

AVALIAÇÃO DE TÉCNICA ALTERNATIVA PARA MONITORAÇÃO DA CORROSÃO EM UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO

Patrícia Raquel Silva¹, Haroldo de Araújo Ponte²

Copyright 2003, 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, realizada no período de 09 a 12 de Setembro de 2003, em Florianópolis - SC. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pela Comissão Técnica do Evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelos patrocinadores do 7 COTEQ. *Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos.* O material, conforme apresentado, não necessariamente reflete as opiniões das Associações envolvidas, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.

Abstract

Considering the increasing occurrence of corrosion problems and hydrogen damages in the units of Fluid Catalytic Cracking, caused by the processing of more aggressive crudes, an alternative method for *on-line* corrosion monitoring was proposed. Using the electrochemical technique of voltammetry for evaluation of the protective sulfide film integrity, it would be possible to detect the occurrence of the sulfide film destruction by the cyanide ion, before significant occurrence of hydrogen generation and permeation. It would increase considerably the lifetime of the monitored equipments. Laboratorial tests and preliminary assays in pilot scale indicated the application feasibility of the technique. Nowadays, this research project is focused on evaluating and adapting the technique, in order to later develop the new method for *on-line* and at real corrosion monitoring. The present work describes the proposed methodology, including some characteristics and its actual development status.

Resumo

Considerando a ocorrência crescente de problemas de corrosão e danos por hidrogênio nas unidades de Craqueamento Catalítico Fluido, resultante do processamento de petróleos cada vez mais agressivos, foi proposta uma técnica alternativa para monitoração *on-line* e em tempo real da corrosão. Utilizando a técnica eletroquímica de voltametria para avaliação da integridade do filme protetor de sulfeto de ferro, seria possível detectar a ocorrência da destruição desta camada por ação do cianeto, antes da ocorrência significativa de geração e permeação de hidrogênio, o que aumentaria consideravelmente a vida útil dos equipamentos monitorados. Testes laboratoriais e ensaios preliminares em escala piloto indicaram a viabilidade de aplicação da técnica. A pesquisa concentra-se agora na etapa de avaliação e adequação da técnica, visando ao posterior desenvolvimento do novo método de monitoração *on-line* e em tempo real da corrosão.

¹ Mestre, Engenheira Química – Universidade Federal do Paraná

² Doutor, Engenheiro Mecânico – Universidade Federal do Paraná

O presente trabalho descreve a técnica proposta, destacando algumas características e relatando a situação atual de desenvolvimento da metodologia.

Palavras-chave: monitoramento da corrosão, voltametria, corrosão por H₂S, sulfeto de ferro, cianeto

1. Introdução

A crescente tendência de processamento de petróleo com maiores teores de nitrogênio tem provocado um aumento expressivo da corrosão e dos danos por hidrogênio nas Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC's) do Brasil. Assim sendo, torna-se extremamente importante desenvolver métodos cada vez mais rápidos e eficazes para monitorar este tipo de corrosão, causado principalmente pela presença de H₂S e CN⁻.

Com este objetivo, tem sido conduzido na Universidade Federal do Paraná (UFPR) um projeto de pesquisa destinado ao desenvolvimento de uma forma alternativa de monitoração *on-line* e em tempo real da corrosão.

2. Estado da arte

A seção de recuperação de gases das unidades de craqueamento catalítico fluido de petróleo é uma das áreas mais severamente atingidas por problemas de corrosão sob tensão e danos por hidrogênio.

Tais fenômenos ocorrem principalmente devido à presença de H₂S, NH₃, CN⁻ e H₂O nas correntes de processo. A corrosão do aço carbono pelo sulfeto conduz à formação de hidrogênio atômico (H⁰) e de uma camada de sulfeto de ferro (Fe_xS_y), conforme as reações de [1] a [3]:



Parte deste hidrogênio gerado pode permear a parede dos vasos e se alojar na estrutura cristalina do aço, provocando sérios danos como empolamentos e diversos tipos de trincamentos, após atingir uma concentração crítica. Por sua vez, o sulfeto de ferro, que se deposita na superfície metálica como produto da reação, atua como barreira entre o metal e a solução, retardando o processo corrosivo. O cianeto, quando está presente na corrente, destrói o filme de sulfeto (reação [4]) e expõe novamente a superfície metálica ao meio agressivo, favorecendo novamente a corrosão e conseqüente geração de hidrogênio ⁽¹⁻⁴⁾.



Atualmente algumas das técnicas que têm sido mais estudadas para monitoração 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. Dentre estes,

a medida de permeação de hidrogênio normalmente tem-se mostrado o método mais eficiente (5,6).

3. Técnica proposta para monitoração

Sabendo-se que a permeação de hidrogênio e a resistência à corrosão dependem do nível de porosidade do filme de sulfeto de ferro (7,8) e que o ataque do íon cianeto aumenta as descontinuidades deste filme, foi proposto desenvolver um método de monitoramento on-line da corrosão baseado na avaliação da integridade do filme de sulfeto. A técnica consistiria em se realizar voltametrias cíclicas do aço no meio agressivo e acompanhar as mudanças observadas na curva, identificando o momento em que ocorre a destruição do filme de sulfeto pelo íon cianeto (9,10).

Uma das vantagens de um método baseado no monitoramento do filme protetor seria a possibilidade de acionar medidas de controle em tempo real, antes mesmo que ocorresse 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.

Recentemente, testes em laboratório e ensaios preliminares em escala piloto atestaram a viabilidade desta metodologia para detecção do ataque do cianeto ao filme de sulfeto (9,10).

A Figura 1, referente a um teste laboratorial, apresenta uma voltametria cíclica do aço carbono em solução aquosa de sulfeto (0,05 M de Na_2S) em dois momentos diferentes: a) antes da adição de cianeto (período de estabilização da curva) e b) após adição de 1000 ppm do íon CN^- , a partir de uma solução de KCN.

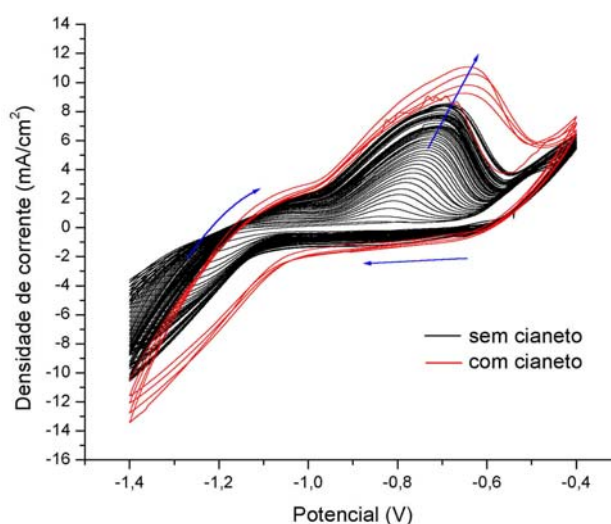


Figura 1 – Voltametria cíclica do aço em solução Na_2S 0,05 M de -1400 mV até -400 mV (versus Ag/AgCl), com posterior adição de 1000 ppm de CN^- , velocidade de varredura = 10 mV.s^{-1} , $T = 25^\circ\text{C}$, pressão atmosférica, $\text{pH} = 9$

Com base nesta curva concluiu-se que a técnica é sensível ao ataque do filme de sulfeto pelo cianeto, pois se observa que a adição deste íon provocou significativas alterações, tanto no ramo anódico quanto catódico. A Figura 2 mostra a variação dos valores de densidade de corrente de

pico (i_{pico}), potencial de pico (E_{pico}) e densidade de carga de meio pico ($Q_{1/2 \text{ pico}}$). Percebe-se que, antes da injeção de cianeto, os valores destes parâmetros tendiam a um patamar e, logo após a injeção do íon, sofrem uma abrupta mudança.

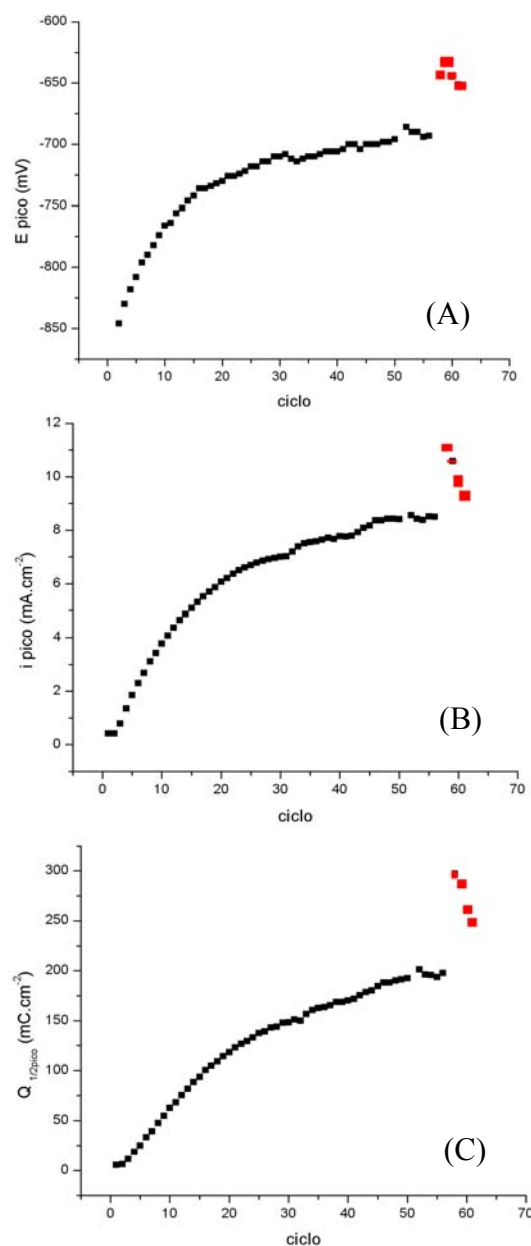


Figura 2 – Variação de potencial (A), densidade de corrente (B) e densidade de carga (C) de meio pico de dissolução-passivação, sem cianeto (em preto) e após a adição de cianeto (em vermelho)

Testes preliminares, ainda sem adição de cianeto, em um vaso piloto instalado em uma unidade da Petrobras demonstraram que o comportamento eletroquímico obtido em campo apresentou relativa similaridade em relação ao que havia sido constatado nos testes laboratoriais. A Figura 3 apresenta sobrepostos os primeiros cinco ciclos da curva mostrada na Figura 1 (teste de laboratório) e um ciclo adquirido na estação piloto. As curvas diferem apenas quanto às taxas de reação, sendo as formas das curvas muito semelhantes. Isto indica a possibilidade de que a técnica de monitoração também seja viável em escala piloto.

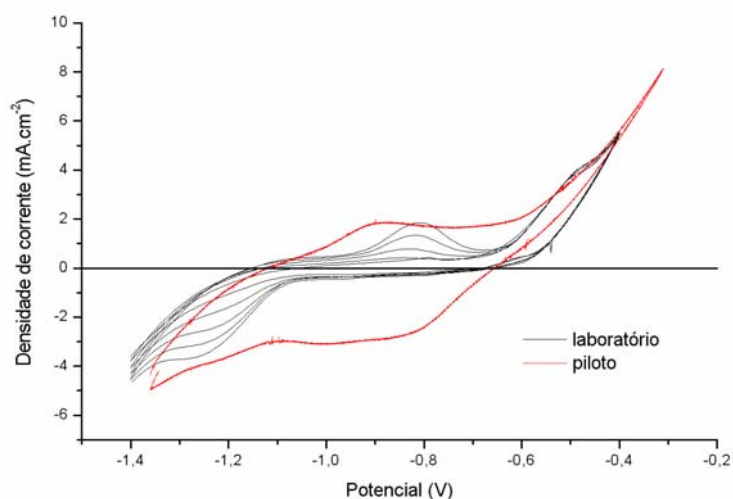


Figura 3 – Comparação entre uma curva obtida na estação piloto (1 ciclo) e a curva de laboratório que foi mostrada na Figura 1 (primeiros 5 ciclos)

Com base nos experimentos realizados até o momento, já foi possível identificar algumas possíveis características positivas da técnica, como por exemplo:

- Simplicidade operacional;
- Emprego de uma sonda já disponível comercialmente (sonda de RPL com três eletrodos, que foi utilizada nos testes piloto);
- Baixo tempo de resposta. Isto porque, durante os testes laboratoriais, as alterações nas curvas resultantes da adição de cianeto foram verificadas já no ciclo seguinte, ou seja, cerca de 3 minutos depois.

4. Atividades Futuras

Com o objetivo final de desenvolver e adequar a técnica proposta para monitoração, já estão previstas algumas atividades futuras, tais como:

- Estudo da técnica em condições de fluxo (utilizando uma célula eletroquímica de fluxo), permitindo a renovação do eletrólito e a injeção constante de cianeto para melhor avaliar seu efeito sobre o filme de sulfeto;
- Comparação da técnica proposta com outros métodos, como os sensores de hidrogênio, avaliando características como tempo de resposta e sensibilidade;
- Determinação de parâmetros ótimos para aplicação da técnica, tais como: velocidade de varredura e faixa de potencial;
- Definição da variável a ser monitorada (por exemplo, densidade de corrente, potencial, densidade de carga ou outra) e,
- Compreensão das reações que ocorrem durante a voltametria.

5. Conclusões

A técnica eletroquímica de voltametria mostrou-se sensível ao ataque do cianeto ao filme de sulfeto de ferro em ensaios conduzidos em laboratório. Este resultado atesta a possibilidade de

utilização desta técnica (ou uma variante desta) para auxiliar no monitoramento on-line dos processos de corrosão presentes em vasos da unidade de FCC. Espera-se que, uma vez desenvolvida, esta metodologia permita a neutralização imediata de condições que propiciem a geração e penetração de hidrogênio no aço. Desta forma, a vida útil dos equipamentos monitorados seria significativamente ampliada com aumento de confiabilidade e redução de custos e riscos.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem: • à Agência Nacional do Petróleo (ANP) pela concessão de bolsa de doutorado e recursos vinculados ao Programa de Recursos Humanos para o Setor Petróleo e Gás (PRH-24/UFPR); • à FINEP e ao FNDCT, pelo financiamento do projeto MONITOR (CTPETRO – edital 3, Referência FINEP: 1122/00, no 33); • à PETROBRAS, especialmente à Unidade de Negócio SIX; e • à Universidade Federal do Paraná (UFPR).

7. Referências

- (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) Gutzeit, J., “Corrosion of steel by sulfides and cyanides in refinery condensate water”, Materials Protection, 17-23 (dez) 1968.
- (4) Wilhelm S.M. e Abayarathna, D., “Inhibition of Hydrogen Absorption by steels in wet hydrogen sulfide refinery environments”, Corrosion, 50 152-159 1994.
- (5) Joia, C.J.B.M., *et al.*, “Desenvolvimento de célula para monitoração de dano pelo hidrogênio em meios aquosos contendo H₂S”, CONBRASCORR 2000.
- (6) 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.
- (7) Sardisco, J.B.; Wright, W.B.; Greco, E.C., “Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System: Corrosion Film Properties on Pure Iron”, Corrosion, 19 354t-359t. 1963
- (8) Petelot, D., Galis, M. F., Sulmont, A., “Corrosive H₂S 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.
- (9) Silva, P.R. “Estudo de Aplicação de Técnica Eletroquímica para Monitoramento da Corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido”, Dissertação – UFPR, Curitiba, 2001.
- (10) Ponte, H.A.; Silva, P.R.; Fófano, S., “Estudo de Aplicação de Técnica Eletroquímica para Monitoramento da Corrosão em Unidades de FCC”, Anais do 6º COTEQ, Salvador, 2002.