

**ESTUDO DE APLICAÇÃO DE TÉCNICA ELETROQUÍMICA PARA
MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM UNIDADES DE FCC**

Haroldo de Araújo Ponte
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ (UFPR)

Patrícia Raquel Silva
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ (UFPR)

Sócrates Fófano
PETROBRAS/SIX

**6º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Materiais
22º CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão
Salvador – Bahia
19 a 21 de agosto de 2002**

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

SINOPSE

Alguns vasos das Unidades de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) são susceptíveis a problemas de corrosão sob tensão e danos por hidrogênio. Esta situação ocorre devido à presença de H_2O , H_2S , NH_3 , e CN^- nas soluções de processo. A corrosão do aço pelo sulfeto conduz à formação de hidrogênio atômico e de uma camada de sulfeto de ferro que age como barreira entre metal - solução, retardando a corrosão. Quando o cianeto está presente na corrente, este destrói o filme de sulfeto e expõe novamente a superfície metálica ao meio agressivo.

Propõe-se um novo método de monitoramento “on-line” da corrosão, baseado na avaliação da integridade da película de sulfeto utilizando o princípio da técnica de Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV). Uma vez desenvolvido, este método possibilitará a inibição em tempo real do processo de degradação do sulfeto de ferro pelo cianeto. Em comparação com os sensores de hidrogênio, tal técnica apresentaria a vantagem de atuar antes da ocorrência de permeação significativa de hidrogênio, aumentando a vida útil dos equipamentos.

São apresentados resultados de ensaios de laboratório que indicam a viabilidade da técnica para detectar o ataque do cianeto ao filme de sulfeto de ferro. Como eletrólito, foram usadas soluções desaeradas de Na_2S 0,05 M, a pressão e temperatura atmosféricas e pH 9, que sofriram adição posterior de cianeto de sódio. Também são mostrados resultados preliminares obtidos na fase de testes de escala piloto, em um vaso instalado especialmente para esta finalidade na unidade industrial da PETROBRAS/SIX (São Mateus do Sul – PR).

Palavras-chave: Monitoramento da corrosão, Sulfeto de ferro, Corrosão por sulfetos, H_2S , Cianeto.

1. INTRODUÇÃO

Severos processos de corrosão e danos relacionados ao hidrogênio ocorrem na seção de separação de gases das Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC). Basicamente tais fenômenos derivam da presença de H₂O (proveniente da condensação do vapor injetado no reator de craqueamento ou da separação da água de lavagem introduzida na planta), H₂S, NH₃ e CN⁻ (gerados a partir do teor de enxofre e de compostos nitrogenados existentes na carga processada) ^(1, 2).

A espécie efetivamente corrosiva é o íon bissulfeto (HS⁻). Sua concentração depende do pH do meio, que por sua vez é regulado pelas quantidades relativas de H₂S e NH₃. Em ambientes alcalinos de refinaria, o bissulfeto predomina em relação às outras formas (H₂S e S²⁻), sendo gerado pela dissociação do ácido sulfídrico e do bissulfeto de amônio (NH₄HS) ^(1, 5).

O processo corrosivo então se processa conforme as reações de [1] a [3] ^(1, 2) :



O hidrogênio atômico produzido na reação [2] pode: (a) combinar-se com outro para formar hidrogênio molecular na superfície interna do aço; (b) penetrar no aço e atravessá-lo completamente, formando o hidrogênio molecular na parede externa do vaso, ou, o que é pior, (c) percorrer a estrutura do aço até alojar-se em algum defeito da rede. E, neste caso, o hidrogênio retido pode provocar sérios danos como fragilização, trincas ou até mesmo empolamentos ^(1, 2). A permeação de hidrogênio no metal é facilitada pela presença das espécies de enxofre, que dificultam a reação de evolução de hidrogênio molecular ⁽¹⁾.

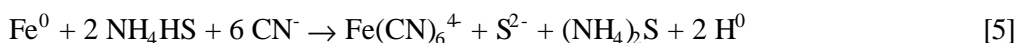
Também como produto da corrosão, deposita-se um filme de sulfeto de ferro (reação [3]), o qual, apesar de facilitar a permeação de hidrogênio conforme foi citado anteriormente, pode atuar como barreira física entre o aço e o meio, atenuando a corrosão e conseqüente geração de hidrogênio ^(1, 2). Estes filmes variam muito em termos de composição, estequiometria e, portanto, poder de proteção, de acordo com as condições do meio em que são formados (pH, concentração de sulfetos, existência de cloretos, tempo de formação, fase – líquida ou gasosa - em que foram formados, etc.), podendo haver interconversão entre os diferentes tipos de estruturas ⁽³⁾.

Entretanto, a presença de certa quantidade de íons cianeto em solução impede a formação da camada protetora de sulfeto e provoca desestabilização do filme já existente sobre a superfície do aço. A reação [4] mostra a reação de destruição do filme de sulfeto ^(1, 2, 4, 5):



Além de expor novamente a superfície do aço ao ambiente corrosivo, o íon cianeto também dificulta a reação de recombinação de H⁰ para H₂ (aumentando assim a

tendência de absorção do hidrogênio no metal), além de poder, em ação conjunta com o bissulfeto de amônio, gerar quantidades adicionais de H^0 pelo ataque ao aço descrito na reação [5] ⁽¹⁾:



Atualmente as técnicas que têm sido mais estudadas para monitoramento da corrosão e danos por hidrogênio nas unidades de recuperação de vapor de FCC são os sensores de hidrogênio, a espectroscopia de impedância eletroquímica e o ruído eletroquímico ^(6,7). Algumas das medidas empregadas para controle deste tipo de corrosão são: uso de água de lavagem, injeção de inibidores filmicos e adição de polissulfetos. Nesta última forma de controle, os íons polissulfetos (S_x^{2-}) podem ser adicionados diretamente (como sal polissulfeto de amônio) ou indiretamente, por meio da adição de ar ou de peróxido de hidrogênio ao sistema. Os polissulfetos são seqüestrantes do cianeto em solução, pois reagem com este íon, dando origem a espécies não corrosivas ⁽¹⁾.

Considerando que a permeação de hidrogênio e a resistência à corrosão dependem da porosidade do filme de sulfeto de ferro ^(8,9) e que o ataque do íon cianeto aumenta as descontinuidades deste filme, propõe-se desenvolver um método de monitoramento *on-line* da corrosão baseado na técnica de medida de porosidade de Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV) ⁽¹⁰⁾. A técnica fundamenta-se no fato de que, quanto maior for a porosidade de um revestimento, tanto maior será a carga de passivação do substrato exposto quando se fizer uma polarização anódica do sistema ⁽¹⁰⁾. Uma das vantagens da aplicação de um método de monitoramento da corrosão baseado na análise da integridade do filme de sulfeto seria a possibilidade de acionar medidas de controle em tempo real, antes mesmo que ocorra permeação de quantidade considerável de hidrogênio pela estrutura dos aços. Em relação aos sensores de hidrogênio, que fornecem resposta somente após já ter havido difusão considerável de hidrogênio, pode-se dizer que a adoção do novo método acarretaria um aumento da vida útil dos equipamentos monitorados.

Com o objetivo de avaliar a viabilidade da aplicação da técnica para detecção do ataque do cianeto ao filme de sulfeto, inicialmente foram executados ensaios laboratoriais, em condições experimentais mais bem controladas e, numa segunda etapa, ainda não concluída, estão sendo conduzidos testes em um vaso piloto, simulando uma situação mais próxima daquela existente nos vasos da FCC.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Ensaio em Escala Laboratorial

Soluções. Como solução de trabalho foi utilizada uma solução aquosa de sulfeto de sódio (Na_2S) 0,05 M, preparada a partir de sulfeto de sódio nona-hidratado ($Na_2S \cdot 9 H_2O$) – reagente P.A. – e água destilada. Antes de cada teste, a solução da célula era renovada (cerca de 100 ml), desaerada durante uma hora e seu pH era corrigido para 9 por meio da adição de ácido sulfúrico. Durante o período do teste foi mantido um colchão de nitrogênio sobre o eletrólito para evitar o ingresso de oxigênio. Nos

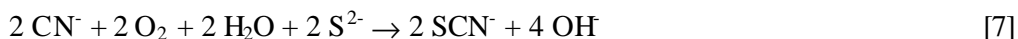
ensaios com adição de cianeto, este foi injetado a partir de solução aquosa de cianeto de potássio (KCN), também reagente P.A..

Equipamentos. Para a realização das medidas eletroquímicas foram usados um potenciostato VoltaLab 10 da Radiometer Analytical (modelo PGZ 100) controlado pelo software VoltaMaster4, e uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos com camisa para circulação de água (marca: EG&G Princeton Applied Research). A temperatura da célula foi mantida em 25°C com o auxílio de um termoregulador FRIGOMIX® B associado a um termostato THERMOMIX® BM, da B. Braun Biotech International. Um agitador magnético foi colocado no fundo da célula para promover a homogeneização constante do eletrólito.

Eletrodos. Como eletrodo auxiliar utilizou-se um fio de platina em espiral e o eletrodo de referência empregado foi o de prata – cloreto de prata (Ag/AgCl (sat. KCl)), cujo potencial é igual a +199 mV em relação ao eletrodo normal de hidrogênio. Este eletrodo possuía dupla junção para evitar sua degradação na solução de sulfeto, devido à possível formação de sulfeto de prata. O eletrodo de trabalho consistia de um cilindro de aço carbono AISI 1020 embutido em um tubo de vidro, sendo o espaço preenchido com resina epóxi. A área exposta à solução era de 0,255 cm² e o preparo da superfície antes de cada experimento era o seguinte: lixamento com lixa 600#, lavagem com água destilada e secagem com papel macio.

Medidas eletroquímicas. Foram realizadas curvas de voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹ ao longo de faixas distintas de potencial. Neste trabalho são mostrados os resultados de três corridas distintas: (1) partindo de -1400 até -400 mV; (2) de -1200 a -400 mV e (3) de -1200 a -500 mV. Esperou-se estabilizar a curva para só então injetar o cianeto na solução. Em todos os casos foi adicionada uma quantidade tal de cianeto para perfazer uma concentração final na solução de trabalho de 1000 ppm de CN⁻.

Foi utilizada uma concentração razoavelmente alta de cianeto porque muitas são as reações que o consomem: além da reação (4), o cianeto pode reagir com polissulfetos [6], pode volatilizar na forma de HCN se o pH baixar, pode ocorrer a polimerização a policianetos ou ainda reagir com algum oxigênio residual em solução por meio da expressão [7] ⁽⁵⁾:



2.2. Ensaios em Escala Piloto

Para realizar experimentos em condições de fluxo, composição, temperatura e pressão mais próximas das encontradas nos vasos de refinarias sujeitos aos problemas de corrosão por sulfetos foi montado, na Unidade de Dessulfuração da PETROBRAS/SIX, um reator piloto de aço inox com capacidade aproximada de 10 litros. Este vaso possui diversos pontos de espera para instalação de sistemas de injeção de produtos químicos (cianeto, CO₂, H₂S, por exemplo), instrumentação, sondas, medidores, etc., à medida que houver necessidade (vide Figura 5).

Solução. A solução de trabalho neste caso é o próprio fluido de processo.

Eletrodos. Para realizar as medidas eletroquímicas está sendo empregada uma sonda comercial de três eletrodos, a qual é inserida no ponto 4 do vaso piloto (Figura 5). Todos os eletrodos utilizados (de trabalho, referência e auxiliar) são cilindros de 0,635 cm de diâmetro e 4,4 cm de comprimento, confeccionados em aço carbono AISI 1020. Os corpos de prova são desengordurados por imersão em acetona e lixados até lixa 600#.

Medidas eletroquímicas. Para realização das medidas eletroquímicas e aquisição dos dados está-se adotando o mesmo sistema empregado na etapa laboratorial (Voltalab 10 e VoltaMaster 4). Até o momento foram feitos testes de adequação dos aparatos utilizados nas medidas e foram obtidas algumas curvas preliminares para verificar a faixa de potencial de trabalho. Os testes com adição de cianeto deverão ser iniciados em breve, logo que se tenha montado o sistema de injeção desta substância.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaio em Escala Laboratorial

Imediatamente após a imersão do eletrodo de trabalho em solução, notou-se a formação de uma película de coloração preta sobre a sua superfície.

Na Figura 1 pode ser vista a curva resultante da varredura cíclica entre o potencial de -1400 mV e -400 mV, ao longo de um total de 60 ciclos.

Durante a varredura positiva de potencial (ou seja, em direção a potenciais mais positivos), foi possível distinguir algumas regiões: (I) um pico em torno de -800 mV verificado no primeiro ciclo mas que desaparece nos demais ciclos (difícilmente visualizado na Figura 1); (II) uma região entre -1100 e -1000 mV onde a corrente varia pouco e cujo valor aumenta gradativamente com os ciclos, (III) um pico de densidade de corrente, após o qual ocorre queda da corrente com o aumento do potencial, o que evidencia um aumento na resistência à passagem de corrente, provavelmente associado à formação de um filme de sulfeto de ferro ou de uma mistura deste com algum tipo de óxido ou hidróxido de ferro. Este pico é observado a partir do segundo ciclo em torno de -840 mV e vai sendo deslocado para valores de potencial mais positivos, além de ter seu valor de máxima densidade de corrente aumentado. Plotando-se os valores de densidade de corrente e potencial de pico de cada ciclo, obteve-se o gráfico da Figura 2 e observando atentamente a curva podem ser identificadas mudanças de inclinação e, portanto, mudanças na estrutura dos filmes durante a voltametria. Pelo que se pode verificar a inclinação parece aumentar, ou seja, a resistividade do filme estaria diminuindo devido a alguma transformação. Voltando ao voltamograma da Figura 1, após o pico (III), verifica-se um aumento gradativo da densidade de corrente e, principalmente nos primeiros ciclos, é possível notar um ombro (IV) em aproximadamente -470 mV. A partir daí, novamente observa-se uma região de aumento contínuo de corrente associado provavelmente a uma ruptura da película ou precipitação para a solução.

Para obtenção da Figura 1 esperou-se a estabilização da curva (que neste caso ocorreu após 56 ciclos) para só então proceder a injeção de cianeto na solução. E logo nos ciclos seguintes já puderam ser observadas alterações significativas no voltamograma, tanto no ramo catódico quanto anódico. O aumento da densidade de corrente e da carga de dissolução-passivação (pico (III)) leva a crer que realmente está havendo a degradação do filme na superfície do aço por ação do cianeto, pois, conforme o princípio da técnica DAV, quanto maior for a porosidade do revestimento, maior será a carga de dissolução-passivação registrada durante polarização anódica.

Também foram notadas alterações similares no comportamento da curva quando se repetiu o mesmo procedimento para uma faixa menor de potencial, de -1200 a -400 mV (Figura 3). Neste caso, a adição de cianeto ocorreu no 49º ciclo, quando se observou estabilização da curva.

O pico de passivação foi identificado inicialmente em torno de -900 mV, tendendo a potenciais mais positivos após sucessivos ciclos, e apresentou um ombro acoplado a ele. Após o pico, nota-se uma espécie de *patamar* de densidade de corrente até cerca de -0,6 V, quando ocorre um aumento abrupto de corrente. Também nesta figura é possível observar um leve ombro em potencial próximo de -470 mV. Em comparação com a Figura 1, percebe-se que os valores de densidade de corrente envolvidos na passivação na Figura 3 são menores do que os do caso anterior.

Entretanto, quando se realizou a voltametria entre -1200 mV e -500 mV (Figura 4), mesmo após alguns ciclos, não se percebeu pico de passivação bem definido como os anteriormente detectados. Isto indica que a reação identificada em torno de -470 mV deve ser responsável por alguma alteração no filme de sulfeto de ferro, para que o mesmo tenha que ser reconstruído no próximo ciclo. Como neste teste não se atingiu tal potencial, o filme de sulfeto que já se forma espontaneamente na solução permanece estável e não precisa ser reformado. No momento em que se adiciona o cianeto, está-se provocando a desestabilização do filme e, por isso, o pico de passivação torna a aparecer.

3.2. Ensaio em Escala Piloto

Na Figura 6 apresenta-se uma voltametria preliminar obtida no vaso piloto preenchido com fluido de processo, em condições estáticas (sem fluxo). A curva foi obtida com uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, desde -650 mV até +400 mV. É importante ressaltar que estes valores de potencial são relativos, entre o eletrodo de trabalho e o de referência, que neste caso são feitos do mesmo material.

Apesar das grandes diferenças existentes entre as condições simuladas de laboratório e as complexas condições da corrente de processo na unidade piloto, pode-se dizer que o comportamento da curva adquirida no teste piloto assemelha-se àquele observado nas curvas dos testes laboratoriais, indicando a possibilidade de que a técnica de monitoramento também seja viável em escala piloto. Para confirmar isto, estão previstos experimentos para verificar o comportamento da curva após adição de cianeto à solução do reator.

4. CONCLUSÕES

A constatação mais importante do trabalho foi o fato de que a adição de 1000 ppm de cianeto ao sistema aço carbono – solução 0,05 M Na₂S provocou uma alteração significativa nos ramos catódico e anódico das curvas de voltametria cíclica em diversas faixas de potencial testadas (Figuras 1, 3 e 4). Conforme esperado, observou-se um aumento da carga de dissolução-passivação do aço, provavelmente em virtude do aumento de porosidade induzido pelo ataque do cianeto ao filme de sulfeto, mostrando que a técnica é sensível a este fenômeno. Tais resultados de laboratório sustentam a possibilidade de se utilizar esta técnica (ou uma variante desta) para auxiliar no monitoramento *on-line* dos processos de corrosão presentes em vasos da unidade de FCC. Obviamente, estas informações são ainda preliminares e inúmeros testes deverão ainda ser realizados para validar esta metodologia, definir condições ótimas de execução, avaliar sensibilidade, etc. A próxima etapa do trabalho será a verificação da viabilidade de aplicação da técnica também em escala piloto, condição um pouco mais próxima da situação real dos vasos das unidades de FCC. Voltametrias já realizadas no vaso piloto, porém ainda sem adição de cianeto, demonstram similaridade com as curvas obtidas em laboratório.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem: • à Agência Nacional do Petróleo (ANP) pela concessão de bolsa de mestrado vinculada ao Programa de Recursos Humanos para o Setor Petróleo e Gás (PRH-24 / ANP / MME / MCT); • ao CTPETRO, que tem subsidiado o projeto MONITOR (aprovado no edital 3 - Referência FINEP: 1122/00, nº 33), pelo qual foram adquiridos vários materiais utilizados neste trabalho; • e à PETROBRAS, especialmente à unidade de negócio SIX, pelo envolvimento, apoio técnico e participação com contrapartida no projeto CTPETRO já mencionado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Baptista, W. e Correa, L.A., “Wet H₂S and CN⁻ corrosion control through on-site polysulfide generation”, Anais da NACE-BRAZIL CORROSION’99, São Paulo, 257-269, (22-24 de setembro)1999.
- (2) 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.
- (3) Foroulis, Dr. Z. A., “Role of solution pH on wet H₂S cracking in hydrocarbon production”, Corrosion Prevention & Control, 84-89 (ago) 1993.
- (4) Gutzeit, J., “Corrosion of steel by sulfides and cyanides in refinery condensate water”, Materials Protection, 17-23 (dez) 1968.
- (5) Wilhelm S.M. e Abayarathna, D., “Inhibition of Hydrogen Absorption by steels in wet hydrogen sulfide refinery environments”, Corrosion, 50 152-159 1994.
- (6) Joia, C.J.B.M., *et al.*, “Desenvolvimento de célula para monitoração de dano pelo hidrogênio em meios aquosos contendo H₂S”, CONBRASCORR 2000.
- (7) Joia, C.J.B.M., Santos Filho, M. A., Moreira, R. M. Franco, C. V., “Estudo Comparativo entre técnicas de ruído eletroquímico, resistência de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica do aço carbono em meio de H₂S com adições periódicas de CN⁻”, CONBRASCORR 2000.

- (8) Sardisco, J.B.; Wright, W.B.; Greco, E.C., “Corrosion of Iron in an H_2S - CO_2 - H_2O System: Corrosion Film Properties on Pure Iron”, *Corrosion*, 19 354t-359t. 1963
- (9) Petelot, D., Galis, M. F., Sulmont, A., “Corrosive H_2S environments study by hydrogen permeation measurements – Correlation with H.I.C and S.S.C test results”, *NACE CORROSION/86*, paper 165, 165/1-165/10 1986.
- (10) Maul, A.M., “Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas”, *Dissertação de Mestrado*, Curitiba, 2001.

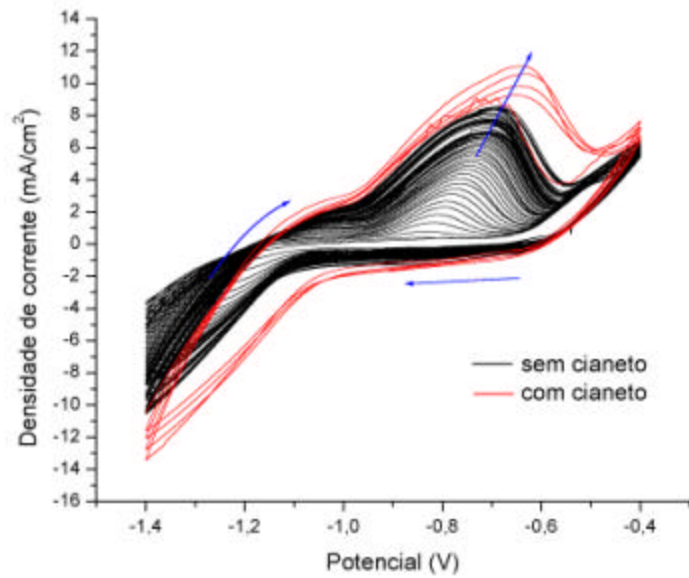


Figura 1 – Voltametria cíclica do aço em solução Na_2S 0,05 M de -1400 mV até -400 mV (*versus* Ag/AgCl), com posterior adição de 1000 ppm de CN^-

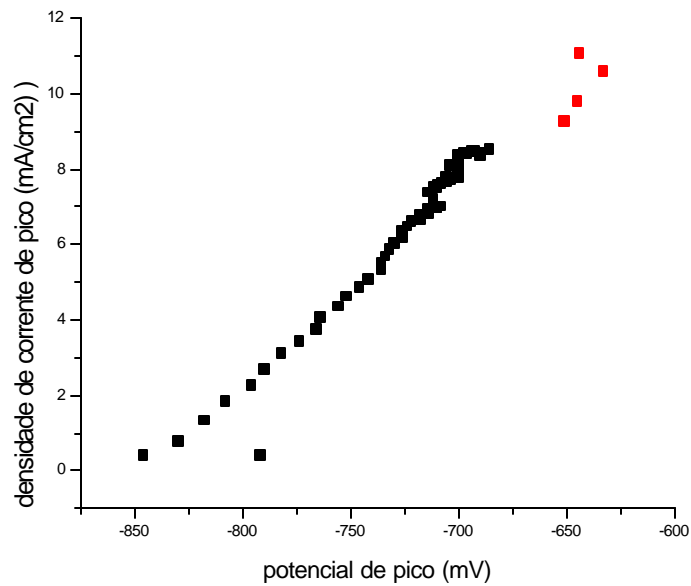


Figura 2 – Curva de densidade de corrente de pico *versus* potencial de pico, correspondente aos ciclos da voltametria da Figura 1 (Os pontos em vermelho representam os picos das curvas com adição de cianeto para efeito de comparação.)

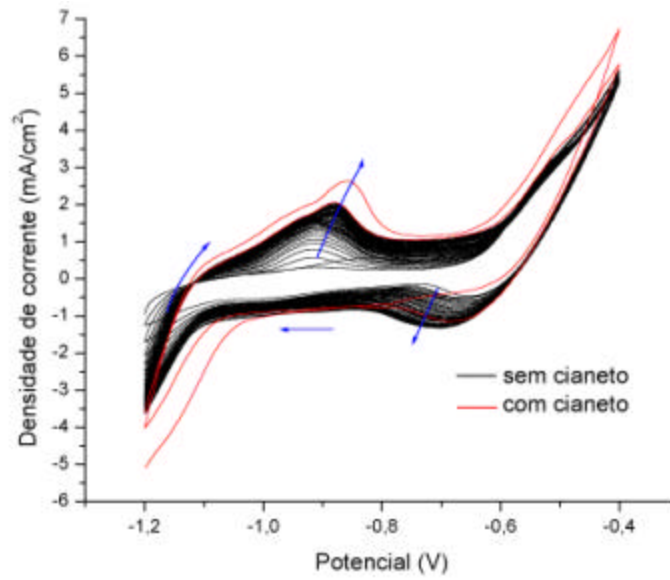


Figura 3 – Voltametria cíclica do sistema aço – Na₂S 0,05 M na faixa de -1200 mV a -400 mV (*versus* Ag/AgCl)

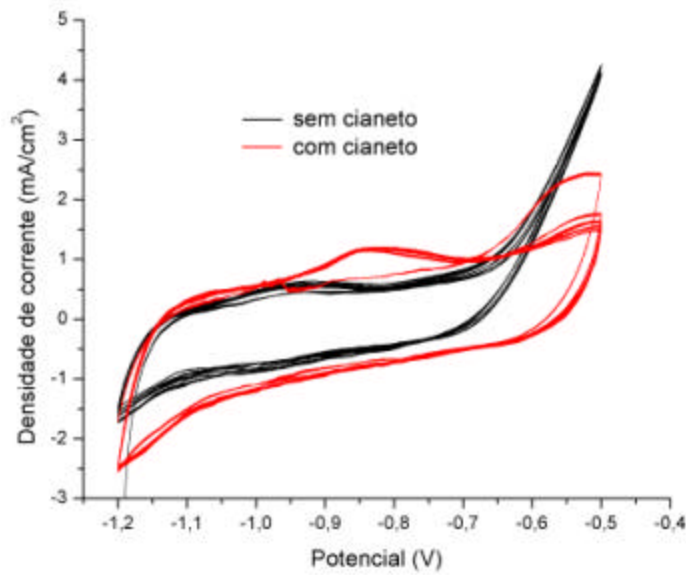


Figura 4 – Voltametria cíclica do sistema aço – Na₂S 0,05 M na faixa de -1200 mV a -500 mV (*versus* Ag/AgCl)

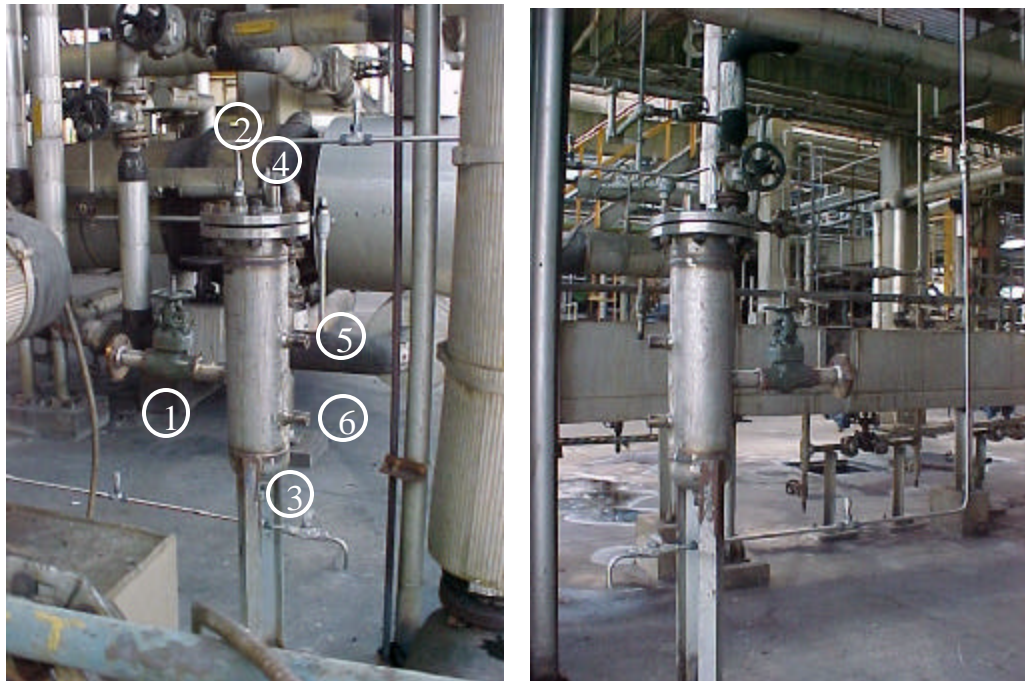


Figura 5 – Fotos do vaso para testes instalado na PETROBRAS/SIX. Descrição dos pontos: (1) aparato para inserção/remoção de cupons, (2) entrada de solução, (3) saída de solução, (4), (5) e (6) esperas para medidor de pH, termopar, sondas e injeção de produtos

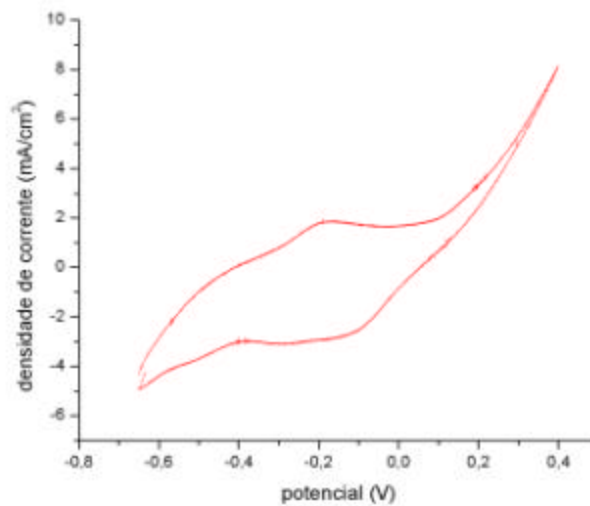


Figura 6 – Voltametria obtida na solução de processo do vaso-piloto (sem fluxo) utilizando três eletrodos de aço carbono, na faixa de potencial de -650 mV até $+400$ mV (em relação ao eletrodo de referência de aço carbono); velocidade de varredura = $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; sem adição de cianeto