto, que é o comportamento característico de eletrodos passivados (Garcia et al., 2001). Assim, pode-se afirmar que nesta condição a superfície do aço estava coberta por um filme estável, o qual estaria protegendo o metal do contato com a solução corrosiva.

4.2. Sistema com cianeto

Após a aquisição do espectro de impedância referente ao eletrodo passivado, foi feita uma nova voltametria cíclica, agora para avaliar o efeito do íon cianeto. Para tanto, foi feita a adição de um total de cerca de 1600 ppm de CN^- à solução de sulfeto durante a voltametria e foi observada a resposta da técnica. A curva resultante pode ser vista na Figura 3 (A).

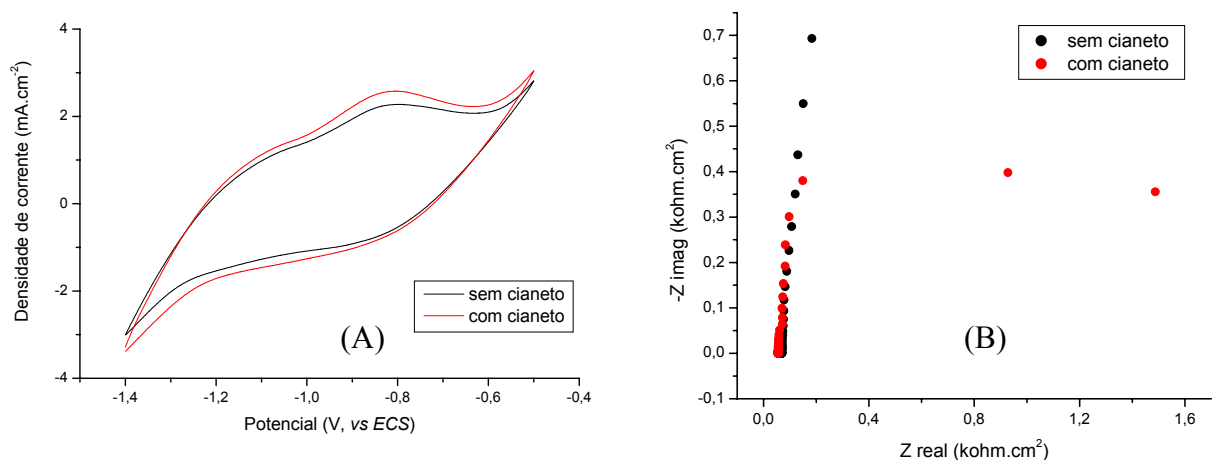


Figura 3. Comportamento do sistema com a adição de cianeto: (A) Voltametria cíclica do aço carbono em solução Na_2S 0,05 M (antes e depois da adição de cianeto – 4º ciclo após a injeção), na faixa de -1400 mV até -500 mV (versus ECS), velocidade de varredura = 10 mV.s^{-1} ; (B) Diagrama de Nyquist, amplitude = 10 mV em torno do potencial de circuito aberto, faixa de frequência = 10 kHz a $2,5$ mHz.

Observa-se que a injeção do íon provocou um aumento do pico relativo à formação do filme, por consequência da desestabilização do sulfeto de ferro induzida pelo CN^- , sendo necessário reformar o filme no ciclo seguinte. Este comportamento frente ao ataque do filme é o que torna viável a aplicação da técnica de voltametria para monitoramento da corrosão em UFCC's.

Entretanto, esperava-se um efeito mais pronunciado, similar ao que foi detectado em trabalhos anteriores (Silva, 2002; Ponte et al., 2002). Problemas relacionados à desaeração do sistema antes e durante os testes, por exemplo, podem ter levado ao consumo excessivo do cianeto injetado por meio de reações indesejáveis com o oxigênio residual no sistema.

A seguir foi registrada também a resposta da técnica de impedância. A Figura 4 (B) mostra o diagrama de Nyquist obtido em presença de cianeto, juntamente com o espectro relativo à condição sem cianeto para efeito de comparação.

Com base nos resultados de Garcia et al. (2001), esperava-se que o espectro obtido apresentasse um arco fechado, característico de sistema sob corrosão ativa. Nesta situação, o filme de sulfeto teria sido destruído por ação do cianeto, deixando o aço exposto ao meio agressivo e, portanto, susceptível à corrosão e à geração de hidrogênio. Embora não tenha sido verificado nitidamente um arco fechado, pode-se observar uma tendência da curva a este comportamento, atestando a transição de uma condição passiva (com filme superficial de sulfeto) para a condição de corrosão ativa associada à presença do cianeto na solução (sem filme de sulfeto).

5. Conclusões

Com base nos testes conduzidos até o momento, algumas conclusões preliminares podem ser citadas:

- A voltametria cíclica mostrou-se um procedimento adequado para formação e estabilização do filme sobre a superfície do aço.
- O diagrama de impedância de Nyquist para a condição de filme formado (sem cianeto em solução) está de acordo com o comportamento esperado para sistemas passivados, já que o espectro observado apresenta um arco aberto.
- A adição de cerca de 1600 ppm de cianeto ao sistema provocou, conforme esperado, um aumento do pico de formação do filme na técnica de voltametria cíclica (método de monitoramento proposto), por consequência do ataque deste íon ao filme de sulfeto de ferro. Para o caso da técnica de impedância eletroquímica, o espectro obtido em presença de CN^- apresentou uma tendência a um arco mais fechado do que o observado em solução isenta de cianeto, o que indica a transição da situação de passivação para a situação de corrosão ativa. Em se tratando de resultados ainda preliminares, será necessária a realização de ensaios adicionais para confirmação dos comportamentos observados. Esta etapa de comparação com os métodos atualmente disponíveis será fundamental para a avaliação das potencialidades e limitações da técnica proposta para fins de monitoramento on-line da corrosão em FCCU's, visando à detecção e inibição dos processos corrosivos em tempo real.

6. Agradecimentos

Este trabalho conta com o apoio da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, com recursos financeiros disponibilizados através do PRH-24 (Programa Interdisciplinar em Engenharia do Petróleo e Gás Natural). Os autores agradecem ainda à Universidade Federal do Paraná (UFPR).

7. Referências

- BAPTISTA, W.; CORREA, L. A., Wet H_2S and CN^- corrosion control through on-site polysulfide generation, *Anais da NACE-BRAZIL CORROSION'99*, São Paulo, 257-269, (22-24 de setembro), 1999.
- EHMKE, E. F. Polysulfide stops FCCU corrosion. *Hydrocarbon Process.*, p. 149-155, jul., 1981.
- GARCIA, L. A. C. J.; JOIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R. Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results. *Electrochim. Acta*, v. 46, p. 3879-3886, 2001.
- GUTZEIT, J., Corrosion of steel by sulfides and cyanides in refinery condensate water, *Mater. Prot.*, 17-23 (dez), 1968.
- MILLER, R. F. et al. Recent advances in the prediction, analysis and treatment of cyanides in fluid catalytic cracking units, *NACE CORROSION/94*, paper 525, 525/1-525/15, 1994.
- PONTE, H. A.; SILVA, P. R.; FÓFANO, S., Estudo de Aplicação de Técnica Eletroquímica para Monitoramento da Corrosão em Unidades de FCC, *Anais da 6ª COTEQ*, Salvador, 2002.
- DORNELLAS, L. O., Cem por cento Marlim. *Revista PETROBRAS*, ano 9, n. 95, p. 7, 2003.
- SILVA, P. R. *Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido*, Tese de Mestrado (UFPR), Curitiba, 2002.
- SKEI, T.; WACHTER, A.; BONNER, W. A.; BURNHAM, H. D., Hydrogen Blistering of Steel in Hydrogen Sulfide Solutions. *Corrosion*, v. 9, p. 163-172, 1953.

- STRONG, R. C.; MAJESTIC, V. K. e WILHELM, S. M. Basic steps lead to successful FCC corrosion control. *Oil & Gas Journal*, v. 89, n. 39, p. 81-84, 1991.
- WILHELM, S. M.; ABAYARATHNA, D., Inhibition of Hydrogen Absorption by steels in wet hydrogen sulfide refinery environments, *Corrosion*, v. 50, n. 2, p. 152-159, 1994.
- YAMAKAWA, K.; NISHIMURA, R., Hydrogen Permeation of Carbon Steel in Weak Alkaline Solution Containing Hydrogen Sulfide and Cyanide Ion. *Corrosion*, v. 55, n. 1, p. 24-29, 1999.