

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP

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

UMA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM TUBULAÇÕES DE AÇO INOX E AÇO CARBONO POR GASES DE QUEIMA UTILIZADOS NA EXPLOTAÇÃO DO PETRÓLEO

Luciene Santos de Carvalho¹, Sérgio Bello Neves¹, Jéssica Sant'Ana¹, Flávio Pavan Matos¹, Ricardo Vasconcelos Lopez¹; Kelly Cirne Mascarenhas¹, Wagner Teixeira¹

¹ Universidade Salvador – Departamento de Engenharia e Arquitetura, Av. Cardeal da Silva, 132 – Federação, CEP – 40220-141, Salvador – BA,
E-mail: luciene.carvalho@unifacs.br

Resumo – Atualmente a indústria química e petroquímica enfrenta grandes problemas na emissão de gases oriundos da queima de derivados do petróleo, principalmente devido ao impacto ambiental. Este trabalho busca a melhor tecnologia para o aproveitamento destes gases na recuperação avançada de poços maduros de petróleo. Os experimentos executados no laboratório foram simulações de condições reais de processo, a partir da utilização de uma planta piloto, para a avaliação da corrosão causada pela interação de gases, tais como NO₂ e SO₂, com os materiais das tubulações, em meios aquosos e não aquosos. Foram obtidos dados experimentais de corrosão em aço carbono e aço inox utilizando gases de queima sintéticos contendo cerca de 600 ppm de NO₂. A principal finalidade deste trabalho é avaliar a possibilidade de utilização desses aços nas tubulações para transferência dos gases de queima das empresas emissoras até poços maduros de petróleo. A taxa de corrosão foi obtida, em *mpy*, depois de decorridos dois meses de experimentos na planta piloto. A metodologia utilizada neste trabalho segue a ASTM G31.

Palavras-Chave: Corrosão; gases de queima; exploração.

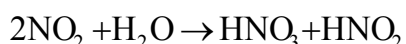
Abstract – Nowadays the chemical industry and petrochemical faces great problems in the emission of gases originating from the burn of petroleum derived, mainly due to the environmental impact. This work seeks the best technology for the use of these gases in the advanced recovery of mature wells of petroleum. The experiments performed in the laboratory were simulations of real conditions of process, starting from the use of a pilot plant, for the evaluation of the corrosion caused by the interaction of corrosive gases, such as NO₂ and SO₂, with the piping materials, in aqueous and no aqueous means. Experimental data of corrosion in steel carbon and stainless steel was obtained, using the burn of synthetic gases containing about 600 ppm of NO₂. The main purpose of this work is to evaluate the possibility of use of those steels in the piping for transfer of burned gases from the issuing companies to mature wells of petroleum. The corrosion rate was obtained, in *mpy*, after two months of experiments in the pilot plant. The methodology used in this work follows ASTM G31.

Keywords: corrosion, gas of burning, exploitation.

1. Introdução

A indústria química e a indústria de óleo e gás fabricam uma variedade de produtos que promovem grandes benefícios para a vida humana. Para criar esses produtos, a maioria dos processos químicos necessita de calor. O calor é gerado principalmente em caldeiras e fornos, os quais geralmente consomem óleo combustível, gás natural (metano) e ar, este ar ao reagir com os hidrocarbonetos a altas temperaturas, fazem com que ocorra o surgimento de várias substâncias gasosas, chamadas gases de queima que apresentam substâncias não muito desejáveis como os NO_x.

Atualmente estão sendo buscadas tecnologias de aproveitamento desses gases na exploração do petróleo para a recuperação de campos maduros. Quando surgiu a primeira tentativa de recuperação de petróleo de poços maduro em 1923, injetando gás, usou-se o gás de queima neste processo. O aumento da necessidade de recuperar o petróleo aumentou também o uso do gás de queima, e então foi constatada a grande capacidade corrosiva dos NO_x contidos no mesmo, desde então surgiram tecnologias para eliminar os NO_x das correntes gasosas. KUNG (1997) descreve que os NO_x são os principais componentes do gás de queima que provocam a corrosão nas tubulações, incluindo óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂). Esta corrosão acontece devido à exposição dos NO_x em meios úmidos, formando uma substância ácida, segundo reação abaixo, tendo como consequência a corrosão das tubulações.



Segundo Gentil (1996), a corrosão é um fenômeno que ocorre de modo espontâneo e está constantemente transformando os materiais metálicos, de modo que a durabilidade e o desempenho dos mesmos deixam de satisfazer o fim a que se destinam. Em alguns casos, pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o metal. Assim, muitas vezes o produto da corrosão de um metal é bem semelhante ao minério do qual é originalmente extraído. Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Existem dois métodos para o controle da corrosão, um deles é a utilização de inibidores e outro é o controle de emissão de NO_x.

Os inibidores de corrosão são compostos químicos que, quando adicionados ao meio corrosivo, diminuem a sua agressividade. Segundo Argent (1996), uma vasta quantidade de substâncias com características de inibição têm sido muito usadas como um dos melhores métodos para proteção contra corrosão, e muitas pesquisas visando a utilização de novos compostos, têm sido estimuladas por diversas indústrias com esse objetivo. Existem diferentes classificações para os inibidores, entre as quais estão aquelas baseadas na composição e na sua atuação. Estes podem ser classificados como anódicos, catódicos e de adsorção.

Os inibidores anódicos atuam reprimindo reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Geralmente funcionam reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando um filme aderente e extremamente insolúvel, na superfície do metal, promovendo a polarização anódica. Entre os mais eficientes inibidores anódicos de corrosão estão os cromatos, devido à proteção aliada de aplicabilidade para diferentes metais. Os cromatos solúveis são, sob várias condições, os mais efetivos inibidores de corrosão para ferro, aço, zinco, alumínio, cobre, latão, chumbo e diversas ligas. Mesmo relativamente pequenas concentrações de cromato, presentes em águas ou em soluções salinas corrosivas, ocasionam substancial redução da taxa de corrosão. Devido à elevada toxidez ao organismo humano e ao risco ambiental significativo, tem sido evitada a utilização dos cromatos.

Barstow (1998) descreveu as tecnologias utilizadas para o controle de emissão do NO_x são: controle pré-combustão, controle da combustão e controle pós-combustão. Sendo que a técnica utilizada no controle pré-combustão do NO_x é a reação do nitrogênio com hidrogênio, com um aquecimento e com uso de catalisador, formando amônia e um combustível limpo. O controle na combustão pode seguir três técnicas diferentes: redução do pico de temperatura da zona de chama, redução do tempo de residência da zona de chama e redução da concentração de oxigênio na chama. E, por último, o controle pós-combustão pode ser feito: por redução catalítica seletiva (onde existe um catalisador no sistema em que purifica o gás de queima, ou seja, elimina o NO_x), por redução não-catalítica seletiva (que envolve a injeção de um composto nitrogenado, principalmente amônia ou uréia, injetado diretamente no gás de queima quente que reagirá com o NO_x para formar água e nitrogênio molecular), por sistemas híbridos (que funciona como os dois métodos anteriores), por precipitação eletrostática, entre outros.

2. Experimental

Os testes em laboratório foram conduzidos com dois tipos de aço: o aço carbono e aço inox, de acordo com a norma ASTM G31. Os cupons foram caracterizados antes de serem inseridos na planta piloto, para fornecer uma linha de base que permitisse a comparação com os resultados do pós-teste. Este processo envolve fotografar, medir as dimensões e pesar os cupons. A ASTM recomenda medir as dimensões próximas a 0.001 polegadas e o peso medido dentro da faixa de 0.0001 g. A taxa de corrosão, em mpy, foi obtida após corrida na planta piloto, com uma mistura de composição conhecida, contendo gases de queima. Para este trabalho foi tomado como referência o gás de queima originado da queima do gás natural com ar atmosférico.

2.1. Descrição do método

Uma planta piloto foi montada no laboratório da Universidade Salvador - UNIFACS, Figura 2, para a avaliação da corrosão provocada pelo NO_2 no processo industrial de aproveitamento de gases de queima, na recuperação avançada de petróleo. A Figura 1 mostra o esquema da planta piloto, cujas condições de trabalho utilizadas neste experimento, simulam as condições de processo e será descrita de acordo com a interação dos cupons de aço inox e aço carbono com os gases. O gás de queima (A), passa pelo *Quench*, que é um vaso lavador que contém água líquida em equilíbrio com vapor d'água, a uma temperatura de aproximadamente 43°C , condição na saída da torre de *Quench* do processo.

O gás inicialmente é colocado em contato com os cupons de prova, na parte interna superior do vaso (G), enquanto que, simultaneamente, outros foram colocados no fundo do reator de vidro (F), que simula a corrosão em meio aquoso após a formação do HNO_3 , devido à absorção do NO_2 .

O gás úmido que sai do vaso de *Quench* é misturado ao gás seco, proveniente do cilindro por uma linha paralela ao vaso (D), de modo que recomponha a concentração inicial dos gases que foram absorvidos pela água. A mistura obtida é aquecida a 150°C num forno (K) e, passa por dois corpos de prova de materiais diferentes (aço carbono e aço inoxidável) contidos em tubos de vidro (M) que se encontram em paralelo, simulando assim a captação do gás de queima.

No laboratório, os gases residuais são coletados em soluções alcalinas absorvedoras (N), para minimizar o impacto ambiental causado pelo NO_2 . A água no interior do reator de vidro (F) e a solução alcalina absorvedora são monitoradas respectivamente através da concentração do HNO_3 produzido e da utilização de papel de pH para controle da concentração de NO_2 . A Figura 2 ilustra planta piloto, montada no laboratório da UNIFACS.

ESQUEMA DA PLANTA PILOTO DE CORROSÃO

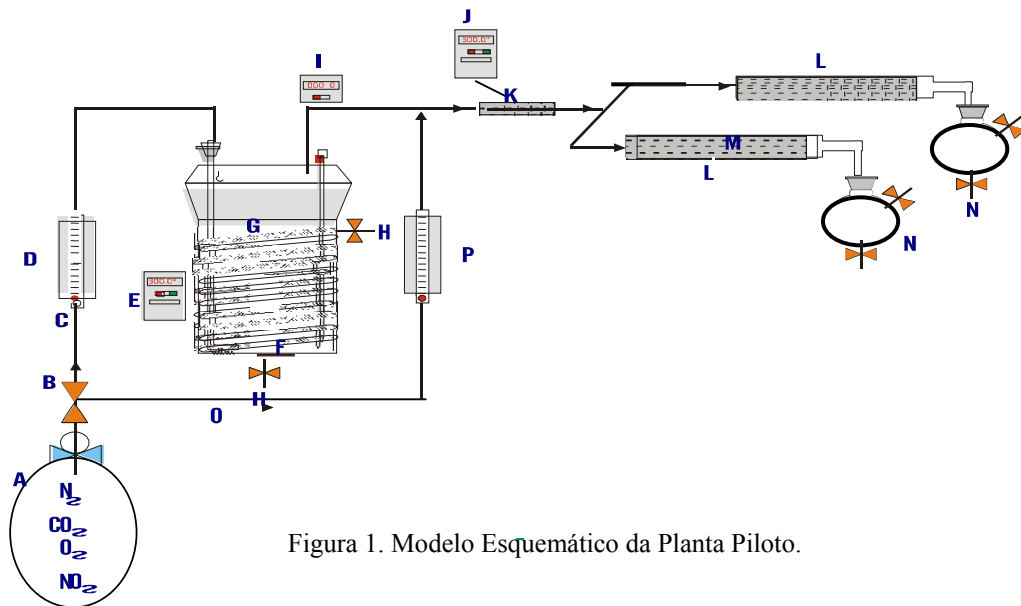


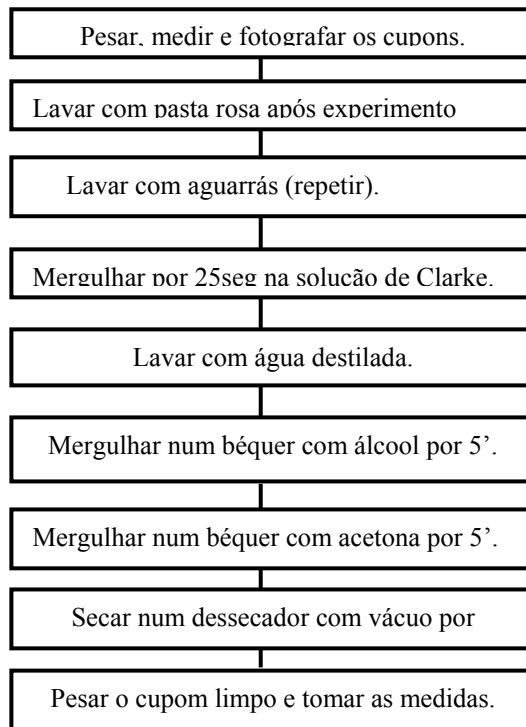
Figura 1. Modelo Esquemático da Planta Piloto.



Figura 2. Planta piloto no laboratório da UNIFACS.

2.2 - Tratamento dos cupons

A princípio, os cupons são pesados e fotografados antes de serem utilizados. Após os testes, são retirados e então, efetuado o tratamento químico indicado pela ASTM 381, como descrito no Fluxograma 1.



Fluxograma 1. Método para tratamento dos cupons.

3 – Resultados e Discussão

De acordo com os resultados experimentais, a maior perda de massa ocorreu com o cupom que se encontrava mergulhado na solução aquosa dentro do reator (F). A solução aquosa de ácido nítrico, formada pelos gases provenientes do cilindro contendo NO_2 e água, foi bastante corrosiva aos cupons de aço carbono (ACP 261) contra a referência (ACP 326) e muito menos corrosiva aos de aço inox (017024) contra a referência (017083) como mostra a Figura 3.



Figura 3. Cupons de aço carbono (ACP 261), à esquerda; e aço inox (017024), à direita.

No interior do reator (G), a composição formada por vapor d'água e os gases de queima, formando uma atmosfera ácida, o cupom de aço carbono (ACP 374) contra a referência (ACP 326), apresentou expressiva taxa de corrosão em relação ao cupom de aço inox (017034) contra a referência (017083) mostrada da Figura 4.



Figura 4. Cupom de aço carbono (ACP 374), à esquerda, e cupom de aço inox (017034), à direita.

Na saída da planta piloto, após o forno (N), os cupons de aço carbono (ACP 240) contra a referência (ACP 326) e aço inox (017025) contra a referência (017083), apresentaram o menor índice de corrosão de todo o sistema, apesar da maior concentração de NO_x , devido a mais baixa umidade do sistema. A Figura 5 ilustra as fotos dos cupons neste ponto.



Figura 5. Cupom de aço carbono (ACP 240), à esquerda, e aço inox (017025), à direita.

Para o cálculo da taxa de corrosão foi usada a Equação 1, apresentada por Gentil (1996):

$$\text{Taxa de corrosão} = (P_i - P_f) \times 22,3 \times 10^3 \div D \times A \times T \quad (1)$$

Sendo que P_i igual ao peso inicial (g); P_f igual ao peso final (g); D igual à densidade (g/cm^3); A igual à área (pol^2) e T igual ao tempo de exposição (dias).

Dados: 1 pol = 25,4 mm, densidade do aço carbono (g/cm^3) = 7,86 e densidade do aço inox (g/cm^3) = 7,90.

Com a Equação 1 calculamos a taxa de corrosão para cada cupom, e os resultados calculados são encontrados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados Teste para Corrosão.

Nº do cupom	Referência	Peso inicial: P_i (g)	Área (pol^2)	Peso final: P_f (g)	Perda de massa ($P_f - P_i$) (g)	Taxa de Corrosão (mpy)
01	ACP 261	8,49149	1,16724	8,30476	0,18673	10,0861 ± 1
02	ACP 374	8,39836	1,17459	8,38233	0,01603	0,86043 ± 0,02
03	ACP 240	8,48778	1,18095	8,48102	0,00676	0,36090 ± 0,01
04	017025	9,10093	1,15356	9,09796	0,00297	0,16150 ± 0,002
05	017034	9,09409	1,14153	9,09143	0,00266	0,14617 ± 0,002
06	017024	9,03436	1,14263	9,03086	0,0035	0,19214 ± 0,002

Os resultados mostram que os valores de corrosão obtidos, em *mpy*, para os aços inox e carbono variam quando se faz o contato destes materiais com o gás de queima, com e sem umidade. A corrosão foi muito mais acentuada no aço carbono, principalmente na presença de umidade. Com a tentativa de viabilizar o transporte de gases de queima em relação aos custos de processo, avaliamos a possibilidade de utilização de tubulações com aço carbono, que é de menor custo que o aço inox. Neste caso o teor de umidade deve ser reduzido a um valor mínimo e o NO_x deve ser controlado no processo, através de técnicas de controle da combustão, Barstow (1998), ou de uso de inibidores específicos, Brooman (2002), já que foi verificado que a maior taxa de corrosão obtida para o aço carbono, 10,08 *mpy*, ocorreu na presença de umidade e NO_x . Sendo que o aço inox poderá ser utilizado em qualquer ponto no sistema.

4. Agradecimentos

ANP, MCT/Finep/CT-Petro, CNPq, Petrobrás

5. Referências

ARGENT, C.J., KOKOSZKA, C.L., DALE, M. J., INDMARSH, M.W. A Total System Approach to Sweet Gas Corrosion Control by Inhibition, British Gas plc., march 1996.

- ASTM, Standard G31, "Standard Practice For Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals".
- BARSTOW, W. F., Fifteen Years of Progress in Catalytic Treating of Exhaust Gás; July 1998.
- ELMORE, M. R., Corrosion Of Mild Steel In Simulated Cesium Elution Process Solutions", PNNL-11284, S September de 1996.
- SMITH, H. D., RUSSEL, R. L., PATELLO G. K., "Evaluation of Hydrogen Gas Generation From Oxalic Acid Contact With The Carbon Steel of aA High Level Waste Storage Tank", Eds. J. C. Marra and G.T. Chandler, Ceramic Transactions, Vol. 93, pp. 221-227, 1999.
- GENTIL, Vicente, Corrosão.Rio de Janeiro. Livro Técnicos e Científicos, 1996. 3º Edição.
- BROOMAN, E.W.; Modifying Organic Coatings to Provide Corrosion Resistance: Part Ii-Inorganic additives and Inhibitors", Dublin, Ohio, Maio de 2002.
- CAIN, J.J., ROSENTHAL, L. M., Development Inhibitor of a Film-Persistent Water-Dispersible Corrosion Petroleum Engineers, Chevron Research & Technology Co, ISPE Member.
- SANGVI; Investigation in Great Scale in the Laboratory of Inhibitor of Corrosion; 1997.
- KUNG, S. Prediction of Corrosion Rate for Alloys Exposed to Reducing/Sulphidising Combustion Gasses. NACE Conference Corrosion '97. March 1997, paper 97-136.