

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**

**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**

**Departamento de Engenharia Química**

**G**

**Q**

**I**



**Trabalho de Conclusão de Curso  
(TCC)**

**AVALIAÇÃO DE CORROSÃO EM SISTEMA DE TOPO DE TORRE  
FRACIONADORA EM UNIDADES DE COQUEAMENTO  
RETARDADO**

***Paulo Alexandre Lira Silva***

***Orientadores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eliane Bezerra de M. Medeiros  
Eng. Dr. João Rui Barbosa de Alencar***

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Silva, Paulo Alexandre Lira.

Avaliação de corrosão em sistema de topo de torre fracionadora em unidades de coqueamento retardado / Paulo Alexandre Lira Silva. - Recife, 2023.  
71 p. : il., tab.

Orientador(a): Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Cooorientador(a): João Rui Barbosa de Alencar

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Química Industrial - Bacharelado, 2023.

Inclui referências, apêndices.

1. Coque. 2. Sistema de topo. 3. Corrosão. 4. Torre fracionadora. I. Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes. (Orientação). II. Alencar, João Rui Barbosa de. (Coorientação). III. Título.

680 CDD (22.ed.)

PAULO ALEXANDRE LIRA SILVA

**AVALIAÇÃO DE CORROSÃO EM SISTEMA DE TOPO DE  
TORRE FRACIONADORA EM UNIDADES DE COQUEAMENTO  
RETARDADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

**Orientadores:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Eng. Dr. João Rui  
Barbosa de Alencar

Recife-PE  
2023

PAULO ALEXANDRE LIRA SILVA

## AVALIAÇÃO DE CORROSÃO EM SISTEMA DE TOPO DE TORRE FRACIONADORA EM UNIDADES DE COQUEAMENTO RETARDADO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado em 15 de maio de 2023.

### BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente  
 ELIANE BEZERRA DE MORAES MEDEIROS  
Data: 16/05/2023 23:20:34-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Documento assinado digitalmente  
 NELSON MEDEIROS DE LIMA FILHO  
Data: 16/05/2023 23:45:46-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Documento assinado digitalmente  
 RAFAEL ARAUJO MELO  
Data: 17/05/2023 08:48:18-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Dr. Rafael Araújo Melo

## AGRADECIMENTOS

Agradeço muitíssimo à minha família, que sempre me apoiou e acreditou no meu sucesso. Em especial, à minha mãe que sofreu e se alegrou junto comigo em todos os momentos, sempre na esperança de viver para desfrutar do prazer de ver seu filho vencendo na vida. Obrigado mãe por sempre estar do meu lado me confortando e me dando força em todos os momentos!

Agradeço ao meu tio Everaldo Amâncio da Silva, por todo apoio e por ter sido a primeira pessoa a me despertar para a necessidade de procurar um lugar digno na sociedade através dos estudos.

Agradeço ao meu colega de trabalho João Rui Barboza de Alencar por acompanhar de perto o meu desenvolvimento acadêmico e por me confiar a tarefa de deixar registrado o importante tema deste TCC para a prosperidade, tamanha a importância direta na nossa e na vida profissional de tantos outros petroleiros.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Engenharia Química que fizeram parte do feixe de luz que me guiou até este momento especial.

Agradeço carinhosamente à professora Eliane Bezerra de Moraes Medeiros pela paciência, carinho, dedicação e por fazer parte do nosso desafio, estreitando as relações entre os profissionais da indústria do petróleo e a comunidade acadêmica.

Por fim, agradeço aos amigos que muito me apoiaram e acreditaram em mim durante toda a minha trajetória.

## RESUMO

A indústria do petróleo enfrenta desafios que vão além da exploração, produção e refino do óleo cru. As exigências de mercado impulsionam novas descobertas não só de jazidas, como de tecnologias e processos mais rentáveis, como na RNEST, que promove o reaproveitamento do resíduo da destilação atmosférica (UDA), o resíduo atmosférico (RAT), na unidade de coqueamento retardado (UCR). Esta converte até 75% do RAT acrescido de outras correntes de resíduo da própria UCR, além de receber também resíduo interno e externo à refinaria. O coqueamento retardado implica ao RAT temperaturas elevadas, cerca de 500°C, a fim de promover o craqueamento térmico das moléculas complexas com alto número de carbono e elevado teor de contaminantes, ao mesmo tempo que injeta grande quantidade de vapor de água: necessário para o deslocamento do RAT no forno, preparação dos reatores para receber o efluente do reator e no final do ciclo a fim de retirar os voláteis ainda impregnados no coque formado. Alguns destes contaminantes são os sais de cloreto que são agentes precursores de problemas severos de corrosão e incrustação no refino mundial. O processo corrosivo na indústria do petróleo e seus derivados foi o objeto de estudo deste trabalho através de pesquisas bibliográficas, pois é de grande importância já que o não tratamento desse problema pode comprometer o processo produtivo, trazendo prejuízos financeiros e ambientais. Dessa forma, são apresentadas as tendências de monitoramento e amenização de danos causados pela corrosão, bem como as medidas que podem ser adotadas para evitar esse problema. Os cloretos, quando interagem de forma complexa com os derivados dos produtos à base de amônia, usados na UDA para controle da acidez na região de topo da torre atmosférica, formam o sal ácido altamente corrosivo, o cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) que pode promover uma taxa de corrosão de até  $2,54 \text{ mmy}^{-1}$ . Mesmo após tentativas de abatimento dos sais de cloreto e controle na dosagem dos neutralizantes a base de amônia, a precipitação do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  é esperada na região de topo da torre atmosférica da UDA e na fracionadora, sua análoga na UCR. Em ambas, algumas medidas de prevenção são consenso mundial como escolha de metal mais nobre para a região de topo e equipamentos adjacentes, lavagem da região de topo com água, instalação de uma bota de retirada de água na região de topo e controle de temperatura.

**Palavras chave:** Coque, Sistema de Topo, Corrosão, Torre Fracionadora.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estado da Refinaria Humber após acidente	17
<b>Figura 2:</b> Curva rompida por baixa espessura	17
<b>Figura 3:</b> Acidentes em decorrência de corrosão em refinarias. (a) Refinaria Golden Eagle, (b) Refinaria Richmond, (c) e (d) Refinaria Chevron	18
<b>Figura 4:</b> Variação nas formas dos pites	20
<b>Figura 5:</b> Pilha eletroquímica	23
<b>Figura 6:</b> Acidente com fogo na torre da UCR da RNEST. (a) 2018, (b) 2022	28
<b>Figura 7:</b> Curva de destilação de um petróleo	29
<b>Figura 8:</b> Processo de dessalgação	31
<b>Figura 9:</b> Fluxograma de uma UDA sem Pré-flash	32
<b>Figura 10:</b> Esquema de UDA com pré-flash	33
<b>Figura 11:</b> Internos e interação líquido vapor	34
<b>Figura 12:</b> Esquema de refino da Refinaria Abreu e Lima	35
<b>Figura 13:</b> Esquema básico de uma UCR	37
<b>Figura 14:</b> Enchimento do reator	39
<b>Figura 15:</b> Sistema de decantação de água e recuperação de hidrocarbonetos - <i>blowdown</i>	40
<b>Figura 16:</b> Equilíbrio iônico do $\text{NH}_4\text{Cl}$	46
<b>Figura 17:</b> Curva de equilíbrio do $\text{NH}_4\text{Cl}$	47
<b>Figura 18:</b> Bandeja de monel	55
<b>Figura 19:</b> Prato de inox SS410	55
<b>Figura 20:</b> Bocal de saída de querosene	56
<b>Figura 21:</b> Luva do eixo da bomba de nafta pesada danificada por corrosão	58
<b>Figura 22:</b> Pite intacto após corte, na parte superior direita	58
<b>Figura 23:</b> Detalhe do pite da Figura 22	59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Faixas de corte de frações do petróleo .....	30
<b>Tabela 2:</b> Produtos da torre atmosférica.....	34
<b>Tabela 3:</b> Ciclo de um conjunto de reatores .....	38
<b>Tabela 5:</b> Hidrólise de cloretos em uma UDA .....	45
<b>Tabela 4:</b> Taxa de corrosão de metais mais utilizados em refinarias .....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANP – Agência Nacional do Petróleo
- API – *American Petroleum Institute*
- ASTM - *American Society for Testing and Materials*
- BS&W - *Basic Solids and Water*
- CC – Carga Combinada
- CF – Carga Fresca
- CVP – Coque Verde de Petróleo
- GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
- GOEXPK – Gás Óleo Extrapesado de Coque
- GOLK – Gás Óleo Leve de Coque
- GOMK – Gás Óleo Médio de Coque
- GOPK – Gás Óleo Pesado de Coque
- IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- NACE - *National Association of Corrosion Engineers*
- NL – Nafta Leve
- NLK – Nafta Leve de Coque
- NP – Nafta Pesada
- NPK – Nafta Pesada de Coque
- PIB – Produto Interno Bruto
- RAT – Resíduo Atmosférico
- RNEST – Refinaria Abreu e Lima
- RV – Resíduo de Vácuo
- SS – *Stainless Steel*
- UCR – Unidade de Coqueamento Retardado
- UDA – Unidade de Destilação Atmosférica

UFCC – Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido

UR – Umidade Relativa

VCM – Matéria Volátil no Coque

## LISTA DE SÍMBOLOS

°C – Grau Celsius

a – Atividade

C – Carbono

c – Concentração

C – Coulomb

Ca – Cálcio

CaCl – Cloreto de cálcio

Cl – Cloro

cm – Centímetro

cm<sup>2</sup> – centímetro quadrado

CO<sub>2</sub> – Gás carbônico

Dr – Densidade relativa

e – Elétron

E – Potencial elétrico

F – Constante de Faraday

Fe – Ferro

g – Grama

H – Hidrogênio

H<sub>2</sub>S – Sulfeto de hidrogênio

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido sulfúrico

HCl – Ácido clorídrico

i – Corrente elétrica

K – Equivalente eletroquímico

kV – Quilovolt

m – massa

Mg – Magnésio

MgCl – Cloreto de magnésio

$\text{mmy}^{-1}$  – Milímetros por ano

MPa – Mega Pascal

N – Nitrogênio

Na – Sódio

NaCl – Cloreto de sódio

$\text{NH}_3$  – Amônia

$\text{NH}_4\text{Cl}$  – Cloreto de amônio

pH – Potencial Hidrogeniônico

ppb – Parte por bilhão

ppm – Parte por milhão

S10 – Enxofre a 10ppm

t – tempo

V – Volt

y – Coeficiente de atividade

Zn – Zinco

$\Delta G^\circ$  - Variação da Energia Livre de Gibbs

$\Delta m$  – Diferença de massa

$\rho$  – Massa específica

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1	CORROSÃO .....	16
2.1.1	Morfologia da corrosão .....	19
2.1.2	Reações de oxirredução.....	20
2.1.3	Mecanismos.....	23
2.1.4	Velocidade da corrosão .....	24
2.1.5	Controle da corrosão .....	25
2.2	A NOVA INDÚSTRIA DE REFINO DE PETRÓLEO .....	26
2.2.1	Pré-sal.....	26
2.2.2	Demanda nacional de diesel .....	27
2.2.3	Acidentes na Refinaria Abreu e Lima .....	27
2.3	UNIDADE DE DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA .....	28
2.3.1	O petróleo.....	29
2.3.2	Dessalgação.....	31
2.3.3	Torre atmosférica .....	33
2.4	UNIDADE DE COQUEAMENTO RETARDADO.....	35
2.4.1	Coqueamento retardado.....	36
2.4.2	Torre fracionadora.....	41
2.4.2.1	<i>Nafta</i> .....	41
2.4.3	Processos Corrosivos na UCR.....	42
2.4.3.1	<i>Corrosão a baixa temperatura</i> .....	43
2.5	CLORETO DE AMÔNIO.....	45
2.5.1	Termodinâmica do $\text{NH}_4\text{Cl}$ em meio aquoso.....	46
2.5.2	Materiais e equipamentos afetados .....	47
2.5.3	Sintomas e conseqüências no processo .....	48
2.5.4	Tratando a deposição de $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	48
2.5.5	Determinação de cloretos no petróleo .....	50
3	METODOLOGIA .....	51
4	ESTUDOS DE CASOS.....	51
4.1	AN OVERVIEW OF AMMONIUM CHLORIDE ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) CORROSION IN THE REFINING UNIT (AKPANYUNG, LOTO e FAJOBI, 2019).....	51
4.1.1	Estudo de caso 1 .....	52
4.1.2	Estudo de caso 2.....	52

4.1.3	Estudo de caso 3.....	52
4.1.4	Influência da umidade na corrosão por NH <sub>4</sub> Cl em metais utilizados em refinarias.....	53
4.2	CORROSION IN CRUDE OIL DISTILLATION UNIT OVERHEAD: A RECENT CASE STUDY (AHMED, 2021).....	54
4.2.1	Estudo de caso.....	54
4.3	AMMONIUM CHLORIDE CORROSION IN THE REFINERY INDUSTRY (MAHAJANAM <i>et al.</i> , 2017).....	57
4.3.1	Estudo de caso.....	57
5	CONCLUSÕES.....	61
6	DISCUSSÃO SOBRE TRABALHOS FUTUROS.....	62
6.1	MODELOS DE PREVISÃO DA CORROSÃO.....	62
6.2	INIBIDORES DE CORROSÃO PARA ALTAS TEMPERATURAS ECOLOGICAMENTE VIÁVEIS.....	62
6.3	REVESTIMENTO COM NANOMATERIAIS.....	62
6.4	ESTUDO DA EVOLUÇÃO DE CLORETOS EM UCR.....	63
7	REFERÊNCIAS.....	64
	APÊNDICES.....	68

# 1 INTRODUÇÃO

Ainda na atualidade, o petróleo e seus derivados continuam cruciais para a matriz energética mundial. O setor de transportes, seguido dos lares e empresas em geral são os consumidores mais expressivos dos combustíveis fósseis como fonte energética. Embora o Brasil tenha aumentado a oferta de energias renováveis, em 2021 o petróleo e derivados representaram 34,4% de um total de 55,3% da oferta de combustíveis não renováveis. Esta oferta só foi possível devido ao parque de refino composto por quinze refinarias dispostas em todo território nacional, que transformam o óleo cru em derivados disponíveis para as mais diversas aplicações que, além de combustível, são matéria prima para a fabricação de plásticos, remédios, tintas, corantes e fertilizantes, entre outros essenciais para a vida moderna (AL-MOUBARAKI e OBOT, 2021; EPE, 2022).

Apesar dos benefícios oferecidos pelos destilados de petróleo, refinar é extremamente complexo, caro e perigoso. Um dos grandes desafios do refino de petróleo é o combate à corrosão, que exige enormes quantias, chegando a 40% dos custos de manutenção de uma refinaria. A dimensão dos custos pode chegar a 3% do PIB de um país como os Estados Unidos, mesmo nos dias atuais após anos de pesquisas direcionadas ao controle da corrosão (ISAÁK *et al.*, 2013; KOSH *et al.*, 2002).

A corrosão é um processo de deterioração de um material, principalmente o metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, em conjunto ou não a esforços mecânicos. A corrosão está presente em diversos setores industriais, principalmente na indústria do petróleo e seus derivados, onde é responsável por vários problemas e elevados prejuízos econômicos. A indústria de petróleo apresenta equipamentos que participam do processo de extração, processamento, refino, e também no transporte, distribuição e armazenamento que sofrem processos oxidativos com frequência. A depender do processo interno à refinaria, características específicas precisam ser tratadas de forma dedicada, como o ataque de espécies salinas nas torres fracionamento e equipamentos interligados (GENTIL e CARVALHO, 2022; MAHAJANAM *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2005).

No esquema atual das refinarias, o petróleo ou óleo cru, chamado carga da refinaria é separado em frações mais leves primeiramente nas unidades de destilação atmosférica (UDA) e o resíduo de fundo, chamado resíduo atmosférico (RAT) é aquecido e destilado novamente na destilação a vácuo. O resíduo de fundo da torre de destilação a vácuo, chamado resíduo de vácuo (RV) segue para a unidade de coqueamento retardado

(UCR), que o converte, via craqueamento térmico, em hidrocarbonetos leves a uma faixa de destilação semelhante à da UDA, portanto de maior valor agregado. Assim como na UDA, a UCR faz a separação da ampla faixa de destilação em uma torre, desta vez, chamada fracionadora, semelhante à torre atmosférica. A torre fracionadora precisa ser mais robusta do que a torre atmosférica da UDA, devido à natureza mais severa da UCR, que trabalha por batelada e recebe grandes volumes de vapor de água de forma intermitente, causando grande variação interna em termos de volume de produtos e perfil de temperatura. A água é considerada um contaminante do petróleo, mas é necessária nas operações da UCR, principalmente acelerando a carga nos fornos para retardar o momento do craqueamento e nas operações dos reatores onde ocorre o craqueamento de fato. Em uma configuração mais inovadora, a UCR da Refinaria Abreu e Lima (RNEST), utiliza como carga o RAT como insumo principal, pois foi projetada para processar petróleos ultra pesados com alto teor de contaminantes com o intuito de uma produção direcionada à alta demanda de diesel do mercado, resultado de uma parceria nacional com a Venezuela (BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012; GAUTO, 2016; NACE, 2013).

A natureza da CF, por ser resíduo pesado concentra os contaminantes corrosivos do petróleo: compostos sulfurados, nitrogenados, olefinas, sais inorgânicos e metais. Estes contaminantes associados aos volumes de vapor de água, potencializam a ação incrustante, obstrutiva e corrosiva na UCR. As principais ameaças corrosivas são: sulfetação, H<sub>2</sub>S úmido gerando bolhas e trincas, falha por fluência, ataque ácido, cloreto de amônio, oxidação, fadiga térmica, erosão, choque térmico e ataque microbiológico. Em adição, a UCR também reprocessa resíduos de hidrocarbonetos de outras unidades, o que acrescenta ainda mais contaminantes nas correntes circulantes. Toda essa gama de agentes corrosivos passa pelos fornos rapidamente acelerados pelo vapor, fica uma parte retida no coque e segue para a torre fracionadora onde causarão problemas de acordo com o local interno que ofereça ambiente propício. De baixo para cima, as sessões de temperaturas decrescentes condensam gás óleo pesado, gás óleo médio, gás óleo leve, nafta pesada (NP) e no topo, vapor de água, gás liquefeito de petróleo, nafta leve (NL) e gás combustível. Esta é uma previsão ideal, mas diversos problemas em unidades de refino sugerem que há fatores que ocasionam diferenças nestas proporções. Uma vez que a fracionadora da UCR recebe alto volume de vapor, a água pode condensar em regiões internas próximas ao topo da fracionadora. Por este motivo, a região de topo merece atenção, principalmente diante da ameaça de ataque por sais como o cloreto de amônio

(NACE, 2013; BRASIL, ARAUJO, DE SOUSA 2012; MELIN, BAILLIE e COLIN, 2010; MAHAJANAM *et al.*, 2017, SOTELO, 2006).

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi elucidar fatores de risco a que estão expostas as torres fracionadoras das UCRs, em suas regiões de topo, ainda não previstas suas ocorrências a partir de sais de cloreto de amônio. Embora haja muito sobre a ação do cloreto de amônio em toda cadeia produtiva dos derivados de petróleo,

Os objetivos específicos são:

- Reconhecer os principais fatores ambientais, estruturais, operacionais e químicos para a ocorrência da corrosão presentes em UCRs através de livros, revistas, jornais e outros meios de publicação;
- Realizar estudo de casos da literatura, reconhecendo as ocorrências de corrosão provocadas pela presença de cloreto de amônio e os danos causados;
- Sugerir medidas de controle da corrosão em UCRs a partir do estudo realizado.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como prejuízo sofrido por um material, geralmente metálico, decorrente da interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra. Outra definição pode ser a reação espontânea que transforma e prejudica um metal após reagir com o meio que se encontra, comprometendo sua função. Entre alguns autores, há divergência sobre o conceito de corrosão em relação a materiais não metálicos como polímeros, concreto, borracha e madeira; uma vez que estes também sofrem ações deteriorantes decorrentes do meio à que estão expostos, mas não são metais sofrendo ataque químico. Idealmente, deseja-se que tais reações sejam as mais lentas possíveis, preservando a integridade dos equipamentos e a maximização da vida útil dos mesmos. Em refinarias, há processos e produtos provenientes do petróleo que expõem os equipamentos a ações degradantes como incrustação, abrasão e corrosão. Desta forma, ações mitigadoras devem ser tomadas a partir da fase de projeto com contínuo acompanhamento, de acordo com as previsões estabelecidas. Do contrário, há o risco de sinistros com paradas não programadas de unidades, vazamento de produtos, perda de eficiência, contaminação e até incêndios com proporções catastróficas como o ocorrido na Refinaria Humber da Phillips Conoco Ltda, em 2002, localizada na costa leste da Inglaterra como mostra a Figura 1 (GENTIL e CARVALHO, 2022; REVIE e UHLIG, 2008; CARTER, DAWSON e NIXON, 2006; MATLAKOV, 2021).

**Figura 1:** Estado da Refinaria Humber após acidente



**Fonte:** INSPEÇÃO DE EQUIPAMENTOS, 2023.

A investigação concluiu que uma curva se rompeu por baixa espessura no metal, causada por ação corrosiva e que houve falha por parte da Phillips Conoco em implementar um sistema de inspeção eficiente de acordo com as condições de processo. Na Figura 2, observa-se na foto da curva rompida com grande área com baixa espessura, parte da investigação (CARTER, DAWSON e NIXON, 2006; GENTIL e CARVALHO, 2022).

**Figura 2:** Curva rompida por baixa espessura



**Fonte:** CARTER, DAWSON e NIXON, 2006

O acidente na Refinaria Humber não é um caso isolado. Outros eventos catastróficos, pelo mundo, tiveram como causa a corrosão, conforme a Figura 3. Estas ocorrências contribuem para a exorbitante quantia de 2,3 trilhões de dólares gastos mundialmente em 2013, em decorrência da corrosão (AL-MOUBARAKI e OBOT, 2021).

**Figura 3:** Acidentes em decorrência de corrosão em refinarias. (a) Refinaria Golden Eagle, (b) Refinaria Richmond, (c) e (d) Refinaria Chevron



**Fonte:** AL-MOUBARAKI e OBOT, 2021

Os exemplos sedimentam a necessidade de investimento em pesquisa e ações mitigadoras para vários tipos de corrosão no refino. A corrosão no refino tem como causa base os ácidos naftênicos, bissulfeto de amônio, sulfeto de hidrogênio, ácido clorídrico, amina, oxigênio, dióxido carbônico e o cloreto de amônio. Um reflexo do número de acidentes por corrosão nas refinarias é o aumento do número de artigos publicados relativos à disciplina. Na investigação de ocorrências de corrosão, a forma ou morfologia

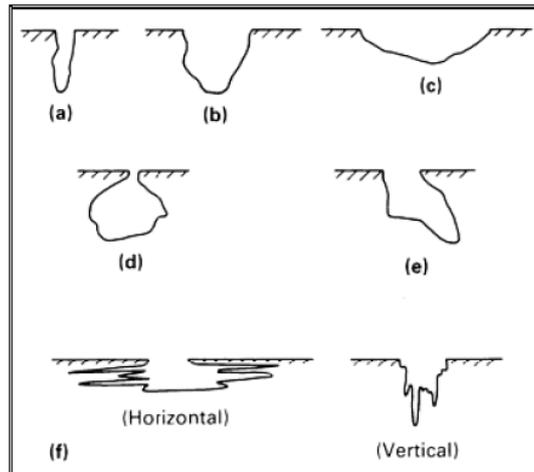
da corrosão é um importante caminho no início da análise (AL-MOUBARAKI e OBOT, 2021; GENTIL e CARVALHO, 2022; NACE, 2013).

### **2.1.1 Morfologia da corrosão**

A corrosão pode ser analisada quanto a morfologia que apresenta. A classificação da forma que a corrosão se apresenta é necessária para o estudo, análise e conhecimento das condições que proporcionaram o ataque. A apresentação morfológica pode ser: uniforme, por placas, alveolar, intergranular, transgranular, filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, empolamento por hidrogênio, em torno do cordão de solda e puntiforme ou por pite (GENTIL e CARVALHO, 2022; MATLAKOV, 2021).

A corrosão uniforme ocorre por toda superfície do metal, por placas são áreas atacadas separadas, alveolar tem formas de alvéolos com relação diâmetro/profundidade aproximadamente igual a 1, intergranular ocorre no entorno dos grãos que compõem a rede cristalina paralelamente à superfície, transgranular ocorre propriamente nos grãos da rede cristalina propagando-se e comprometendo as propriedades mecânicas, filiforme são como riscos definidos e não se propagam, por esfoliação é decorrente a falhas na estrutura do metal que sofreu ação mecânica, grafítica é quando resta apenas grafite após o ferro fundido ser corroído, dezincificação é quando o zinco, produto da corrosão da liga, sai deixando o latão com a cor avermelhada devido ao cobre, empolamento por hidrogênio é quando se forma hidrogênio molecular ( $H_2$ ) na estrutura interna do metal e quando a região no entorno de uma solda sofre corrosão devido ao calor da própria solda também recebe tratamento específico na análise. A corrosão por pites ou puntiforme, Figura 4, merece uma atenção especial, pois é uma das mais prejudiciais. É um tipo de corrosão alveolar onde a relação diâmetro/profundidade é menor que um, o que caracteriza grandes profundidades, podendo causar vazamentos em tubulações rapidamente, dependendo do mecanismo de corrosão (GENTIL e CARVALHO, 2022; MATLAKOV, 2021).

**Figura 4:** Variação nas formas dos pites



**Fonte:** GENTIL e CARVALHO, 2022; LIBARDI e GIOMETTI, 2021

Na Figura 4, Gentil e Carvalho (2022) mostraram as variações transversais dos pites. Libardi e Giometti (2021) descrevem as formas como: (a) estreito e profundo, (b) elíptico, (c) largo e raso, (d) subsuperficial, (e) subcotação e formas determinadas por orientação da microestrutura; respectivamente. É consenso entre Gentil e Carvalho (2022), Revie e Uhlig (2008) e Matlakov (2021) que a forma da corrosão é apenas uma característica, pois é necessário na análise do processo corrosivo o conhecimento dos fatores mecânicos envolvidos, localização ataque sofrido pelo metal, as diferentes causas e as reações de oxirredução que fazem parte do estudo dos mecanismos.

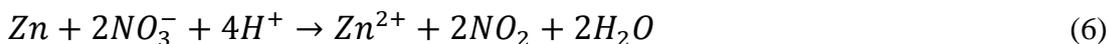
### 2.1.2 Reações de oxirredução

Independente das divergências conceituais, é indispensável, para a análise da corrosão, o estudo das reações de oxirredução ou redox, que podem ser demonstradas de três formas: em termos de oxigênio, de elétrons e número de oxidação. De acordo com o oxigênio, a reação de oxirredução se trata do trânsito do oxigênio de uma espécie para outra: a que recebe sofreu oxidação e a que doa sofre redução, como na Equação 1 balanceada que o óxido de ferro sofre redução e o carbono sofre oxidação. Já analisando eletricamente, oxidação passa a ser a perda, desta vez de elétrons; enquanto a redução é o ganho, de acordo com a Equação 2 e 3. Observando o número de oxidação, pode-se definir uma reação redox como o aumento do número de oxidação e a redução a diminuição. Na Equação 2 o ferro sofreu oxidação porque seu número de oxidação

aumentou de zero para mais dois e na Equação 3, o cloro sofreu redução quando seu número de oxidação diminuiu para menos um. Percebe-se que analisar o número de oxidação é uma forma mais abrangente (GENTIL e CARVALHO, 2022).



Outro conceito é o de agente oxidante e agente redutor. De acordo com o número de oxidação, o agente redutor cede elétrons ao se oxidar e o agente oxidante recebe elétrons ao ser reduzido. Estes conceitos também se aplicam para as reações iônicas de oxirredução onde espécies diluídas em um meio cedem e recebem elétrons. Observando a Equação 4, de oxidação e a Equação 5, de redução, realizando-se a respectiva soma, tem-se a Equação 6, após o devido balanceamento quando multiplica a Equação 5 por 2 (GENTIL e CARVALHO, 2022).



Em soluções eletrolíticas, entre um metal sólido e o líquido, há uma diferença de potencial devido à diferença de cargas ou número de oxidação entre as espécies, formando um eletrodo. Em um sistema fechado, se o número de oxidação dos íons da estrutura cristalina do metal for maior que os solvatados, os íons na parte sólida tendem a passar para a parte líquida deixando os elétrons e causando perda de massa no metal sólido, o que caracteriza corrosão. Uma vez que a solução é composta por várias espécies além dos íons do metal imerso, e que a interação entre as espécies influencia a disponibilidade dos íons reagirem, há a necessidade de quantificar os íons realmente disponíveis. Essa disponibilidade ou quantidade de íons ativos é chamada de atividade (a), conforme a

Equação 7. O valor  $c$  é a concentração dos íons e  $y$ , o coeficiente de atividade, que varia conforme a temperatura e a concentração dos íons, entre outras medidas (GENTIL e CARVALHO, 2022; ATKINS, 2012).

$$a = cy \quad (7)$$

Neste caso, onde os íons na solução são do mesmo metal imerso, o valor de potencial medido é chamado de potencial padrão. Com os valores de potencial padrão de duas espécies, pode-se prever o sentido e a espontaneidade de uma possível reação redox entre ambos. Para saber sobre a espontaneidade de uma reação redox, a Equação 8 relaciona a energia elétrica e a energia livre de Gibbs, quando os eletrodos estão nas condições normais; de forma que  $\Delta G^\circ > 0$  a reação não é espontânea, enquanto  $\Delta G^\circ < 0$  a reação é espontânea. Observando-se a Equação 9, nota-se que a reação ocorre espontaneamente, uma vez que a diferença de potencial é positiva e  $\Delta G^\circ < 0$ . Assim, segundo a IUPAC, o potencial de uma reação redox, pilha ou ação corrosiva pode ser determinado pela Equação 10 (GENTIL e CARVALHO, 2022; ATKINS, 2012).

$$\Delta G^\circ = nFE^\circ \quad (8)$$

Sendo:

$n$  = o número de elétrons na reação do eletrodo;

$F$  = constante de Faraday = 96.500 coulombs;

$E$  = potencial de eletrodo em volt.



$$E_{pilha} = E_C - E_A \quad (10)$$

Sendo:

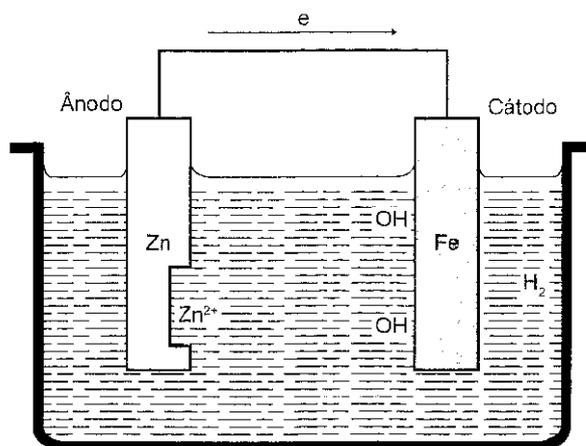
$E_C$  = potencial padrão no cátodo;

$E_A$  = potencial padrão no ânodo.

Para melhor representar o processo corrosivo em uma pilha eletrolítica, observa-se a Figura 5, onde o ânodo ao perder massa, doa elétrons para o cátodo através de um meio condutor, no caso, representado por um fio metálico. A ação corrosiva sofrida pelo

ânodo de uma pilha eletrolítica depende do tipo do metal, meio corrosivo e condições operacionais. Essas variáveis devem ser levadas em consideração para a previsão do mecanismo de corrosão que poderá agir sobre um equipamento metálico (GENTIL e CARVALHO, 2023; ATKINS, 2012).

**Figura 5:** Pilha eletroquímica



**Fonte:** GENTIL e CARVALHO, 2022

### 2.1.3 Mecanismos

Os diversos agentes físico-químicos a que estão sujeitos os equipamentos, associados ao tipo de metal, o meio corrosivo e as condições operacionais proporcionam diversos mecanismos de corrosão. No topo de torres de fracionamento da UCR, por exemplo, a presença de sais hidrolisados e com íons de cloro em meio aquoso tem efeitos devastadores quando ocorrem a formação de sais ácidos como o cloreto de amônio. Os mecanismos de corrosão são os processos que provocam danos às estruturas por deterioração do material e podem ser químicos, quando a reação não envolve elétrons e eletroquímicos quando há trocas de carga ou elétrons. Os mecanismos eletroquímicos podem ser anódicos ao perder íons para a solução, catódicos quando há ganho elétrico por íons ou moléculas e deslocamento de elétrons quando a corrente elétrica se dá por elemento de ligação metálico. Um exemplo de mecanismo eletroquímico pode ser observado na Equação 9 e na Figura 5 (GENTIL e CARVALHO, 2022; MAHAJANAM et al., 2017; FRAUCHES-SANTOS, 2013).

## 2.1.4 Velocidade da corrosão

Tão importante quanto os mecanismos que conduzem à corrosão, o estudo e avaliação da sua velocidade se faz extremamente necessário. Para essa avaliação pode-se usar a velocidade média ou instantânea. A velocidade média, que pode ser obtida pela diferença de massa, pode ser crucial para estimar o tempo de vida. Já a velocidade instantânea é obtida por métodos indiretos que estimam a perda de massa utilizando-se a Lei de Faraday, conforme a Equação 11 (GENTIL e CARVALHO, 2022; SILVA *et al.*, 2005).

$$m = \frac{Kit}{F} \quad (11)$$

Onde:

m= massa perdida pelo metal;

K= equivalente eletroquímico do metal;

i= corrente da corrosão;

t= tempo;

F= Constante de Faraday.

Silva *et al.* (2005), apresenta a Equação 12 como uma fórmula para calcular a taxa de corrosão, segundo a norma N-2362 da Petrobrás. O resultado é expresso em  $mm\text{y}^{-1}$ , que representa a espessura da estrutura metálica perdida em um ano. De acordo com Gentil e Carvalho (2022) e Silva *et al.* (2005), para os metais, como os utilizados na construção de torres de fracionamento, são ferro e aço, pode-se citar como fatores que influenciam a velocidade da corrosão o efeito do oxigênio dissolvido, do pH, da temperatura e dos sais dissolvidos.

$$\text{Taxa de Corrosão} = \frac{K \cdot \Delta m}{\text{Área} \cdot t \cdot \rho} \quad (12)$$

Sendo:

K = constante (mm/ano) –  $8,76 \cdot 10^4$ ;

$\Delta m$  = diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo (g);

Área = área exposta do cupom ( $\text{cm}^2$ );

t = tempo de exposição (horas);

$\rho$  = massa específica do aço.

Dois fatores que alteram a taxa de corrosão é a polarização e a passivação. A polarização é o fenômeno que altera a velocidade da corrosão ao se estabelecer uma corrente elétrica entre os eletrodos pela alteração da concentração dos íons nos eletrodos, da energia de ativação, da resistência ôhmica, da adsorção de hidrogênio nos eletrodos e da área dos eletrodos. A passivação é a ação de um agente que promove uma proteção em um metal, diminuindo ou cessando a ação corrosiva; como a ação do ácido nítrico concentrado no ferro, que mesmo após ser diluído, a proteção perdura e o ferro não será atacado pela solução diluída; é uma das medidas de controle da corrosão (GENTIL e CARVALHO, 2022; REVIE e UHLIG, 2008).

### **2.1.5 Controle da corrosão**

Devido aos elevados prejuízos proporcionados pela corrosão, a busca por métodos de proteção tornou-se cada vez maior. Dentre as diferentes formas de se controlar os processos corrosivos em metais, o uso de revestimentos, modificações no meio corrosivo por aditivos inibidores e modificações no metal ou no processo são os métodos mais comuns por serem eficientes e alguns de fácil execução. Os inibidores são compostos químicos orgânicos ou inorgânicos que são inseridos, normalmente em pequenas quantidades, ao meio agressivo ou no revestimento do metal de forma a proteger a estrutura metálica contra processos de dissolução e agressão. Essas substâncias, se adicionadas em concentrações adequadas, podem retardar ou inibir o desenvolvimento das reações anódicas e/ou catódicas que favorecem a corrosão, reduzindo por consequência as perdas econômicas proporcionadas por esses processos corrosivos. Os revestimentos podem ser películas de compostos com os oxidantes do meio corrosivo como óxidos ou hidróxidos, aplicação de camadas de metal resistente, revestimentos não metálicos pela deposição materiais inorgânicos como esmaltes vitrosos ou aplicação de compósitos cerâmicos. Na indústria química, um método de revestimento muito utilizado é o “cladeamento”, do inglês *clad* (vestir), que é a instalação de uma chapa metálica por explosão ou por solda. Entre as formas de modificação no processo está a alteração da pressão, temperatura e dosagem de substâncias inibidoras ou inerentes às reações desejadas. Muitos estudos são realizados para identificação novas ligas metálicas que ofereçam uma menor taxa de corrosão e com isso sugerir modificações nas propriedades

dos metais utilizados na indústria (GENTIL e CARVALHO, 2022; AKPANYUNG, LOTO e FAJOBI, 2019; SILVA *et al.*, 2005).

Além dos métodos de controle, o monitoramento da corrosão se faz necessário, uma vez que os processos corrosivos sempre estarão presentes na indústria do petróleo. Por mais tecnológica que seja a técnica, é de grande valia procurar formas de se antever à degradação potencialmente perigosa dos equipamentos causada pelas diversas formas de interação corrosiva como a análise dos fluidos, instalação e análise de cupons e sondas de resistência elétrica são alguns dos métodos que auxiliam na prevenção dos desastres que podem ocorrer por um acidente provocando pela corrosão descontrolada (GENTIL e CARVALHO, 2022; TERZI e MAINER, 2008).

## 2.2 A NOVA INDÚSTRIA DE REFINO DE PETRÓLEO

Em 2021, cerca de 34,3% da matriz energética brasileira veio de derivados do petróleo. Esta porcentagem é resultado de uma produção total acumulada de petróleo de 1,060 bilhão de barris de petróleo e 48,8 bilhões de metros cúbicos de gás natural, totalizando uma produção de 1,367 bilhão de barris de óleo equivalente. Já a produção do pré-sal, responde por 72,4% da produção nacional, em barris de óleo equivalente, enquanto as produções do pós-sal e terrestre representam em média 21,5% e 6,1%, respectivamente, da produção total no país (EPE, 2022; ANP, 2021).

### 2.2.1 Pré-sal

A produção do pré-sal brasileiro chegou a 1,94 milhão de barris em equivalência de petróleo e segue correspondendo a 73% de toda a produção da PETROBRAS. De toda a produção do pré-sal da PETROBRAS, 88% é utilizado nas refinarias que seguem com alta produção de diesel, querosene e gasolina de aviação, além dos investimentos em diesel renovável (PETROBRAS, 2022).

Em 35 anos, desde a descoberta de petróleo no mar do Norte, o pré-sal foi a maior descoberta mundial de petróleo e gás natural. O Brasil pôde sonhar com expectativas para o desenvolvimento social, tecnológico, econômico, industrial e científico. As novas reservas foram descobertas em boa hora, diante da alta demanda de diesel, fertilizante e produtos petroquímicos. No entanto, alguns percalços administrativos gerais culminaram em um desastre para a PETROBRAS e toda nação, resultando em um processo de

desinvestimento e sucateamento da empresa. Algumas refinarias foram vendidas e outras escaparam por pouco. Estas seguem com seu papel social, gerando renda e abastecendo o país, como a RNEST, que foi projetada justamente para abastecer, principalmente o Norte e o Nordeste com diesel, nafta petroquímica e gás combustível (LAIER, GONÇALVES e SILVA, 2022).

### **2.2.2 Demanda nacional de diesel**

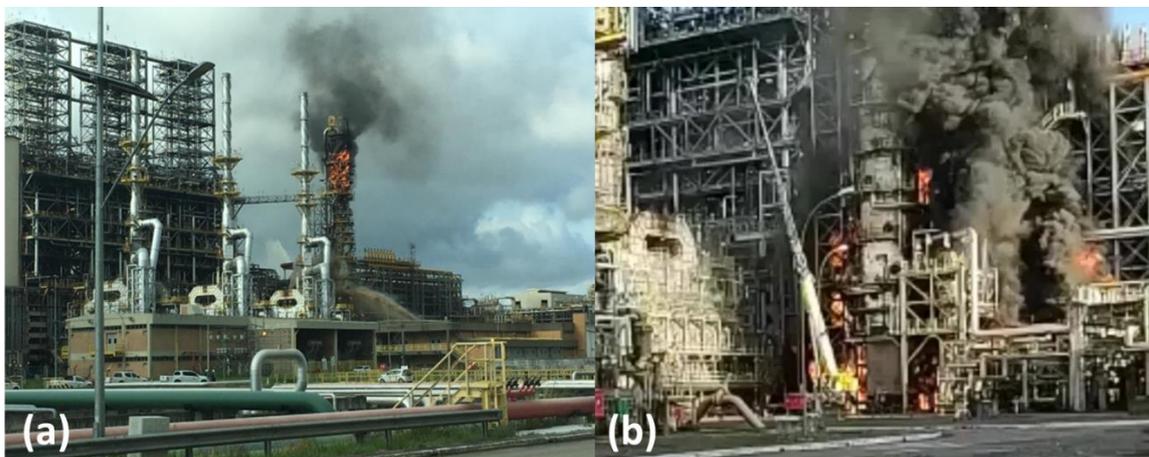
A demanda de diesel e de derivados leves do petróleo, como a nafta petroquímica, exige uma configuração de refinaria onde haja o maior rendimento desses produtos, em detrimento da produção de óleo combustível. A solução mais rentável e adotada mundialmente foi a unidade de coqueamento retardado (UCR), capaz de converter via craqueamento térmico até 75% dos resíduos em produtos nobres como o diesel e a nafta petroquímica. As cargas processadas na UCR podem ser o resíduo atmosférico (RAT) da unidade de destilação atmosférica (UDA), resíduo de vácuo (RV) da unidade de vácuo, principalmente. No entanto uma UCR, normalmente, reprocessa outras correntes oleosas provenientes do próprio processo, de toda refinaria e de fora. Devido à natureza da carga da UCR ser resíduo pesado com alto teor de contaminante, seus destilados leves também possuem maior teor de contaminantes, acima dos mesmos produzidos nas outras unidades com mesma faixa de destilação. A UCR da Refinaria Abreu e Lima (RNEST) foi configurada para essa demanda, projetada para processar como carga o RAT com maximização de diesel e também produzir gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta petroquímica, coque verde de petróleo (CVP) e óleo combustível (MOREIRA, SEIDL e GUIMARÃES, 2006; BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2012; SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012).

### **2.2.3 Acidentes na Refinaria Abreu e Lima**

Em 04 de dezembro de 2018 veiculou-se na mídia a notícia de acidente em uma torre fracionadora da UCR da RNEST, com incidência de fogo, Figura 6(a). Recentemente, em 12 de setembro de 2022, outra notícia de acidente de segurança de processo, novamente com fogo, encheu a mídia com imagens vazadas, Figura 6(b). Após ambos os acidentes, o local foi prontamente isolado e o sinistro controlado rapidamente

pela equipe de brigada local e operadores. Não houve vítimas humanas, apenas danos às instalações com grande impacto financeiro (FUP, 2018; AGUIAR, 2023).

**Figura 6:** Acidente com fogo na torre da UCR da RNEST. (a) 2018, (b) 2022



**Fonte:** (a) FUP, 2018; (b) AGUIAR, 2023

As causas dos acidentes não foram divulgadas, mesmo assim, a PETROBRAS iniciou as investigações tão logo ambos os ocorridos foram controlados. A indústria do refino tem histórico de acidentes catastróficos, mas não foi o caso da RNEST, felizmente. Acidentes no topo de torres atmosféricas de UDA são relatados, em torres fracionadoras de UCR são raros (FUP, 2018; AGUIAR, 2023; MAHAJANAM *et al.*, 2017).

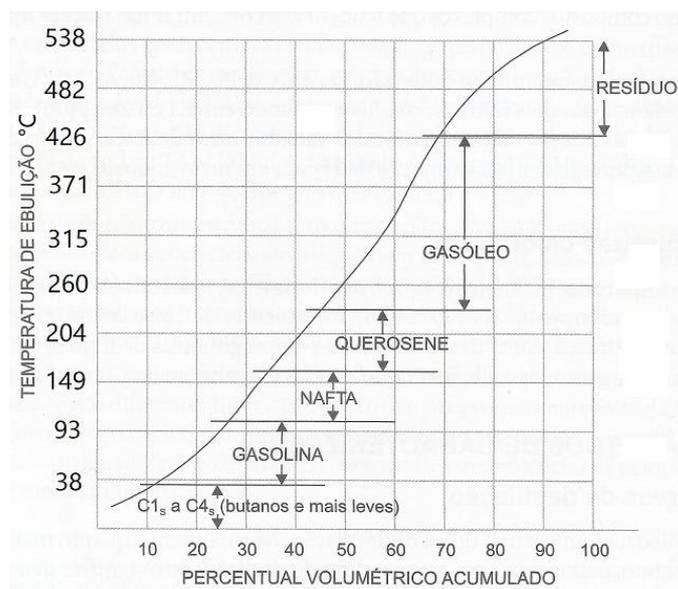
### 2.3 UNIDADE DE DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA

A unidade de destilação atmosférica é a primeira unidade de processamento do petróleo. Intencionalmente, o processo não envolve nenhuma espécie de conversão apenas fracionamento físico. Consiste basicamente em retirar água e sais na dessalgadora, aquecer o petróleo e destilar numa torre a pressão atmosférica; daí o nome de destilação atmosférica. Da torre atmosférica são extraídos, gás combustível, GLP, nafta, querosene, gás óleos atmosféricos e resíduo de atmosférico. As frações são separadas de acordo com os respectivos pontos de ebulição e densidades e as respectivas proporções dependem da qualidade da carga, o petróleo cru (BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012).

### 2.3.1 O petróleo

O petróleo é um combustível fóssil composto por uma gama complexa de hidrocarbonetos e impurezas inorgânicas. Uma vez que cada poço tem um petróleo característico, há a necessidade de classificação conforme a natureza predominante das cadeias carbônicas. Um petróleo é chamado de parafínico quando predominam moléculas de alcanos normais, apresentando ramificações e olefínico quando predominam moléculas cíclicas, podendo apresentar ramificações. A classificação de aromáticos já sugere a grande presença de anéis benzênicos, mas que podem estar ligados aos anteriores citados em diversas configurações. Na Figura 7, pode-se analisar um exemplo de curva de destilação. As curvas de destilação são parâmetros de caracterização que revelam a natureza e proporção dos componentes do petróleo (SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012; BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012).

**Figura 7:** Curva de destilação de um petróleo



**Fonte:** Adaptado de SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012

Segundo Brasil, Araujo e Sousa (2012), as curvas de destilação não seguem faixas de destilação ou cortes tão precisos, podem se sobrepor. Na Tabela 1, pode-se observar diferentes faixas de destilação da nafta até o diesel, onde os valores de temperatura coincidem, de acordo com a demanda de maximização de diesel a esquerda e nafta a direita.

**Tabela 1:** Faixas de corte de frações do petróleo

Fração destilada	Faixas de corte	
	Maior demanda de diesel	Maior demanda de nafta
Naftas	C <sub>5</sub> – 150°C	C <sub>5</sub> – 220°C
Querosene	150°C – 250°C	220°C – 280°C
Diesel	250°C – 380°C	280°C – 380°C

**Fonte:** Adaptado de BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012

Com relação à densidade, a classificação do petróleo se dá através do grau API, obtida com um densímetro API (Norma ISSO 12185), sendo uma maneira de apresentar a densidade do petróleo em relação à da água para uma ampla faixa de densidades. Conforme a Equação 13, um petróleo mais pesado terá menor grau API e um petróleo onde predominam moléculas com menor número de carbono como nafta e a gasolina é considerado leve (SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012; BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012).

$$API = \frac{141,5}{dr_{60/60}} - 131,5 \quad (13)$$

Sendo:

$Dr_{60/60}$  = densidade relativa entre o petróleo amostrado e a água

A partir do grau API o petróleo recebe outra classificação: petróleos leves com grau API acima de 31,1; petróleos médios entre 22,3 e 31,1; pesados entre 10 e 22,3 e os petróleos extrapesados possuem um grau API abaixo de 10. Além das classificações relativas à natureza dos hidrocarbonetos, o petróleo precisa ser analisado quanto ao teor de contaminantes, que são os não hidrocarbonetos. Alguns compostos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns metais se comportam como heteroátomos gerando os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos, respectivamente (SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012; BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012).

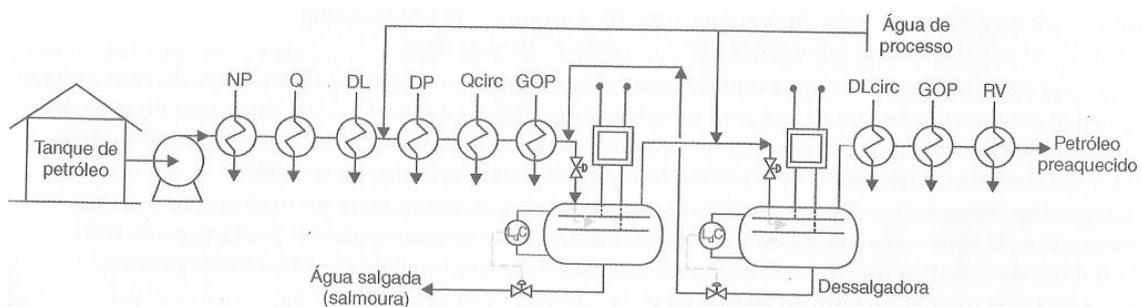
De acordo com Brasil, Araujo e Sousa (2012), os principais metais que não formam compostos organometálicos e formam sais inorgânicos na água do petróleo são:

Na, Ca e Mg. Para Fahim, Al-Sahhaf e Elkilani (2012), zinco, titânio, cálcio e magnésio são formas de compostos organometálicos presentes no petróleo e concorda com Brasil, Araujo e Sousa (2012) que, da água emulsionada precisam ser retiradas as espécies salinas, antes do petróleo ser destilado na UDA em um equipamento chamado dessalgadora.

### 2.3.2 Dessalgação

Segundo McCain (1993) enquanto a água do mar possui um teor uma concentração de sólidos totais de 35.000 ppm, a água de formação do petróleo pode chegar a 300.000 ppm e destes, os cátions mais abundantes são:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$ . Enders (2019), relata que os sais na produção do petróleo não devem ultrapassar  $570 \text{ mgL}^{-1}$  e  $5 \text{ mgL}^{-1}$  para utilização em refinarias, com um limite máximo de BS&W (do inglês *Basic Solids and Water*) em 1%. Além dos sais dissolvidos na água emulsionada que acompanha o petróleo, encontra-se areia, sedimentos e óxido ferroso. São impurezas que aumentam a emulsão da água no petróleo e causam diversos problemas como incrustação, corrosão e até formação indesejada de coque pela ação dos sais de sódio. Por esse motivo, é necessário reduzir os sais dissolvidos para cerca de 0,015% e a água emulsionada 0,3% na carga crua em um processo chamado dessalgação, conforme a Figura 8 (BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012; ENDERS, 2019).

**Figura 8:** Processo de dessalgação

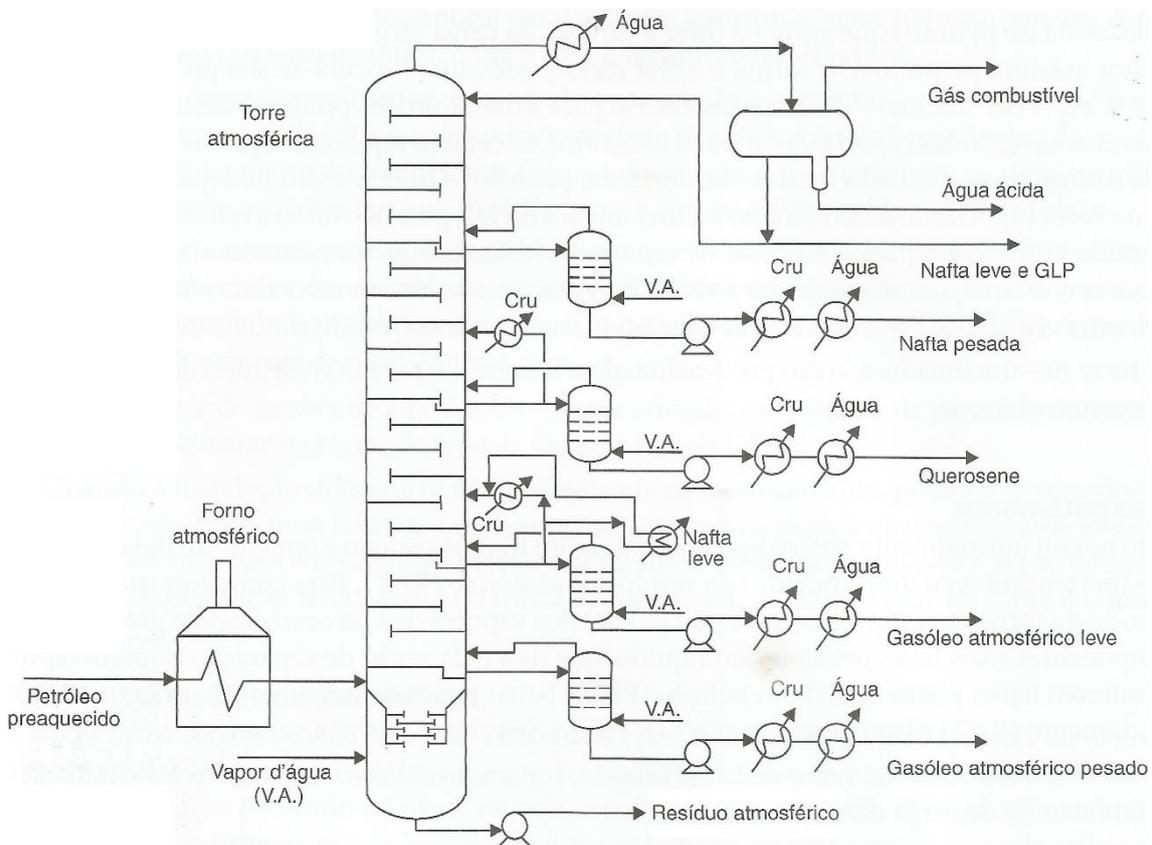


**Fonte:** BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012

Para uma boa eficiência na dessalgação, a dessalgadora deve ficar em um ponto da bateria de pré-aquecimento onde o petróleo está entre  $120^{\circ}\text{C}$  a  $160^{\circ}\text{C}$ , aplicar à carga um forte campo elétrico com cerca de  $2\text{kVcm}^{-1}$  e acrescentar um volume de água de

lavagem entre 3% e 10% do petróleo. O pH, a densidade e a viscosidade do petróleo também são variáveis que interferem na dessalgação. A água salgada obtida possui alta concentração de sólidos em suspensão e dissolvidos com alta demanda bioquímica de oxigênio. Conforme a Figura 8, após as dessalgadoras, o petróleo ainda troca calor com correntes quentes de retirada da fracionadora, antes de seguir para o forno e depois o fracionamento, conforme a Figura 9 (BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012; SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012; FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012).

**Figura 9:** Fluxograma de uma UDA sem Pré-flash

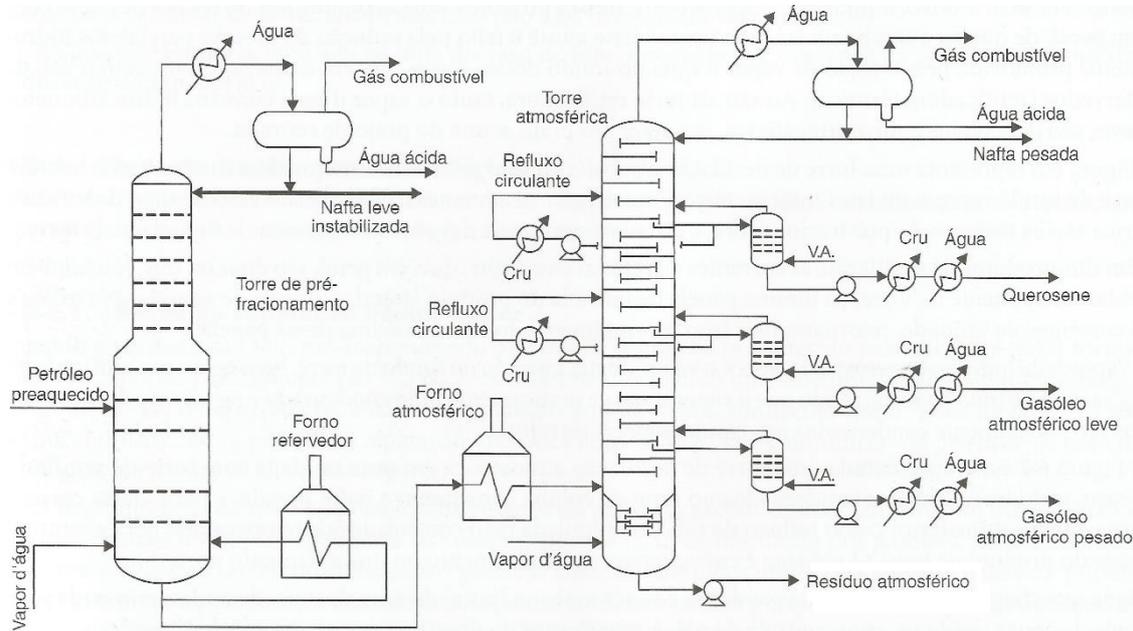


**Fonte:** Adaptado de BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012

Brasil, Araujo e Sousa (2012) especificaram dois esquemas de UDA, uma sem a torre de pré-fracionamento, Figura 9, e outro com o pré-fracionamento, Figura 10. Há grandes diferenças mostradas por Brasil, Araujo e Sousa (2012) entre as regiões de topo entre ambos os esquemas, com uma retirada superior a mais, a UDA sem pré-flash

necessita de uma coluna maior para promover o fracionamento específico da nafta leve (NL) e da nafta pesada (NP).

**Figura 10:** Esquema de UDA com pré-flash



**Fonte:** Adaptado de BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012

Com o princípio de separação, a diferença entre configurações de UDA acarreta grande modificação nas plantas. Claramente, a atmosférica demonstra diferença entre número de retiradas, o que reflete no tamanho da torre (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012; BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012).

### 2.3.3 Torre atmosférica

Uma vez reduzido o teor de contaminantes na dessalgação, o petróleo já pré-aquecido recebe mais carga térmica ao passar em um forno de tubos até chegar ao nível energético suficiente para a separação física na torre atmosférica conforme as Figuras 9 e a Figura 10. Uma vez que o nível de calor e pressão da mistura de hidrocarbonetos está elevada, ao entrar na torre com pressão atmosférica, sofre uma vaporização abrupta chamada *flash*. Da região de *flash*, as frações leves ascendem à coluna e são separadas de acordo com as respectivas temperaturas de ebulição, enquanto a fração mais pesada, chamada de resíduo atmosférico (RAT), desce para a sessão de esgotamento e segue para

alimentar uma unidade de vácuo ou uma UCR, conforme a configuração da Refinaria Abreu e Lima. Na Tabela 2 encontram-se as correntes de retirada da torre atmosférica e as correspondentes faixas de temperatura e números de carbono (SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012; BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012; FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012).

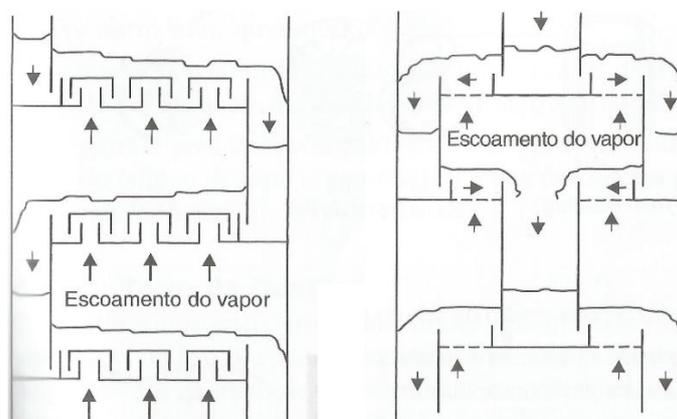
**Tabela 2:** Produtos da torre atmosférica

Corrente de retirada	Faixa de temperatura	Quantidade de carbono
Nafta, gasolina e componentes leves	<180°C	C <sub>3</sub> – C <sub>12</sub>
Querosene	180°C – 240°C	C <sub>8</sub> – C <sub>17</sub>
Gasóleo leve	240°C – 300°C	C <sub>8</sub> – C <sub>25</sub>
Gasóleo pesado	300°C – 360°C	C <sub>20</sub> – C <sub>25</sub>
Resíduo de fundo (RAT)	>360°C	>C <sub>12</sub>

**Fonte:** SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012

Internamente, além da altura da coluna, o fracionamento sofre influência da interação entre o vapor ascendente e o líquido em sentido contrário, o número de pratos e do calor extraído pelas correntes circulantes externas. O comportamento interno se assemelha à Figura 11 (BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012).

**Figura 11:** Internos e interação líquido vapor



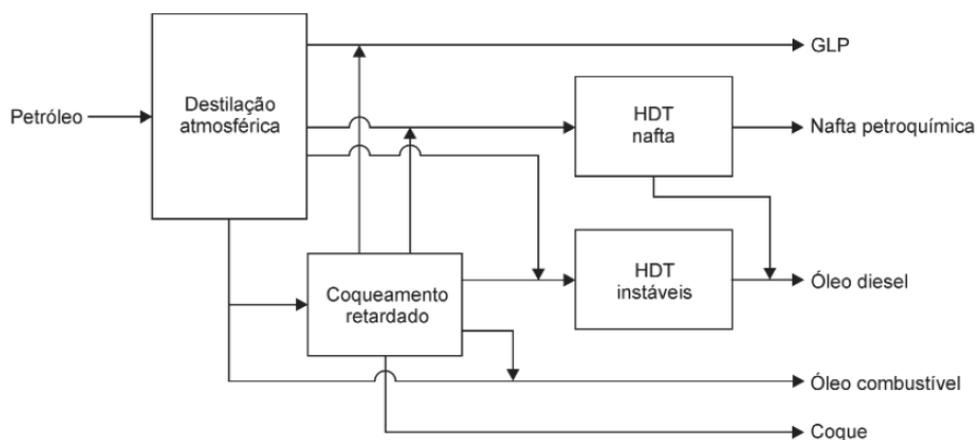
**Fonte:** BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012

Cada sessão de retirada, possui uma construção específica com pratos, bandejas, painéis e recheios. Além do refluxo interno mostrado na Figura 11, há os refluxos externos de topo e circulante. O refluxo de topo ou de nafta é o retorno dos vapores que saem no topo da torre atmosférica separados do condensado de água, que após retornam frios no primeiro prato, alteram a pressão parcial da própria nafta enquanto influencia todo o equilíbrio da torre ao dar origem ao refluxo interno. O refluxo circulante é o retorno das correntes de retirada lateral com o intuito de se recuperar a carga térmica na bateria de pré-aquecimento, enquanto promove menor gasto de combustível nos fornos promovendo maior eficiência energética e melhorando o fracionamento ao retornar mais frio, quando diminui a energia dos vapores ascendentes e também a quantidade do refluxo de topo. Abaixo da sessão de pré-flash, está a sessão de esgotamento, onde se retira o RAT que é carga para a UCR (SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012; BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012; FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012).

## 2.4 UNIDADE DE COQUEAMENTO RETARDADO

O RAT e o RV, que antes era direcionado para produção de óleo combustível, agora segue para as UCRs. Na Figura 12 encontra-se um esquema simplificado do modelo de refino adotado pela Petrobrás para construção da RNEST. A sua configuração foi implementada para uma máxima produção de diesel, sem unidade de vácuo, a UCR é alimentada pelo RAT (GAUTO, 2016; BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012).

**Figura 12:** Esquema de refino da Refinaria Abreu e Lima



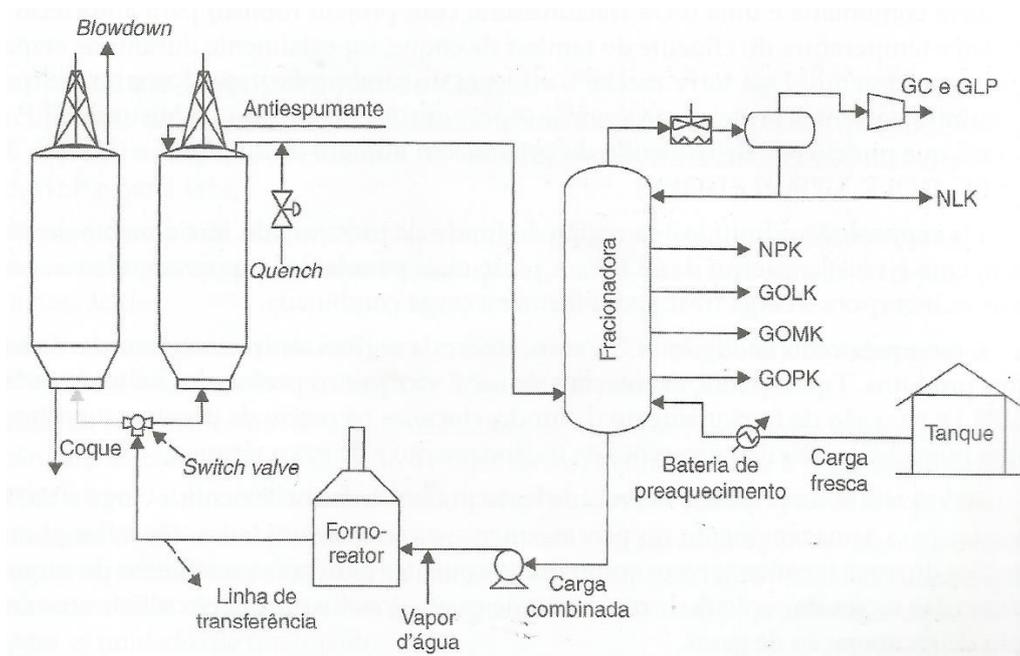
**Fonte:** Adaptado de SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012

### 2.4.1 Coqueamento retardado

Na UCR, o RAT passa por um processo de craqueamento térmico para ser convertido em GLP, nafta leve de coque (NLK), nafta pesada de coque (NPK), gás óleo leve de coque (GOLK), gás óleo médio de coque (GOMK), gás óleo pesado de coque (GOPK) e CVP. As correntes de NPK, GOLK e GOMK são as que compõe o diesel que segue para hidrodessulfurização para enquadramento do enxofre em uma concentração máxima de 10ppm para se tornar o diesel S10 (SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012; GAUTO, 2016).

Na Figura 13 encontra-se um esquema básico para uma UCR e na adaptação do APÊNDICE –A, uma previsão de uma UCR com três conjuntos de reatores, como a RNEST. Na chegada da unidade, o RAT passa por um processo de pré-aquecimento até 260°C, semelhante ao da UDA. Desta vez, não há dessalgação e o RAT segue para o vaso de carga para ser misturado com o fundo da torre de fracionamento, o gás óleo extrapesado de coque (GOEXPK) formando a carga combinada (CC), antes de seguir para aquecimento nos fornos que elevarão a sua temperatura até 500°C, suficiente para o craqueamento térmico no tempo de residência nos reatores ou tambores. Durante a quebra das moléculas, em um processo endotérmico, hidrocarbonetos de menor peso molecular e densidade são gerados junto com um resíduo sólido constituído basicamente de carbono com alto teor de contaminantes como enxofre, o CVP. Injeta-se vapor de água na entrada dos fornos junto com a CC para acelerar o fluxo nos tubos e retardar o momento de formação do coque, técnica que nomeia a UCR. O coque comporta-se como um polímero e sua formação adiantada pode obstruir totalmente os tubos dos fornos (SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012; GAUTO, 2016; BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012).

**Figura 13:** Esquema básico de uma UCR



**Fonte:** BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012

Nos reatores, a CC a 500°C recém-saída dos fornos é uma mistura de líquido, vapores e coque em formação. O coque fica depositado no respectivo reator durante o tempo de ciclo, enquanto os vapores ainda a altas temperaturas que saem pelo topo são resfriados por uma corrente fria chamada *quen*ch a cerca de 421°C, antes de seguirem para a torre fracionadora para serem separados assim como na torre atmosférica. A função do *quen*ch é cessar as reações de coqueamento evitando obstrução nas linhas de transferência e sua composição são resíduos gerados na própria UCR adicionados com resíduo externo à UCR proveniente de toda a refinaria. Na Tabela 3 há um exemplo de manejo nas operações cíclicas nos reatores com uma previsão para os tempos das etapas (SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012; GAUTO, 2016; BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012, MEYERS, 2003).

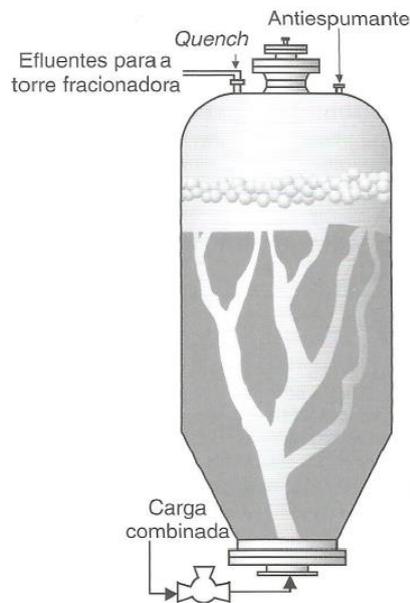
**Tabela 3:** Ciclo de um conjunto de reatores

<b>Etapa</b>	<b>Tempo (h)</b>
Coqueamento	24,0
Descoqueamento	24,0
<i>Switch</i>	0,5
Resfriamento com vapor e água	6,0
Drenagem e descoqueamento	7,0
Aquecimento	9,0
Tempo de contingência	1,5

**Fonte:** Adaptado de FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012

Durante o tempo de coqueamento ou enchimento, a CC dos fornos gera caminhos ou veios entre o coque formado, por onde as correntes de vapores ascendentes e líquido em sentido melhoram a transferência térmica que promove o craqueamento. Na Figura 14 observa-se o comportamento interno ao reator durante o enchimento. Só os produtos com energia térmica suficiente saem pelo topo, são devidamente resfriados e seguem em direção à fracionadora. Como monitoramento de nível de coque formado, usa-se sensores radioativos que transmitem o nível em etapas (SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012; BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012).

**Figura 14:** Enchimento do reator



**Fonte:** BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012

Em um determinado momento do enchimento, inicia-se injeção de uma mistura de silicone e hidrocarbonetos para a ação desespumante (comumente chamada de antiespumante), evitando que a espuma formada pela mistura de partículas muito pequenas de coque com partes líquidas, chamadas de finos de coque, consigam chegar até a saída de hidrocarbonetos vaporizados para a fracionadora e causem problemas de incrustação e abrasão na própria torre e em periféricos como: tubulações, filtros, bombas e permutadores de calor. Uma vez aproximado o nível desejado, segue-se para as etapas preparativas para virar a válvula *switch*, ver Figura 15, para o reator que está sem coque e aquecido. As etapas de preparação iniciam-se assim que um novo procedimento de *switch* é realizado. O reator que está saindo de operação recebe uma purga de vapor antes mesmo da virada total da válvula *switch*, para evitar obstrução nos veios da Figura 14 e retirar o máximo de matéria volátil do coque (VCM) continuando, inicialmente a purga com vapor para a torre fracionadora e só após a diminuição do teor de voláteis que o topo do reator em purga é direcionado para o sistema de *blowdown* da Figura 15 (BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012; DENKOV, 2004).



Ao contrário do processo da UDA, a UCR opera por bateladas, o que causa bastante intermitência, principalmente na torre fracionadora, que deve ser projetada especificamente para suportar essas variações de produtos e grandes volumes de água na forma de vapor. Após as operações nos reatores, a torre fracionadora funciona analogamente à atmosférica, exceto pelo resíduo de fundo que a UCR mesmo recupera como parte da CC (BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012; MEYERS, 2003).

## **2.4.2 Torre fracionadora**

Uma torre fracionadora típica assemelha-se à atmosférica da Figura 9, exceto pelo resíduo de fundo que é o GOEXP, no lugar do RAT da atmosférica. As retiradas laterais de GOLK, GOMK e NPK compõem o diesel de coque com alto teor de enxofre que segue para hidrodessulfurização, assim como a NLK. Já a NPK é utilizada como sequestrante de  $C_3^+$  e alguma NLK residual na absorvedora secundária do sistema de recuperação de gases de topo da fracionadora, incorporado à UCR (SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012; BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012).

Devido à severidade do processo e à quantidade de contaminantes, a fracionadora e os equipamentos periféricos precisam ser pensados para as ameaças de abrasão, incrustação e corrosão, assim como toda à refinaria. Mesmo ao longo da fracionadora, cada produto tem características físico-químicas diferentes e interações diferentes com os contaminantes. As regiões com cortes de menor pressão de vapor, como a região de topo da atmosférica e fracionadora, tendem a condensar água e oferecer ambiente propício para ataque de sais corrosivos como os sais de amônio que são altamente corrosivos (BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012; NACE, 2003).

### *2.4.2.1 Nafta*

A nafta é a fração líquida de hidrocarbonetos considerados leves, obtida a uma faixa de temperatura abaixo de 200°C e entre 5 a 20 átomos de carbono, em média. Essas proporções não são consenso entre os autores, uma vez que são intervalos que se interceptam de acordo com a demanda e modelo de refino conforme as Tabelas 1 e 2 (BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012; SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012). Segundo PERRONI (2010), 28°C e 220°C é a faixa de destilação da nafta petroquímica para ser utilizada para produção de eteno, propeno, butadieno, benzeno, tolueno, xileno e amônia

para fertilizante, entre outros. Perroni (2010) acrescenta que, especificamente, para a conversão em aromáticos a faixa de destilação da nafta precisa ser mais estreita, entre 65°C a 135°C.

A nafta pode ser obtida por destilação de petróleo na UDA e UCR, mas também a partir da extração de gás natural. Na UCR, a NL é enviada para hidrotratamento e passa por dessulfurização até se tornar nafta petroquímica. Mesmo após abatidos o teor de enxofre, a nafta petroquímica precisa estar enquadrada no teor de hidrocarbonetos parafínicos e livre de contaminantes como cloro, cobre, chumbo, silício e compostos oxigenados (BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012).

A fração lateral de NP, auxilia no fracionamento, além de ser utilizada como óleo pobre na lavagem dos gases leves nas torres de GLP percorrendo grandes distâncias na UCR. Ambas as retiradas de NL e NP estão sujeitas a processos corrosivos específicos das respectivas unidades operacionais e naturezas químicas. Em ambientes a baixas temperaturas de fracionamento de destilados de petróleo há o risco de ataque de sais, como os sais de cloretos que dever ser previstos para a construção, manutenção e procedimentos operacionais específicos (BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012; NACE, 2013).

### **2.4.3 Processos Corrosivos na UCR**

Abrasão, incrustação e os processos corrosivos, acompanham a indústria do refino ameaçando todos os equipamentos e estruturas, desta forma, compromete não apenas o patrimônio material, mas também o meio ambiente e, principalmente, a vida dos trabalhadores e das comunidades na circunvizinhança. Mas a luta contra a corrosão não é fácil, muito menos, barata. E conhecer os mecanismos e condições nos diversos processos para poder traçar a melhor estratégia é crucial (NACE, 2013; GENTIL e CARVALHO, 2022).

Paradas de processos, falhas de instrumentos, variações de pressão e temperaturas; podem se associar às condições de materiais como problemas de montagem, sobrecarga nas estruturas e metalurgias, potencializando os danos. Estas condições podem ter maiores efeitos quando há mudanças cíclicas como paradas e partidas constantes de unidades, acelerando os processos corrosivos. Toda a forma de corrosão em uma refinaria pode ser classificada em corrosão a baixa temperatura e corrosão a alta temperatura (NACE, 2013).

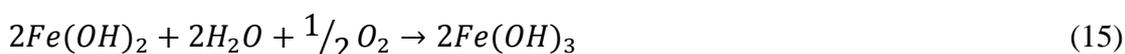
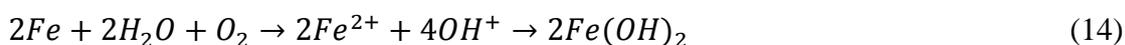
No APÊNDICE – B, encontra-se um mapa dos processos corrosivos sugeridos para uma UCR. Alguns são: sulfetação, H<sub>2</sub>S úmido gerando bolhas e trincas, falha por fluência, ataque ácido, ataque por cloreto de amônio, oxidação, fadiga térmica, erosão, choque térmico e ataque microbiológico. É destacada a exposição dos reatores, que sofrem fadiga térmica, *bulging* e enfraquecimento devido ao ciclo térmico inerente ao processo. Alguns equipamentos são considerados críticos como os fornos, reatores e a torre fracionadora. Este recebe atenção na região de topo com indicação entre 2 a 7 processos corrosivos, entre eles o ataque por cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) (NACE 2013).

Diante da atenção direcionada ao sistema de topo da fracionadora com relação ao NH<sub>4</sub>Cl, observa-se que o esquema do APÊNDICE – B, sugerido por NACE (2013), não possui a retirada lateral de NP, conseqüentemente, não há sugestão de nenhum processo corrosivo. Diante das divergências com relação ao corte da nafta, será enfatizada a corrosão a baixa temperatura, uma vez que corresponde ao ambiente de topo da fracionadora da UCR (BRASIL, ARAUJO E SOUSA, 2012; SZKLO, BONFÁ, e ULLER, 2012; GAUTO, 2016; PERRONI, 2010; NACE).

#### 2.4.3.1 *Corrosão a baixa temperatura*

NACE (2013) denomina corrosão a baixa a corrosão ocorrida em meio aquoso, mesmo em baixa umidade, e considera o meio com correntes de vapor que condensam na classificação. Os tipos de corrosão relacionados por NACE (2013) são: corrosão uniforme, corrosão galvânica, corrosão por pite, corrosão-erosão e corrosão sob tensão fraturante. Segundo Gentil e Carvalho (2022), a corrosão-erosão é a interação de agentes físicos associados com químicos na deterioração de um equipamento, já a corrosão sob tensão fraturante é o resultado da associação de tensões estáticas aplicadas ou residuais com o meio corrosivo resultando em fratura do material.

As reações ocorridas na corrosão a baixa temperatura são reações de oxirredução como na Equação 1. Um exemplo de ataque ao ferro em uma corrosão a baixa temperatura é a reação das Equação 14, gerando hidróxido de ferro e Equação 15, gerando hidróxido férrico (NACE, 2013).



De acordo com as Equações 14 e 15, nota-se que a quantidade de íons de hidrogênio na solução influencia diretamente na velocidade da reação e que houve mais de uma reação redox na corrosão do ferro. Desta forma, as reações de corrosão quando exigem duas ou mais reações catódicas, uma grande quantidade de elétrons é solicitada, acelerando ainda mais a corrosão no ânodo. Uma corrosão abaixo de  $0,127\text{mm}\text{y}^{-1}$  geralmente é aceitável para uma longa campanha (GENTIL e CARVALHO, 2022, NACE, 2013). NACE (2013), destaca que a temperatura tem relação direta com as reações a baixa temperatura, dobrando a velocidade a cada incremento de  $10^{\circ}\text{C}$  e continua com a observação que em sistemas de fracionamento aumenta a disponibilidade de água nos líquidos e nos vapores podendo condensar nas regiões de topo.

As espécies inorgânicas que mais provocam corrosão a baixa temperatura numa refinaria são: água, sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Complementando a lista estão: enxofre, ácido naftênico, ácido politiônico, cloretos, amônia e cianetos. Os cloretos estão presentes na forma de cloreto de magnésio e cloreto de cálcio, provenientes do petróleo, catálises e da água de resfriamento; já a amônia é o resultado da interação do nitrogênio do petróleo com hidrogênio ou é inserida como neutralizante e pode formar  $\text{NH}_4\text{Cl}$  que ameaça quase toda a unidade operacional e em específico, a fracionadora nas regiões frias abaixo de  $204^{\circ}\text{C}$  (NACE, 2013).

## 2.5 CLORETO DE AMÔNIO

Na agricultura, o cloreto de amônio é muito eficiente para suplementação de nitrogênio no solo; na ovinocultura, auxilia na acidificação da urina dos animais prevenindo urolitíase e na indústria do petróleo, é um veneno que provoca corrosão e incrustação severas com grande impacto material e imaterial. Em muitos casos não é possível evitar a ocorrência do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  no processamento dos hidrocarbonetos de diversas unidades em uma refinaria, neste sentido, medidas mitigadoras e preventivas devem ser aplicadas de acordo cada especificidade (COELHO *et al.*, 2006; FERREIRA *et al.*, 2018; NACE, 2013).

A ação incrustante e corrosiva do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  é observada principalmente em sistemas de topo de unidades de processamento de petróleo cru ou hidroprocessamento, danificando os pratos internos nos topos de torres de fracionamento, bocais de saída de destilados, tubulações, permutadores e bombas. O sal ácido é depositado de forma imprevisível e absorve umidade, agindo de forma localizada e tornando seu controle difícil, o que exige controles operacionais, materiais e químicos dedicados. Sua formação se dá pela hidrólise dos sais inorgânicos de cálcio, magnésio e sódio provenientes do petróleo. A contribuição do  $\text{NaCl}$  se dá em menor escala, devido à alta temperatura exigida na sua hidrólise, conforme a Tabela 5 (MAHAJANAM *et al.*, 2017). De acordo com Akpanyung, Loto e Fajobi (2019), a hidrólise dos sais da Tabela 5 inicia-se em  $121^\circ\text{C}$  e o  $\text{HCl}$  pode surgir, também, a partir da decomposição de cloretos orgânicos. Para Chimin (2013), os ácidos naftênicos do petróleo se comportam como catalizadores na hidrólise dos sais de  $\text{CaCl}_2$  e que o  $\text{NaCl}$  seja um inibidor benéfico dessa reação, mas as máximas temperaturas praticadas na UDA são da ordem de  $350^\circ\text{C}$ .

**Tabela 4:** Hidrólise de cloretos em uma UDA

Reação	Temperatura de início ( $^\circ\text{C}$ )	Quantidade hidrolisada (%)
$\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$	121	90
$\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$	210	10
$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{HCl}$	>500	2

**Fonte:** MAHAJANAM *et al.*, 2017

## 2.5.1 Termodinâmica do NH<sub>4</sub>Cl em meio aquoso

Embora haja comparação entre ácido clorídrico e o cloreto de amônio devido aos efeitos corrosivos, os comportamentos termodinâmicos são diferentes. A interação do NH<sub>4</sub>Cl é um sistema ternário NH<sub>3</sub> – HCl – H<sub>2</sub>O, além de elevar o ponto de orvalho da água e se concentrar rapidamente no ponto de orvalho da água. De outra forma, o HCl participa de um sistema binário HCl – H<sub>2</sub>O e mesmo em elevadas concentrações não representa significativo acréscimo no ponto de orvalho da água. O comportamento das espécies é estimado através de simulação de equilíbrio iônico conforme a descrição da Figura 16.

**Figura 16:** Equilíbrio iônico do NH<sub>4</sub>Cl

<b>ESPÉCIES</b>	
Fase Vapor:	NH <sub>3(v)</sub> , HCl <sub>(v)</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>(v)</sub>
Fase Aquosa:	NH <sub>3(aq)</sub> , HCl <sub>(aq)</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , H <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>
Fase Sólida:	NH <sub>4</sub> Cl <sub>(s)</sub> estimado
<b>EQUILÍBRIO QUÍMICO</b>	
Líquido/vapor:	HCl <sub>(v)</sub> ↔ HCl <sub>(aq)</sub> / NH <sub>3(v)</sub> ↔ NH <sub>3(aq)</sub>
Sublimação/formação do sal:	HCl <sub>(v)</sub> + NH <sub>3(v)</sub> ↔ NH <sub>4</sub> Cl <sub>(s)</sub>
Dissolução/precipitação	NH <sub>4</sub> Cl <sub>(s)</sub> ↔ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>
Equilíbrio ácido/base	NH <sub>3(aq)</sub> + HCl <sub>(aq)</sub> ↔ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> ↔ H <sub>2</sub> O

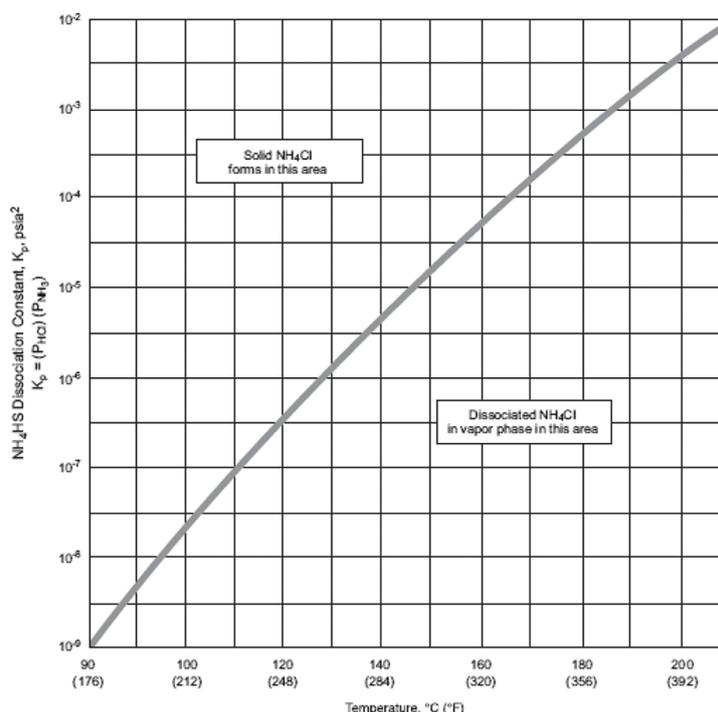
**Fonte:** AKPANYUNG, LOTO e FAJOBI, 2019

Devido à baixa solubilidade das espécies iônicas, o sistema da Figura 16 não considera a fase de hidrocarbonetos. Acima do ponto de orvalho de água, o HCl não é corrosivo, mas pode se combinar com outras espécies na forma de vapor, frequentemente com o NH<sub>3</sub> para formar o sal sólido NH<sub>4</sub>Cl (AKPANYUNG, LOTO e FAJOBI, 2019; AHMED, 2021). A precipitação ocorre antes do ponto de orvalho da água, acima de 150°C, permitindo hidratação do sal ainda na forma de vapor e uma das causas é a superdosagem de neutralizantes que disponibilizam excesso de NH<sub>3</sub> ou amina com HCl. (MAHAJANAM *et al.*, 2017).

A formação do NH<sub>4</sub>Cl também pode ocorrer quando os íons Cl<sup>-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> estão em excesso por vaporização da água e chega-se ao ponto de sal. A formação do NH<sub>4</sub>Cl sólido é função da temperatura e das pressões parciais de HCl e NH<sub>3</sub> medidas na fase aquosa, de

acordo com a Figura 17. No início os pequenos cristais são arrastados pelas correntes gasosas, no entanto, quando maiores, podem causar danos severos a uma taxa de corrosão por pite maior que  $2,54 \text{ mmy}^{-1}$  (MAHAJANAM *et al.*, 2017; AHMED, 2021; AKPANYUNG, LOTO e FAJOBI, 2019). Segundo Akpanyung, Loto e Fajobi, (2019), devido à natureza higroscópica do cloreto de amônio, mesmo em baixa umidade pode implicar uma taxa de corrosão da ordem de  $9,144 \text{ mmy}^{-1}$ .

**Figura 17:** Curva de equilíbrio do  $\text{NH}_4\text{Cl}$



Fonte: AHMED, 2021 *apud* TURNER *et al.*, 2021

## 2.5.2 Materiais e equipamentos afetados

Em ordem crescente de resistência ao ataque por  $\text{NH}_4\text{Cl}$  estão: aço carbono, aço de baixa liga, aço série 300 SS, aço liga 400, duplex SS, 800 e 825, liga 625, C276 e titânio. Torres de destilação, reatores, tubulações e bombas são alguns dos equipamentos afetados em várias unidades dentro do refino como UDA, hidrotratamento, unidade de craqueamento catalítico fluido (UFCC), reforma catalítica e, menos citado, UCR (AKPANYUNG, LOTO e FAJOBI, 2019; MAHAJANAM *et al.*, 2017; NACE, 2013).

### 2.5.3 Sintomas e consequências no processo

Como o principal local para a deposição do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  é a região de topo de uma fracionadora, as partes internas são as mais afetadas. Os equipamentos periféricos após a saída dos gases de topo também são afetados, porém, em menor escala como a linha de topo, o resfriador a ar e o resfriador a água ou então nas sessões subsequentes no caminho do gás. Outros sintomas são: aumento da pressão diferencial na fracionadora, inundação da sessão de topo da fracionadora, obstrução nas linhas de retiradas de topo, perda de carga nas bombas e trocadores de calor, prejuízo na qualidade do fracionamento, aumento da temperatura de fundo e queda de pressão para o compressor com aumento da abertura da válvula de admissão. Em específico para UFCC, aumento de pressão no equipamento a montante da fracionadora, o regenerador; e para UCR, aumento de pressão no reator (MELIN, BAILLIE e COLIN, 2010; NACE, 2013; BRASIL, ARAUJO e DE SOUSA 2012; MAHAJANAM *et al.*, 2017).

Os sintomas relacionados são um alerta para o que ocorre internamente com os equipamentos. A lista das consequências danosas da formação do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  também é grande: corrosão e obstrução de pratos, perda de espessura de linhas e equipamentos, redução da capacidade do compressor, capacidade reduzida nos sopradores de ar, aumento de coque, obstrução nos sistemas de fundo, perda de qualidade na gasolina, redução de carga e produtos fora de especificação, além de menor produção de destilados leves (MELIN, BAILLIE e COLIN, 2010; NACE, 2013; BRASIL, ARAUJO, DE SOUSA 2012; MAHAJANAM *et al.*, 2017).

### 2.5.4 Tratando a deposição de $\text{NH}_4\text{Cl}$

Cada unidade de refino e seu respectivo processo deve passar por avaliação dedicada, pois, como visto, muitos mecanismos são responsáveis pela formação do  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Para mitigar, controlar ou resolver os problemas provenientes da deposição do  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , algumas ações são muito efetivas como:

- Melhorar a decantação do óleo cru;
- Dessalgar em duas etapas;
- Usar anti-incrustantes;
- Lavar o topo das fracionadoras com água;
- Aumentar a temperatura de topo das fracionadoras;

- Modificar o distribuidor de refluxo interno de topo das fracionadoras;
- Instalar bota para recolhimento de solução salina no topo de fracionadoras;
- Dessalgar de forma específica para a UFCC;
- Instalar separadora de gasolina;
- Hidrotratar a carga da UFCC;
- Evitar desviar o regenerador na reposição de catalisador novo em uma UFCC (AKPANYUNG, LOTO e FAJOBI, 2019; MELIN, BAILLIE e COLIN, 2010; NACE, 2013; MAHAJANAM *et al.*, 2017).

Uma das recomendações é lavar o fluxo de topo com um volume de água de 6 a 7% da carga fresca, quando não se pode evitar a formação do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em uma UFCC, mas cada caso precisa ser tratado especificamente. Algumas dessas ações tem consequências inevitáveis, além do controle na formação dos sais de amônio, que podem ser positivas ou negativas:

- Na refinaria Pembroke adiciona-se aditivos anti-incrustantes e foi observado que além da ação na incrustação, houve proteção contra corrosão;
- Saudí Aramco, periodicamente, lava-se o topo da torre, uma vez resfriada a  $80^\circ\text{C}$ , com de água na corrente de refluxo de topo e recolhe na NP, junto com os sais dissolvidos;
- Aumentar, periodicamente, a temperatura de topo além de  $135^\circ\text{C}$  em um intervalo de tempo suficiente ocasiona a dissolução dos sais, mesmo provocando a retirada de frações pesadas no topo;
- Decantar melhor no tanque de cargas externas melhora a separação da água emulsionada, mas aumenta o tempo de residência;
- Mudança no distribuidor interno da fracionadora evita pontos frios, instalar uma bota em um dos pratos superiores da fracionadora promove o recolhimento da água com os sais diluídos, instalar uma dessalgadora em duas etapas (ver Figura 8), instalar uma dessalgadora dedicada para a UFCC são modificações nos projetos possíveis. São eficientes, mas elevam os custos de investimento (MELIN, BAILLIE e COLIN, 2010).

Além do  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ocorre também deposição de hidrossulfeto de amônio e sulfeto de ferro nas colunas de destilação, mas as medidas de prevenção relacionadas tornam-se

efetivas também para estas espécies. Os casos citados foram tratados com êxito, o que prova que há medidas tratativas suficientes para o controle dos sais em torres, em específico, o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (MELIN, BAILLIE e COLIN, 2010).

Para Mahajanam *et al.* (2017), inibidores de corrosão não conseguem evitar os efeitos corrosivos severos de incrustação do  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Mahajanam *et al.* (2017) acrescentam que além da presença de contaminantes ácidos e nitrogenados na carga crua de petróleo, o reaproveitamento de hidrocarbonetos internos e externos é uma fonte importante de contaminantes.

Uma vez que não se pode eliminar a água do petróleo completamente, algumas técnicas de minimização da ação da hidrólise dos sais inorgânicos são aceitas como injeção de compostos neutralizantes como amônia e aminas orgânicas. A injeção da amônia e das aminas orgânicas pode gerar interação com HCl na formação do  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , desta forma, devem ser dosadas em pequenas concentrações e específicas. Três fatores em detrimento do uso da amônia como agente neutralizante são: o HCl dissolve mais rápido na água que a amônia, no ponto de orvalho da água; o ponto de formação do sal é além do ponto de orvalho da água e há dificuldade na dosagem. Sobre a correção de temperatura, pode não ser eficaz, uma vez que internamente não se pode garantir fluxo de calor e produtos, bem distribuídos; podendo haver regiões mais frias ou com menor fluxo (AKPANYUNG, LOTO e FAJOBI, 2019).

### **2.5.5 Determinação de cloretos no petróleo**

Duas normas regem a determinação de cloretos no petróleo: ASTM D 3230-13 e ASTM D 6470-99. No entanto, há vários métodos analíticos que podem ser utilizados. Uma das técnicas é a volumetria pelos métodos de Mohr, Vollard e Fajans que utilizam titulação com soluções a base de prata. Técnicas baseadas em outros princípios podem ser utilizadas com a coulometria, que consiste na medida de elétrons para completar uma reação de eletrólise, de acordo com a Lei de Faraday. A cromatografia de íons, realiza a separação e determinação das espécies iônicas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, resultado das interações em relação à fase móvel e à estacionária. Um método muito utilizado para determinação de sais no petróleo é a condutividade, que mede o comportamento da solução de petróleo diluída em solvente orgânico, a uma temperatura controlada e diante da aplicação de uma corrente elétrica alternada (CHIMIN, 2013).

### 3 METODOLOGIA

O trabalho científico é a produção de conhecimento, a respeito de um objeto de estudo e através de métodos específicos, para que tenha valor social (VIEIRA, 2012). O trabalho foi uma pesquisa através de livros, publicações de jornais impressos e digitais, anais de congressos, artigos de revistas, além de documentos de referência utilizados na indústria de refino mundial.

Foi elaborado em quatro etapas, a primeira foi uma revisão da literatura, sobre corrosão, com ênfase nos processos corrosivos que desencadeiam a formação do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nas regiões de topo de torres de fracionamento de petróleo. A segunda, uma explanação dos processos em uma refinaria, desde a chegada do petróleo cru até o topo da torre fracionadora da UCR, de forma comparativa entre as torres atmosférica da UDA e a torre fracionadora da UCR. A terceira parte chama atenção para os processos corrosivos na UCR com um olhar mais de perto para a região da NP. Por último, um resumo de alguns estudos de caso com ocorrências reais de corrosão, por  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , em unidades de processamento de hidrocarbonetos, inclusive em outras regiões e unidades além do topo da atmosférica da UDA, onde se encontra mais pesquisas com relação ao ataque de sais de cloretos.

### 4 ESTUDOS DE CASOS

Serão apresentados alguns estudos de caso, publicados em dois artigos, após ocorrências de corrosão e incrustação por  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dentre eles, um caso onde a ocorrência se deu numa bomba de NP, região onde pouco se espera a ação dos sais de cloreto, muito embora as condições de processo indiquem essa possibilidade.

#### 4.1 AN OVERVIEW OF AMMONIUM CHLORIDE ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) CORROSION IN THE REFINING UNIT (AKPANYUNG, LOTO e FAJOB, 2019)

O artigo traz uma visão geral da problemática da ocorrência do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  destacando a questão dos materiais de construção de uma refinaria. Cita os fatores que levam à ocorrência do cloreto de amônio em uma UDA e no hidrocessamento, destacando a hidrólise dos sais de cloreto e os mecanismos de reação. Traz alguns estudos de caso e por fim, uma análise laboratorial do ataque do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a diversas espécies metálicas.

### **4.1.1 Estudo de caso 1**

Uma refinaria A trocou a carga de óleo cru oportunamente por outro com altos teores de contaminantes e tentou mitigar com adição extra de neutralizante, já que as unidades que processam óleo cru não deram conta da alta carga de cloretos. O neutralizante adicional elevou a temperatura de formação de sal em 11°C acima do ponto de orvalho da água ocasionando problemas de corrosão e incrustação. Foi reduzida força de ação básica do neutralizante para aproximar a temperatura de formação do sal à do ponto de orvalho da água. Outro refinador utilizou do mesmo artifício com o neutralizante para resolver os mesmos problemas em sua unidade.

### **4.1.2 Estudo de caso 2**

Uma refinaria B enfrentou problemas de rachaduras em trocadores de calor, consequência de corrosão sob tensão, causados pela carga contaminada após vazamento e correntes de reprocessamento que elevaram a contaminação por cloretos orgânicos a 50 ppm, quando a contaminação usual por inorgânicos é de 4 ppm. O pH no ponto de orvalho da água aproximou-se de pH 0 e a temperatura de formação do sal elevou-se para 132°C, resultando em deposição e corrosão em todo circuito de topo; pois a lavagem dos sais com água estava aquém das novas necessidades.

### **4.1.3 Estudo de caso 3**

Em uma refinaria C, a perda de pratos em uma torre regeneradora causou uma diminuição de temperatura que provocou menor fluxo de água para um segundo estágio de permutadores de calor a ar, provocando corrosão e seguinte incrustação. A mudança de temperatura numa torre causou menor fluxo de água. No início do problema o baixo fluxo causou corrosão estimada entre 1,90  $\text{mm}^{-1}$  e 2,54  $\text{mm}^{-1}$ , com a seguinte incrustação não houve mais corrosão, pois, o sal estava seco. Ao diluir o sal em água, chegou-se a  $\text{pH} < 1$ , o que comprovou que a ação corrosiva se dá com o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  na presença de água. Relacionou-se uma taxa de corrosão entre 1,27  $\text{mm}^{-1}$  e 1,52  $\text{mm}^{-1}$  a uma faixa correspondente de umidade entre 20% a 40%.

#### 4.1.4 Influência da umidade na corrosão por NH<sub>4</sub>Cl em metais utilizados em refinarias

Uma pesquisa foi realizada para verificar a influência da umidade na corrosão provocada pelo NH<sub>4</sub>Cl em aço carbono, aço inox 304, aço inoxidável duplex, titânio grau 2, liga monel 400, latão-alumínio e aço carbono aluminizado no ambiente correspondente ao fluxo de efluentes de reatores de hidrocessamento com os materiais mais utilizados em refinarias. O estudo foi realizado em um ambiente em temperatura controlada a 80°C, 1atm e variação de umidade relativa (UR) entre 20% e 80%, durante 100 horas. Os cupons foram completamente inseridos em NH<sub>4</sub>Cl em pó em recipientes de cilíndricos de politetrafluoroetileno (PTFE). A perda de massa revelou a taxa de corrosão e a câmara controlada também mediu a absorção de umidade pelo NH<sub>4</sub>Cl sólido. Na Tabela 4 encontra-se os respectivos resultados.

**Tabela 5:** Taxa de corrosão de metais mais utilizados em refinarias

<b>Metal</b>	<b>Umidade Relativa (%)</b>	<b>Taxa de Corrosão (mmy<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diagnóstico da Corrosão</b>
Aço carbono	50	7.15	Corrosão agressiva generalizada
	80	1.35	
Aço carbono aluminizado	60	1,54	Corrosão agressiva generalizada
Latão-alumínio	60	1,54	Corrosão agressiva generalizada
Titânio grau 2	50	0.24	Corrosão generalizada
	60	0.25	
Liga monel 400	50	0.24	Corrosão generalizada
	60	0.25	
Aço inoxidável duplex	50	~0,00 com presença de pite	Corrosão por pite
	60		
Aço inox 304	50	~0,00 com presença de pite	Corrosão por pite
	60		

**Fonte:** AKPANYUNG, LOTO e FAJOBI, 2019 apud TOBA, 2012

A UR entre 20% e 40% não provocou corrosão generalizada, nem pite. O teste revelou que a taxa de corrosão provocada pelo cloreto de amônio e a quantidade de água no sal, são funções da UR crítica.

## 4.2 CORROSION IN CRUDE OIL DISTILLATION UNIT OVERHEAD: A RECENT CASE STUDY (AHMED, 2021)

Mesmo com todas as técnicas e conhecimento disponíveis a respeito da formação dos sais de cloretos em regiões de topo de torres atmosféricas, a previsão se sua formação é difícil devido aos mecanismos de formação e ao comportamento das espécies químicas envolvidas. Além do estudo dos mecanismos a partir do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{HCl}$ , foi realizada uma pesquisa das condições operacionais, análise nos materiais de construção de vários equipamentos e suas partes e ensaios analíticos dos precipitados encontrados dentro da torre atmosférica.

### 4.2.1 Estudo de caso

Com problemas na qualidade de produtos e dificuldade de controlar as variáveis operacionais, uma UDA sofreu parada forçada para investigar uma possível obstrução nos tubos do forno. Embora houvesse problemas no forno, havia também problemas na saída de querosene e diesel da torre atmosférica, além da dificuldade de se manter o perfil de temperatura; esses problemas exigiram nova parada forçada.

A torre aberta para investigação possui liga monel 400, aço carbono e aço inox martensítico SS410. A liga monel 400, cobre toda a região de topo, a região intermediária de maior proporção é de aço carbono e o fundo de inox SS410. A Figura 18 mostra o estado da bandeja de liga monel, a Figura 19 mostra como ficou um prato de inox SS410 e a Figura 20 detalha a saída de querosene obstruída; todas mostram severa corrosão e incrustação nos internos da torre, independente da qualidade do metal constituinte.

**Figura 18:** Bandeja de monel



**Fonte:** AHMED, 2021

**Figura 19:** Prato de inox SS410



**Fonte:** AHMED, 2021

**Figura 20:** Bocal de saída de querosene



**Fonte:** AHMED, 2021

Observa-se corrosão intensa em toda extensão da bandeja da Figura 18 e na Figura 19, com incrustação de sais amarelados de enxofre e esbranquiçados de amônia. A perda do funcionamento das válvulas, o alargamento do diâmetro original dos furos e alta incrustação prejudicavam o fracionamento. Na Figura 20, em detalhe, o bocal de saída de querosene está praticamente obstruído.

Sabia-se que o problema estava no teor de sais no petróleo muito além do previsto para um projeto sem dessalgadora, cerca de 119 ppb, com picos de 355 ppb. Para sedimentar a teoria da ocorrência dos sais de cloretos serem o motivo da devastação sofrida pela torre, foi realizada análise química do material coletado nas bandejas e constatado que 91% não evaporou a 500°C e solubilizou em solução acidificada com HCl.

Além da análise química e constatação a presença de sais de cloretos, realizou-se uma pesquisa em relação à metalurgia da torre, mesmo tendo sido construída sob as normas e práticas mais reconhecidas e recomendadas para projetos de refinarias. A análise mostrou que na região superior, as válvulas e pratos eram de liga monel conforme projeto, mas as ferragens eram de aço inox, revelando um erro de montagem interna da torre. No entanto, mesmo a liga monel sendo indicada por ser bastante resistente a regimes extremos, a sua constituição química com níquel-cobre 30%-ferro, a deixa vulnerável a agentes como ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e sais de mercúrio que são potencializados pela interação com o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

A corrosão pelo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  junto com HCl foi o motivo dos danos extremos nos internos da torre atmosférica. Como medidas a serem tomadas, sugeriu-se um teor de água

e sedimentos menor que 1% após decantação do petróleo e no máximo 30 ppb no teor de sais após dessalgadora. Além de rever o sistema de tratamento químico e lavagem com água, de acordo com a nova realidade da refinaria.

### 4.3 AMMONIUM CHLORIDE CORROSION IN THE REFINERY INDUSTRY (MAHAJANAM *et al.*, 2017)

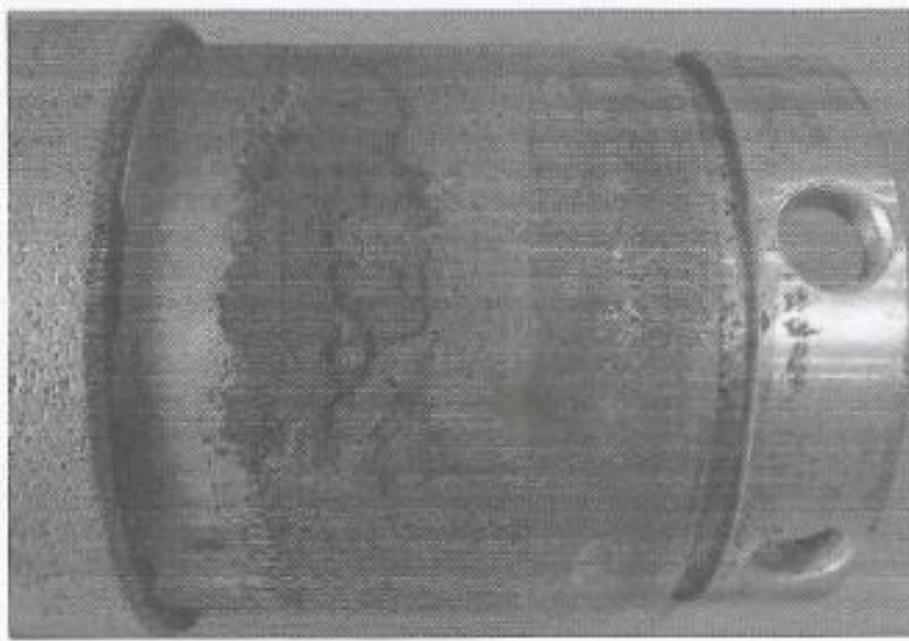
No regime de ocorrência do  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , é possível que o íon  $\text{Cl}^-$  tenha força suficiente para evitar que o aço inox seja repassivado pelo oxigênio. Ao tentar mudar para outro inox mais resistente como liga de níquel (*alloy 825*) ou duplex SS o problema apenas mudou de deposição do sal para corrosão sob tensão fraturante por cloreto. A decisão do metal envolve muitos fatores, aumentar o poder anticorrosivo da liga ou mesmo realizando um cladeamento, pode apenas amenizar bastante o problema, mas nunca deixará o sistema imune à ação corrosiva do  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Embora os fatores que proporcionem o ataque sejam conhecidos, o artigo traz que a corrosão pelo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  é extremamente imprevisível e mesmo modelos de laboratório não conseguem prever a taxa de corrosão. Ainda acrescenta que nem sempre o controle operacional, material e químico são medidas suficientes.

#### 4.3.1 Estudo de caso

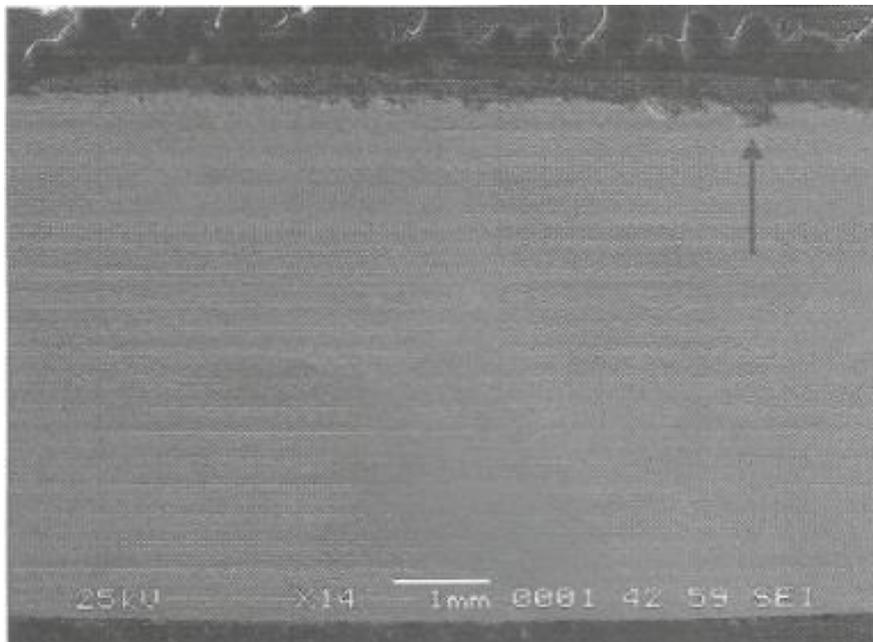
Uma bomba de nafta pesada, sofreu ação corrosiva severa na luva (anel de proteção) do eixo. Cortou-se a seco uma parte das áreas atacadas de forma que se manteve preservada a estrutura e a composição da corrosão. A luva danificada pode ser observada na Figura 21 e, na parte superior direita da Figura 22, tem-se um pite intacto na face cortada. Um detalhe do pite da Figura 22 pode ser observado na Figura 23, estas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MAHAJANAM, 2017).

**Figura 21:** Luva do eixo da bomba de nafta pesada danificada por corrosão



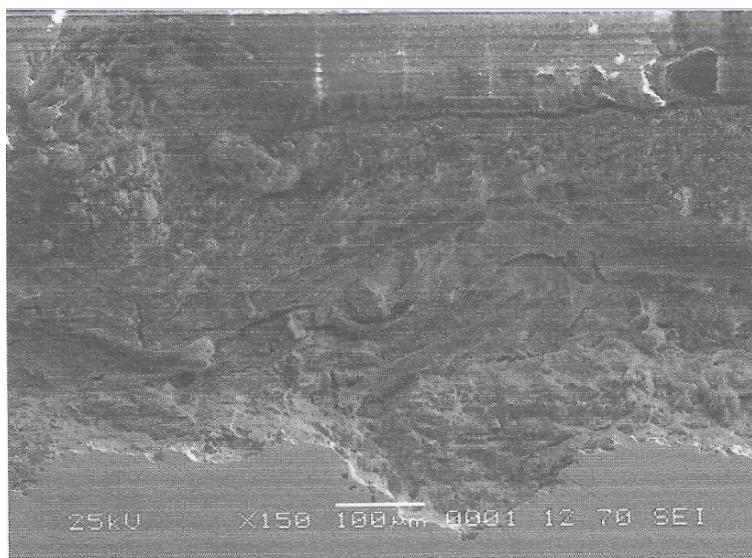
**Fonte:** MAHAJANAM, 2017

**Figura 22:** Pite intacto após corte, na parte superior direita



**Fonte:** MAHAJANAM, 2017

**Figura 23:** Detalhe do pite da Figura 22



Fonte: MAHAJANAM, 2017

Além do detalhe da Figura 23, obtida por microscopia eletrônica de varredura, foi realizada análise por espectroscopia por energia dispersiva e encontrados cloretos, confirmando que a bomba estava recebendo NP contaminada com sais produzidos no interior da torre. Concluiu-se que os danos foram devido ao ataque de sais ácidos e que esses sais ameaçam outros equipamentos no circuito da NP, como tubulações e superfícies de permutadores de calor. Observou-se que acaso ocorram esses sais no topo da torre atmosférica, os internos estariam em perigo. Sugeriu-se prevenir a ocorrência dos sais e modelagem iônica para identificar as condições de formação do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e sal amina-Cl a partir da água decantada do petróleo e da dessalgadora, auxiliando na escolha do melhor neutralizante para o processo.

Combater esses mecanismos de corrosão requer uma grande dedicação e as indicações são minimizar as entradas de água do processo e as fontes de cloretos no óleo além de controlar as temperaturas de processo, no entanto se a precipitação for inevitável, deve-se instalar aplicação de água de lavagem em pontos estratégicos e eficientes. A quantidade de água deve ser maior que a necessária para condensar a água no ponto de injeção e evitar que soluções diluídas, porém corrosivas do sal prejudiquem os sistemas inferiores.

O circuito da NP inicia-se na última retirada lateral, próxima ao topo de uma torre atmosférica, assim como da fracionadora da UCR. É oportuno lembrar: uma vez que a maioria dos casos citados relatam a saída de topo de torres atmosféricas das UDAs, as

condições ambientais em ambas unidades são análogas. E, uma vez que há a mudança na matriz de petróleo das refinarias, os mecanismos de ocorrência do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  são influenciados diretamente. Posto isso, é possível que a região da NP de uma UCR esteja sob processo de corrosão e incrustação acelerados, que mereçam atenção urgente.

## 5 CONCLUSÕES

A corrosão é um processo natural que afeta constantemente a indústria do refino mundial ocasionando acidentes de várias dimensões. Cada processo ou sistema está exposto aos riscos de corrosões específicas de acordo com a natureza produto processado, condições de engenharia e variáveis operacionais, assim como os sistemas de NL e NP, no topo das torres atmosféricas de UDAs. As temperaturas de 150°C, presença de sais de cloreto hidrolisados e água são algumas condições para a formação do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  que pode levar a uma taxa de corrosão de  $2,54 \text{ mmy}^{-1}$ . Essa disciplina é bastante tratada na literatura, que propõem como medidas preventivas e de controle: uma melhor decantação do petróleo, dosagem mais eficiente de neutralizantes, controles operacionais de temperatura e pressão e melhor escolha da metalurgia utilizada nesses sistemas.

Relativo à UCR, não há tantos trabalhos que relatem a presença de sais de cloreto, no entanto, as regiões da NP e NL na UCR são análogas às da UDA. Além de faixa de temperatura, abaixo de 200°C, outras condições específicas da UCR favorecem a formação do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como: temperaturas acima do início da hidrólise dos sais de cloreto que ocorre em 121°C, chegando a 500°C na saída dos fornos; grande volume de água utilizada no processo na forma de vapor de aceleração nos fornos e para purga e resfriamento do coque além de reaproveitamento de correntes de resíduo externo à UCR.

Muito embora haja previsão de corrosão por  $\text{NH}_4\text{Cl}$  no topo da fracionadora da UCR, as condições da NP também podem oferecer esse risco. Diante das informações compiladas neste trabalho chega-se à conclusão de que o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  é uma ameaça real para a região da NP na UCR, assim como a NL. Nos estudos de caso, a maioria de ocorrências justifica a maior atenção dada às UDAs, no entanto, o caso relatado por Mahajanam *et al.* (2017) é um alerta para todas as refinarias que possuem retiradas de NP, inclusive nas UCRs.

A menor possibilidade de ocorrência de um evento perigoso como a corrosão acelerada pelo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em sistemas de topo, seja de UDA ou UCR, deve ser tratada sempre lembrando os casos catastróficos trazidos. Eventos catastróficos em refinarias prejudicam a economia a nível mundial e os prejuízos vão além de exorbitantes somas. Mesmo quando não causam vítimas humanas, todos os envolvidos são afetados: a empresa, a economia em geral e todas as pessoas que direta e indiretamente fazem parte da cadeia produtiva dos derivados do petróleo.

## 6 DISCUSSÃO SOBRE TRABALHOS FUTUROS

Basicamente, há três causas básicas de corrosão em uma refinaria: devido à carga de petróleo, devido a produtos químicos utilizados no processo e às condições de processo. Investigar o nível de contaminantes na carga é importante porque em algum ponto do processo eles vão causar corrosão, mesmo que a ação seja mitigada em estágios anteriores (AL-MOUBARAKI e OBOT, 2021). Trabalhos futuros devem observar não só a questão dos contaminantes, mas também a pesquisa em formas de imunização aos ataques inerentes ao refino de petróleo.

### 6.1 MODELOS DE PREVISÃO DA CORROSÃO

Embora haja modelos de previsão da corrosão, há uma dificuldade de se prever o comportamento da corrosão no refino, devido ao regime caótico e instável que é o processamento de derivados de petróleo. Desta forma, sugere-se estudos para o desenvolvimento de modelos que consigam prever as taxas de corrosão em tempo real (AL-MOUBARAKI e OBOT, 2021; GENTIL E CARVALHO, 2022).

### 6.2 INIBIDORES DE CORROSÃO PARA ALTAS TEMPERATURAS ECOLOGICAMENTE VIÁVEIS

Muito embora haja inibidores de corrosão a base de nitrogênio, estes não têm boa eficiência a temperaturas acima de 150°C, além de causarem, em muitos casos, o surgimento de novas espécies corrosivas como o NH<sub>4</sub>Cl. Os inibidores eficientes a altas temperaturas, não cumprem as exigências legais. Neste sentido, a pesquisa de novos inibidores de corrosão é um desafio que merece atenção (MAHAJANAM *et al.* (2017); AL-MOUBARAKI e OBOT, 2021).

### 6.3 REVESTIMENTO COM NANOMATERIAIS

A pesquisa com nanomateriais como o grafeno é uma saída ecologicamente viável que merece atenção devido às propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Mesmo já esteja sendo utilizado para revestimentos externos com êxito, a pesquisa para uma utilização mais abrangente contra a corrosão é muito oportuna. Um exemplo foi a

avaliação do grafeno como agente passivador em superfície de cobre, que mostrou a proteção eficiente na superfície das placas de cobre que foram testadas com uma solução ácida (JANUARIO; REMÉDIO e SOUSA, 2016; AL-MOUBARAKI e OBOT, 2021). Embora pesquisas estejam sendo feitas, o ambiente do refino oferece desafios grandes e oportunidades de tamanho análogo.

#### 6.4 ESTUDO DA EVOLUÇÃO DE CLORETOS EM UCR

Os sais de cloreto não têm chamado a atenção na UCR, mas relativo à UDA há vários trabalhos publicados. As mesmas técnicas podem ser utilizadas como ponto de partida para gerar pesquisas e base de dados, relativos ao comportamento das espécies salinas antes, durante o processo severo da UCR e após deixarem a unidade. Tais análises podem elucidar suspeitas relativas à crescente utilização do petróleo do pré-sal nas refinarias como um todo, não só nas UDAs (CHIMIN, 2013).



ENDERS, MICHELE STÉFANI PETERS. **Métodos Analíticos para Identificação e Quantificação de Espécies Salinas e Sedimentos em Petróleo**. Tese de Doutorado, Santa Maria, RS: UFSM, 2019.

FAHIM, M A.; AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S.. **Introdução ao Refino de Petróleo**; Rio de Janeiro; Elsevier; p. 41,144-164; 2012.

FERREIRA, DANILO O.; SANTAROSA, BIANCA P.; SACCO, SORAIA R.; PEREIRA, PRISCILA F. V.; CAMILO, STÉFANY L. O.; LISBÔA, JÚLIO A. N.; GONÇALVES, ROBERTO C. Excreção fracionada urinária de sódio, potássio e cloreto em cordeiros suplementados com cloreto de amônio para prevenção de urolitíase. **Jornal Pesquisa Veterinária Brasileira**, vol. 38 (5), p. 870-874, 2018.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, vol.6(2), p. 293-309, 2013.

FUP, FEDERAÇÃO ÚNICA DOS PETROLEIROS. **Fogo: desmonte deixa refinaria em chamas**. Disponível em: < <http://sindipetroba.org.br/2017/noticia/9024/fogo:-desmonte-deixa-refinaria-em-chamas>> Nazaré, 2018. Acesso em: 07/05/2023.

GAUTO, MARCELO. **Petróleo e gás: princípios de exploração, produção e refino**. Porto Alegre: Bookman, 2016. p. 171-175.

GENTIL, VICENTE; CARVALHO, LADIMIR JOSÉ DE. **CORROSÃO**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2022.

INSPEÇÃO DE EQUIPAMENTOS. **Caso 066: Explosão em Refinaria da Conoco-Phillips (2001)**. Disponível em: < <http://inspecaoequipto.blogspot.com/2014/03/caso-066-explosao-em-refinaria-da.html>>. Acesso em: 27/04/2023.

ISAÁK, GYÖRGY; BOHÁCS, GYÖRGY; KRÓJER, ANTAL; NAGY, TIBOR. Upgrading of Refinery's Corrosion Management System. **Goriva i Maziva (Fuels and Lubricants)**, v.52, p.144-156, 2013.

JANUARIO, A.C.; REMÉDIO, B.R.; SOUSA, R.A. Avaliação do Uso de Grafeno Como Agente Passivador em Superfície de Cobre. **Revista Virtual de Química**, vol.8(6), no prelo, 2016.

KOCH, GERHARDUS H.; BONGERS, MICHIEL P.H.; THOMPSON, NEIL G.; VIRMANI, Y. PAUL; PAYER, J.H. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States. **Federal Highway Administration**, Virginia, Publication N° FHWA-RD-01-156, 2002, p. 1-10.

LAIER, PATRICIA; GONÇALVES, FRANCISCO; SILVA, ORILDO LIMA DE. **A PETROBRÁS FATIADA: Prejuízos para a Engenharia e Soberania Nacionais**. 1 ed. Natal: Associação Profissional de Geólogos do Rio Grande do Norte - AGERN; Sindicato dos Geólogos no Estado de São Paulo - SIGESP; Federação Brasileira de Geólogos - FEBRAGEO, 2022. p. 25-28, 34-36, 45,46.

LIBARDI, RODOLFO; GIOMETTI, CARLA. Análise da Corrosão por Pite e Corrosão Intergranular por Aços Inoxidáveis Austeníticos e Duplex Fundidos. In: 67° Congresso ABM, 67, 2021, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...** Rio de Janeiro, RJ: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2021, p. 1623-1633.

MAHAJANAM, S.; ADDINGTON, F.; BARBA, A.; COPPLE, B.; CUENCA, N.; FOLSE, J.; MAO, Y.; WHITE, J.; WILLIAMSON, K.. Ammonium Chloride Corrosion in the Refinery Industry. In: NACE International Corrosion Conference & Expo, 2017, Pasadena, **Anais...** Pasadena, Pinnacle Advanced Reliability Technologies, Paper N° 9574, 2017, p. 1-11.

MATLAKHOV, ANATOLIY NIKOLAEVICH. **Corrosão e Proteção dos Materiais**. 1° ed. Jundiaí, SP: Paco, 2021. p. 22, 35.

McCAIN, WILLIAM D., Jr. The Properties of Petroleum Fluids. 2nd Ed. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1993. p. 35-40, 438, 439.

MELIN, M.; BAILLIE, C., McELHINEY, G. **Deposición de Sal em Unidades de Concentración de Gases de la FCC**. Grace Davison Refining Technologies. Europe, Issue n° 107. Middle East, 2010.

MEYERS, ROBERT A. **Handbook of Petroleum Refining Processes**. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2003. p. 12.15-12.87.

MOREIRA, FABRÍCIA S.; SEIDL, PETER R.; GUIMARÃES, MARIA J. O. C.. A Importância das Novas Unidades de Coqueamento Retardado no Mercado de Combustíveis. In Rio Oil & Gas Expo 2008: **Anais...** Rio de Janeiro, RJ, IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo, 15 a 18 de setembro de 2008. p. 1-7.

NACE Internacional. **Corrosion Control in Refinery Industry**. July, 2013.

PERRONI, OTTO VICENTE. A Indústria Petroquímica no Brasil. 1ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. p. 145,146.

PETROBRAS, 2019. **COQUE VERDE DE PETRÓLEO: Informações Técnicas**. Rio de Janeiro, 2019.

PETROBRAS, 2021. **Naftas Petroquímicas: informações técnicas**. Disponível em <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUK EwiHh5iFkMD-AhWIKrkGHbGaCUEQFnoECAwQAQ&url=https%3A%2F%2Fpetrobras.com.br%2Fdata%2Ffiles%2F14%2F13%2F1A%2FEA%2FFF8E7105FC7BCD7E9E99EA8%2FManual%2520de%2520Naftas%2520Petroquimicas%25202021.pdf&usq=AOvVaw3KIqdHublRj8m9AIB-I5p0> . Acesso em 23/04/2023.

PETROBRAS, 2022. **Petróleo do pré-sal representa 73% da produção total da Petrobras no 3° trimestre de 2022**. Disponível em: <https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/petroleo-do-pre-sal-representa-73-da-producao-total-da-petrobras-no-3-trimestre-de-2022.htm#:~:text=home-.Petr%20do%20pr%C3%A9%20sal%20representa%2073%25%20da%20produ%C3%A7%C3%A3o%20total%20da,no%203%C2%BA%20trimestre%20de%202022&text=A%20Petrobras%20manteve%20uma%20s%C3%B3lida,em%20linha%20com%20o%20T22..> Acesso em 06/05/2023.

REVIE, R. WINSTON; UHLIG, HERBERT H. **CORROSION AND CORROSION CONTROL: A Introduction to Corrosion Science and Engineering**. 4th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008. p.

SILVA, CLEITON CARVALHO; RAMOS JÚNIOR, JOSÉ MATHIAS DE BRITO; MACHADO, JOÃO PAULO SAMPAIO EUFRÁSIO; SANT'ANA, HOSIBERTO BATISTA DE; FARIAS, JESUALDO PEREIRA. **Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Utilizados como Revestimento de Torres de Destilação de Petróleo**. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador. 3 Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.

SOARES, GLÓRIA MARIA GOMES; BARROAS, FRANCISCO CARLOS DA COSTA; GONÇALVES, NATALIE JORGE; PALA, DANIELLE MARTINS; NADOLNI, ALINE VOIGT. Desenvolvimento da Tecnologia de Processamento de Resíduo Atmosférico em Unidade de Coqueamento Retardado. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference, 2008, Rio de Janeiro, RJ, **Anais...** Rio de Janeiro, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP, 2008

SOTELO, F. F. **Aplicação da Espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização de petróleo: simulação de uma unidade de destilação atmosférica**. 2006. 154 p. TESE (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

SZKLO, ALEXANDRE SALEM; BONFÁ, MÁRCIO HENRIQUE P.; ULLER, VICTOR COHEN. **Fundamentos do Refino do Petróleo: Tecnologia e Economia**. 3.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. p. 1-13, 40, 44, 231-233, 332, 333.

TERZI, R., MAINIER, F. B. **Monitoramento da corrosão interna em plataformas offshore**. *Tecno-lógica*, 12(1): 14-21, 2008.

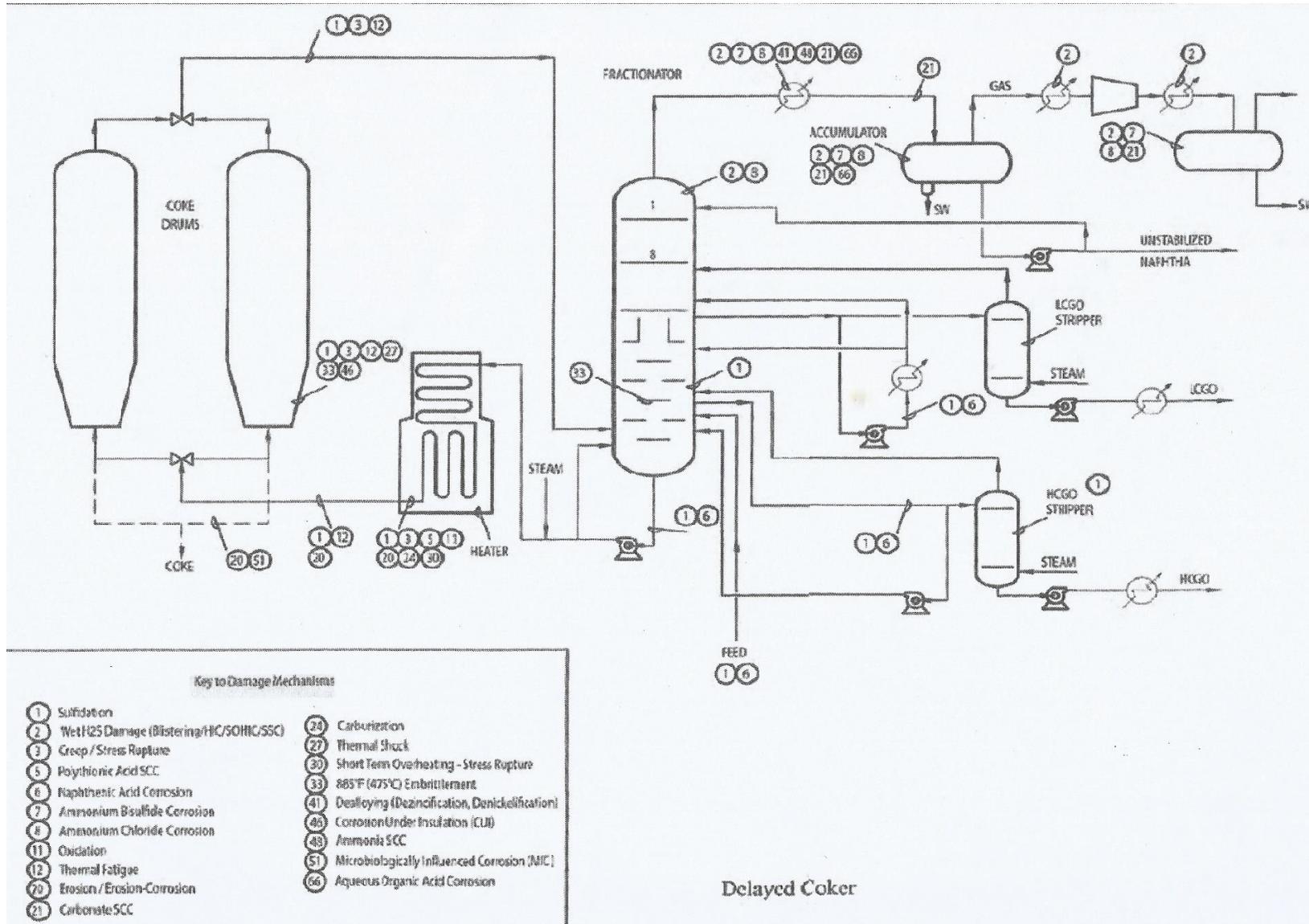
VIEIRA, JOSÉ GUILHERME SILVA. **Metodologia de Pesquisa Científica na Prática: Módulo básico**. 1.ed. Curitiba: Fael, 2012. P. 6-8.

WOOD, MAUREEN HERATY; ARELLANO, ANA LISA VETERE; WIJK, LORENZO VAN. **Corrosion-Related Accidents in Petroleum Refineries: Lessons learned from accidents in EU and OECD countries**. European Commission Joint Research Centre. Luxemburgo: Escritório de Publicações da União Europeia, 2013.

## **APÊNDICES**



## APÊNDICE B: Processos corrosivos na UCR



Fonte: API RECOMMENDED PRACTICE 571, 2021