

## Corrosão por Acidez Naftênica

### 1. Introdução

Os ácidos naftênicos são ácidos orgânicos com a estrutura  $N.COOH$ , onde N representa um ou mais anéis cicloparafínicos, como representado na figura a seguir.

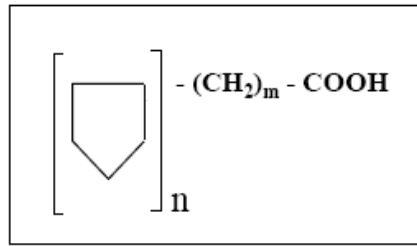


Figura: Representação de um ácido naftênico

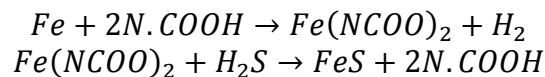
O processamento de petróleo com elevada acidez pode produzir derivados com alto teor de ácidos naftênicos.

Níveis de acidez acima de 0,5 mgKOH/g já são considerados elevados e o sistema fica suscetível à corrosão naftênica nos trechos com temperatura acima de 220°C, com maior intensidade em temperaturas entre 310°C e 400°C. Em temperaturas acima de 400°C, os ácidos naftênico se decompõem e não há mais ataque corrosivo.

A corrosão naftênica ocorre pela reação do radical carboxílico com o Ferro, formando como produto de corrosão o Naftenato de Ferro, que é solúvel no óleo cru, não formando uma camada protetora sobre a superfície do aço.

A presença de ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) na carga pode aumentar a corrosividade, pois algumas vezes reage com o Naftenato de Ferro, regenerando o ácido naftênico. Por outro lado, em algumas condições, o  $H_2S$  favorece a formação de um filme protetor de Sulfeto na superfície metálica, reduzindo a corrosão causada por ácidos naftênicos.

A equação de oxidação do Ferro pelo ácido naftênico e de regeneração pelo ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) é a seguinte:



A melhor forma de prevenir a corrosão naftênica é através do uso de metais de metalurgia adequada, sendo os aços mais resistentes os inoxidáveis austeníticos baixo Carbono, série 300L, com teor de Molibdênio maior ou igual a 2,5% em peso.

O controle da taxa de corrosão pode ser feito através das seguintes técnicas:

- Medição de espessura por ultrassom;
- Acompanhamento com cupons de teste (cupom de corrosão e carretéis de teste);
- Provadores de resistência elétrica;
- Radiografia;
- Medição e monitoração dos níveis de IAT-Índice de Acidez Naftênica do fluxo de processo

### 2. Referência

API Recommended Practice 571

Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry

### 3. Descrição da corrosão por ácido naftênico ou acidez naftênica

Corrosão por ácido naftênico é uma forma de corrosão que ocorre em alta temperatura, acima de 220°C, principalmente em Unidades de Destilação, Atmosférica e a Vácuo, e nas Unidades à jusante, que processam petróleos que contêm ácidos naftênicos.

Níveis de acidez acima de 0,5 mgKOH/g já são considerados elevados e a severidade da corrosão aumenta com o aumento da acidez no petróleo e em seus derivados.

<b>Presença de acidez naftênica e Alta probabilidade de corrosão naftênica</b>	<b>Ausência de acidez naftênica e Baixa probabilidade de corrosão naftênica</b>
IAT > 0,7	IAT ≤ 0,7

IAT: Índice de Acidez Naftênica Total (mgKOH/g)

Os materiais afetados são: aços Carbono, aços de baixa liga, aços inoxidáveis série 300 e série 400 e ligas metálicas à base de Níquel.

A Corrosão por ácido naftênico é função de:

- Conteúdo de ácido naftênico (conhecido como número de neutralização ou IAT=Índice de Acidez Total) no fluido de processo;
- Temperatura do fluido;
- Teor de Enxofre;
- Velocidade do fluxo de fluido;
- Composição da liga metálica.

**Nota:**

*Número de neutralização ou índice total de acidez é uma medida da acidez (conteúdo de ácido orgânico), conforme determinado por vários métodos de ensaios, como o ASTM D-664.*

A corrosão por ácidos naftênicos está associada às correntes de hidrocarbonetos quentes e secos, isto é, que não contêm uma fase de água livre.

Não foram desenvolvidos métodos de previsão amplamente aceitos para correlacionar a taxa de corrosão com os vários fatores que a influenciam.

Por ex. o Enxofre promove a formação de Sulfeto de Ferro que tem um efeito inibidor sobre a corrosão naftênica, até certo ponto, pois os ácidos naftênicos tendem a remover as camadas protetoras de Sulfeto de Ferro na superfície dos metais.

Assim, a corrosão naftênica pode ser um problema grave com petróleos crus de Enxofre muito baixo e Índices de acidez tão baixos quanto 0,10 mgKOH/g.

O Índice total de acidez do petróleo bruto pode ser enganoso, porque esta família de ácidos tem uma ampla faixa de pontos de ebulição, e tende a se concentrar em vários cortes ou derivados. Portanto, o Índice de acidez deve ser determinado pela acidez do fluxo real em cada derivado e não pelo petróleo cru.

A corrosão naftênica normalmente ocorre em correntes quentes acima de 220°C (425°F), mas tem sido relatada até 175°C (350°F). A severidade aumenta com a temperatura até cerca de 400°C (750°F), no entanto, a corrosão naftênica já foi observada em correntes gasosas de coque até 427°C (800°F).

A corrosão naftênica é caracterizada por corrosão localizada, corrosão por pite ou canais de erosão gerados por fluxo em áreas de alta velocidade. Porém, em condições de baixa velocidade a condensação pode ocasionar perda uniforme de espessura e/ou corrosão por pitting. Tais ocorrências são comuns em muitas ligas metálicas, incluindo aço Carbono, aços de baixa liga e aços inoxidáveis da série 400.

Aços com alto teor de Molibdênio são usados para melhorar a resistência à corrosão do ácido naftênico. Ligas metálicas contendo quantidades crescentes de Molibdênio mostram boa resistência à corrosão naftênica. Um mínimo de 2% a 2,5% Mo é requerido, dependendo do Índice total de acidez do petróleo bruto e de seus derivados.

#### **4. Unidades sujeitas à corrosão naftênica**

a) Unidades de Destilação Atmosférica e a Vácuo

As tubulações e vasos de pressão do sistema de aquecimento de petróleo cru das unidades de destilação atmosférica e a vácuo expostos a ácidos naftênicos, presentes em alguns petróleos, podem sofrer severa perda de metal por erosão-corrosão, dependendo da temperatura, velocidade, teor de enxofre e Índice de Acidez Naftênica.

Os tubos da zona de radiação de fornos de destilação atmosférica e a vácuo; linhas de transferência dessas unidades; tubulação de fundo de torre de vácuo; circuitos de AGO (atmospheric gas oil); Circuitos de HVGO (heavy vacuum gas oil) e, por vezes, circuitos de LVGO (light vacuum gas oil).

b) Unidades de Coqueamento Retardado

A corrosão naftênica também foi relatada nos fluxos de LCGO (light coker gas oil) e HCGO (heavy coker gas oil) em unidades de coqueamento retardado, processando alta carga de acidez naftênica.

**Nota:**

*Os ácidos naftênicos são destruídos por reações catalíticas nas unidades de Hidroprocessamento e de Craqueamento Catalítico (FCC).*

**5. Condições propícias à ocorrência da corrosão naftênica**

a) Sistemas de tubulação são particularmente suscetíveis em áreas de alta velocidade, turbulência ou mudança de direção de fluxo, como internos de bombas, válvulas, joelhos, tes e reduções, bem como áreas de perturbação de fluxo, como cordões de solda e poços termopares.

b) A corrosão é mais severa em fluidos de fluxos bifásicos (líquido e vapor); em seções de alta velocidade ou turbulência; e em torres de destilação onde vapores quentes se condensam para formar gotículas de fase líquida, caracterizando-se por severa perda de metal por erosão associada à corrosão.

c) Os internos das torres de destilação atmosférica e a vácuo também podem ser corroídos nas zonas de flash, leitos de recheio e partes internas, onde fluxos de alta concentração de ácidos se condensam ou gotas em alta velocidade colidem.

d) A corrosão naftênica pode ser encontrada em correntes de hidrocarbonetos quentes à jusante das unidades de destilação atmosférica e a vácuo, e à montante de qualquer local de injeção de Hidrogênio.

**6. Medidas preventivas**

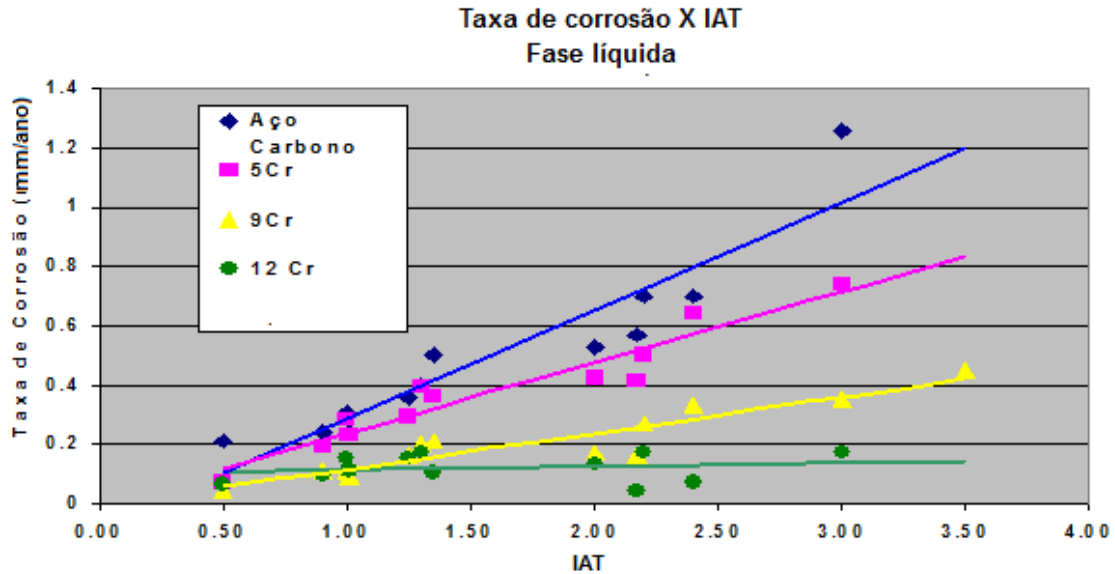
a) Para unidades e/ou componentes de sistemas que não foram projetados para resistência à corrosão naftênica, as opções são: trocar de petróleo ou fazer *blending*; adequar a metalurgia; utilizar inibidores químicos ou alguma combinação destes.

b) A corrosão naftênica pode ser prevenida, fazendo-se o *blending* de petróleos crus para reduzir o Índice de acidez e/ou elevar o teor de Enxofre.

c) Uso de ligas com maior teor de Molibdênio para melhorar a resistência do metal. Para condições severas, pode ser necessário aço inoxidável Tipo 317L ou outras ligas com maior teor de Molibdênio.

Ligas metálicas em ordem crescente de resistência à corrosão naftênica
CS, 1.25C-0.5Mo, 2.25Cr-1Mo
5Cr-0.5Mo, 12Cr
9Cr-1Mo, 304L SS, 321SS, 347 SS
316 SS
317 SS
6% Mo Alloys
Liga 625, Liga 276

d) Através de ensaios realizados no CENPES-Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras, gerou-se o gráfico mostrado a seguir, com os valores de taxas de corrosão de diversos materiais, normalmente utilizados nas Refinarias, em relação ao IAT-Índice de Acidez Naftênica do fluido testado.



**Taxas de corrosão versus IAT para diversos materiais normalmente utilizados nas Refinarias**

e) Inibidores de ácidos naftênicos têm sido usados com sucesso moderado, entretanto efeitos prejudiciais sobre a atividade de catalisadores de unidades à jusante devem ser considerados. A eficácia dos inibidores precisa ser monitorada cuidadosamente. Por isso, ainda não é uma prática consolidada no controle da corrosão naftênica, tanto pelo seu elevado custo quanto pela sua eficiência.

f) Inspeções com UT- Exame com Ultrassom e RT- Exame com Radiografia são usados para monitoramento de espessura, mas a erosão localizada pode ser difícil de identificar, de modo que RT deve ser o método de detecção primário, seguido pela medição da espessura por UT.

g) Monitorar o índice de acidez e o teor de Enxofre da carga de petróleo e dos seus derivados para determinar a distribuição de ácidos nos vários cortes.

h) Sondas de corrosão de resistência elétrica e racks de cupom de corrosão podem ser usados.

i) Os fluxos podem ser monitorados quanto ao teor de Fe e Ni para avaliar a corrosão no sistema.

j) Sondas de Hidrogênio também foram relatadas para detectar a corrosão naftênica.