



Tese de Mestrado

Mecanismos de Degradação na Fornalha H-3301 da Refinaria do Porto

Trabalho realizado por: Maria João Ferreira Alves de Matos

Orientador FEUP: Prof. Doutor Luís Filipe Malheiros

Orientador Petrogal: Eng.º António Paulo Vasconcelos

14-10-2008

<i>CANDIDATO</i>	Maria João Ferreira Alves de Matos		<i>Código</i>	020508015
<i>TÍTULO</i>	Mecanismos de degradação na fornalha H-3301 de refinaria do Porto			
<i>DATA</i>	14 de Outubro de 2008			
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala G 129 - 14h			
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor José Roberto Tinoco Cavalheiro	DEMM/FEUP	
	<i>Arguente</i>	Professor Doutor Luís Augusto Sousa Marques Rocha	DEM/EEUM	
	<i>Orientador</i>	Professor Doutor Luís Filipe Malheiros Freitas Ferreira	DEMM/FEUP	

*“A maior recompensa para o trabalho do Homem não é o que se ganha, mas no que
ele nos torna.”*

- John Ruskin -

AGRADECIMENTOS

O meu sincero agradecimento às diversas pessoas e respectivas instituições que estiveram envolvidas no acompanhamento deste trabalho.

Gostaria de destacar algumas pessoas que, mais directamente, contribuíram para a realização desta tese:

Em primeiro lugar ao meu orientador **Professor Luís Filipe Malheiros** por todo o apoio, disponibilidade, críticas e sugestões que durante todo o tempo ofereceu. Pelo incentivo ao trabalho, a amizade que me dispensou e a preciosa ajuda na revisão do presente texto.

Ao **Eng.º António Paulo Vasconcelos, Eng.º Telmo Salgado, Eng.º Nuno Carvalho, Eng.º Ricardo Correia**, aos **Senhores Rodrigo Tavares, José Carlos, Duarte e Gomes da Galp Energia** – Refinaria do Porto, pela oportunidade que me concederam e pela disponibilidade e apoio que sempre manifestaram.

Ao **Eng.º Miguel Sousa** e ao **Eng.º Pedro da Rinave** - Qualidade e Segurança ACE, pela amizade e pelo companheirismo com que sempre me trataram.

Em ultimo, agradeço aos meus **pais** a quem tudo devo, à minha **família**, aos meus **amigos**, em especial ao **André** e, finalmente ao **Ricardo** que sempre me apoiou e continua a transmitir-me todo o carinho e força na conquista dos meus objectivos.

RESUMO

As fornalhas industriais utilizadas nos processos de reformação catalítica da nafta (gasolina pesada dessulfurada) para produção de componentes de gasolina de elevado índice de octanas (IO) operam, de um modo geral com temperaturas de pele elevadas, tipicamente próximas dos 600 °C, e a pressões moderadas, normalmente 1 MPa.

Atendendo a tais condições de operação, muito exigentes, os materiais utilizados no fabrico dos feixes tubulares destas fornalhas estão sujeitos a diversos mecanismos de degradação dos quais podemos destacar: oxidação, carburação, fluência, “*short term overheating*” e ataque pelo Hidrogénio. Estes mecanismos, ocorrendo isolada ou concertadamente, conduzem a uma degradação progressiva das propriedades mecânicas do material e a falhas dos tubos ou outros componentes em funcionamento. Assim, o controlo das condições destes equipamentos reveste-se de um cuidado particular dadas as potenciais perdas de produtividade daí decorrentes, ou mesmo os potenciais perigos de acidente. Os aços ligados CrMo, em .. 9% Cr, 1% Mo, 0,15 % C permitem neste domínio, encontrar um compromisso entre resistência mecânica e resistência à corrosão.

Com este trabalho pretendeu-se caracterizar e analisar os mais relevantes mecanismos de degradação presentes neste tipo de equipamento. Primeiro do ponto de vista técnico e depois, aproveitando a retirada de um feixe tubular, do ponto de vista laboratorial, com recurso ao MEV que, neste caso, revelou a presença dos mecanismos de degradação por carburação e oxidação, e efectuados ensaios de tracção, com o intuito de tentar avaliar a influência destes mecanismos nas propriedades mecânicas do material CrMo – P9.

ABSTRACT

The industrial furnaces used for catalytic reformation of nafta, (heavy gasoline dessulfurated) for the production of gasoline with high octane level (IO), normally works at high temperatures (usually close to 600° C) and moderate pressure (usually 1MPa). Because of these very demanding operating conditions, the materials used in his construction will be facing essentially 5 mechanism of degradation: oxidation, carburation, creep rupture, hydrogen attack and rupture under tension. Those mechanisms, working one by one or all at once, lead to the progressive degradation of the material mechanical properties and to malfunction due to the appearance of fissures in the pipes. So the maintenance of these equipments is coated with vital importance, due to the possible losses of productivity and potential danger (fire) inherent to the furnace malfunction.

The alloyed steel (9% Cr, 1% Mo, 0, 15 % C) materials appear in this domain to find a good commitment between the mechanical and corrosion resistance.

With this work we try to characterize and analyse the most relevant mechanisms of degradation that act in this kind of equipment. For that in the course of general stop of the refinery all the tubes was removed and we collect some samples of the pipes to subsequent study.

Initially to observe the microstructure of the material we use the optical microscope but the result was not the expected so we then use the scanning electron microscope and with this, we detect the presence of two mechanisms of degradation – carburation and oxidation. At the same time we perform traction essays to evaluate the repercussion of these mechanisms in the mechanical properties of the equipment.

GLOSSÁRIO

ASTM - American National Standards Institute

CCR - Catalisador de Regeneração Contínua

IEA - Internacional Energy Agency

IO - Índice de Octanas

LPG - Liquefied Petroleum Gas

PSA - Pressure Swing Adsorption

MEV - Microscopia electrónica de varrimento

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS -----	II
RESUMO -----	III
ABSTRACT -----	IV
GLOSSÁRIO -----	V
ÍNDICE GERAL-----	VI
LISTA DE TABELAS -----	VIII
LISTA DE FIGURAS -----	IX
1 OBJECTIVOS DO TRABALHO-----	1
2 INTRODUÇÃO-----	
2.1 A refinação: Passado, presente e Futuro-----	2
2.2 Composição do Petróleo Bruto e das Frações Petrolíferas----	6
2.3 Complexo Industrial da Refinaria do Porto-----	8
2.4 Fábrica de combustíveis-----	9
2.5 Reformação catalítica II (platforming) -----	10
2.6 A Unidade 33002-----	11
2.6.1 Descrição do processo-----	11
2.7 Fornos de refinaria-----	13
2.7.1 Características-----	14
2.8 H-3301 caracterização e histórico-----	14
2.9 Mecanismo de degradação em fornos de reformação catalítica	19
2.9.1 Fluência-----	22
2.9.2 Ataque pelo Hidrogénio a temperaturas elevadas-----	23
2.9.3 Oxidação-----	24
2.9.4 Carburação-----	26
2.9.5 Sobre - aquecimento rápido - Ruptura sob tensão-----	27
2.9.6 Metal Dusting-----	28
2.9.7 Selecção de materiais-----	29

2.10	Inspecção e monitorização dos mecanismos de degradação--	31
3	MATERIAIS E PROCEDIMENTOS-----	32
4	RESULTADOS-----	
4.1	Análise Microestruturas-----	33
4.2	Análise de fracção de vida consumida e danos acumulado-----	36
4.2.1	Medição de espessura por ultra sons-----	36
4.3	Ensaio de tracção-----	41
5	CONCLUSÕES-----	42
6	TRABALHOS FUTUROS-----	43
	BIBLIOGRAFIA-----	44
	ANEXOS-----	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo de petróleo, e previsões da sua evolução, segundo o IEP (Milhões de barris/dia)

Tabela 2 - Composição química típica do petróleo

Tabela 3 - Linhas, e respectivas capacidades de fabrico, da Refinaria do Porto

Tabela 4 – Análise química do aço ASTM A 335 P22

Tabela 5 – Análise química do aço ASTM A 335 P9

Tabela 6 - Temperatura limite em termos, de projecto para diferentes materiais dos tubos da fornalha

Tabela 7 - Condições de funcionamento descritas no projecto para a fornalha H 3301

Tabela 8 - Valores de dureza obtidos nas diferentes serpentinas

Tabela 9 - Valores da espessura obtidos nas diferentes serpentinas

Tabela 10 - Parâmetros utilizados para a determinação da vida restante do equipamento

Tabela 11 - Calculo da fracção de vida da fornalha H - 3301

Tabela 12 - Valor das propriedades mecânicas actuais iniciais do material

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação em termos percentuais do consumo de energia primária a nível mundial no ano de 2006

Figura 2 - Representação em termos percentuais do consumo de energia primária em Portugal no ano de 2006

Figura 3 - Previsão, em termos percentuais, da repartição do consumo de energia primária em 2030, segundo o IEA

Figura 4 – Vista do complexo Industrial da Refinaria do Porto

Figura 5 – Fluxograma processual da Fábrica de Combustíveis da Refinaria do Porto

Figura 6 - Unidade de Reformação Catalítica da Refinaria do Porto

Figura 7 - Fornalha Tipo Caixa com câmara de combustão independente

Figura 8 - Esquema do posicionamento dos queimadores soleira da fornalha

Figura 9 - Fotografia da serpentina onde R 15 representa o local onde foi executada a réplica metalográfica

Figura 10 - Microestrutura relativa a R15

Figura 11 - Esquema representativo da fornalha H 3301

Figura 12 - Esquema representativo das serpentinhas da fornalha H 3301

Figura 13 - Representação esquemática da Unidade de Reformação Catalítica, com indicação dos respectivos mecanismos de degradação

Figura 14 – Curva de fluência típica

Figura 15 - Fotografia onde está demonstrado o aspecto da ruptura causada pelo ataque pelo hidrogénio a temperaturas elevadas

Figura 16 - Microfotografia onde é possível observar microfissuras e descarburização do material, originado pelo ataque pelo hidrogénio

Figura 17 - Diagrama de *Ellingham*

Figura 18 - Fotomicrografia de um aço inoxidável em que se pode observar o fenómeno de carburação

Figura 19 - Fotografia onde está demonstrado a rotura de um tubo, causada por um sobreaquecimento rápido, também designado por “thin - lipped”

Figura 20 - Fotografia relativa ao fenómeno de *metal dusting* num tubo de aço inoxidável

Figura 21 - Colectores da fornalha H - 3301

Figura 22 - Feixe Tubular da fornalha H-3301

Figura 23 - Fotomicrografias obtidas em SEM onde é visível a precipitação de carbonetos nas fronteiras de grão

Figura 24 - Variação da composição de um aço com 0,15% de C em função do seu teor em Cr e da temperatura

Figura 25 – Fotomicrografia obtida em SEM (a) camadas de óxido de crómio formada na parte exterior do tubo (b) camada de óxido de ferro formada na parte interior do tubo

Figura 26 – Difractogramas relativos a (a) composição química do óxido formado na parte interior do tubo (b) composição do óxido formado na parte exterior do tubo

Figura 27 - Fotomicrografia SEM onde é possível observar a desintegração do material

Figura 28 - Curva de tensão para os aços ASTM A 200 T9, ASTM A 213 T9 e ASTM A 335 P9

1 - OBJECTIVOS DO TRABALHO

Pretendeu-se com este trabalho analisar e caracterizar os principais mecanismos envolvidos na degradação de fornalhas de processo, em particular nas de reformação catalítica do complexo industrial da refinaria do Porto da Petrogal.

Aproveitando a paragem geral da refinaria e a substituição do feixe tubular da H – 3301, efectuou-se o cálculo da vida restante daquela fornalha de acordo com o API 530, desde a sua última substituição; analisaram-se e caracterizaram-se os mecanismos de degradação actua-ntes com recurso a provetes retirados dos tubos do feixe tubular substituído.

2 - INTRODUÇÃO

2.1 - A refinação: passado, presente e futuro

O sector energético é vital para o desenvolvimento e bem-estar social das populações de um país, pelo que se torna necessário assegurar a disponibilidade da energia a preços tão baixos quanto possível. Este sector implica grandes investimentos e influencia grandes actividades económicas e sociais pois a energia é um produto/serviço de utilização muito vasta [1].

Em Portugal, a importância deste sector na economia é evidenciada pela presença constante da energia em todos os sectores de actividade, o que lhe confere uma dimensão estratégica cujo fornecimento constitui um serviço essencial [1].

A refinação do petróleo bruto em Portugal iniciou-se no ano de 1940, data de arranque da refinaria de Lisboa, pioneira em toda a Península Ibérica, apesar de há mais de um século que na Europa e na América, se utilizava como fonte de iluminação o petróleo bruto directamente extraído das nascentes naturais à superfície do solo [2], [3].

Em 1855, o professor Sillian, da Universidade de Yale, descobriu que o petróleo era constituído por hidrocarbonetos susceptíveis de serem separados por destilação fraccionada, dos quais aproximadamente 50% poderiam ser utilizados para iluminação, sendo a luz então obtida de intensidade superior à de quaisquer outros óleos até então utilizados [1], [3].

Desde então, o petróleo assumiu uma importância comercial de tal ordem que as reservas existentes na superfície do nosso planeta acabariam por esgotar.

Em 1859, o Coronel Draker encontrou no subsolo, a 23 metros de profundidade, a primeira jazida natural de petróleo bruto. Estas reservas foram sendo multiplicadas à medida que novos poços eram abertos, alastrando-se para todos os continentes e no “*off shore*” de alguns mares e oceanos [1], [3].

Os primeiros automóveis movidos a petróleo datam de 1890, em Inglaterra e na Alemanha. Esta nova máquina tornou-se, num curto espaço de tempo, a maior consumidora de derivados

de petróleo bruto. Seguiram-lhe os passos a marinha mercante e a marinha de guerra, onde depressa as máquinas a carvão foram substituídas por máquinas a fuel. Depois veio a aviação, a mecanização da agricultura, a construção civil, o incremento dos transportes rodoviários e ferroviários, a indústria e as centrais termoeléctricas [1], [3].

No início do século XX, o carvão tornou-se a fonte de energia dominante à escala mundial: de cerca de 800 milhões de toneladas anuais, em 1900, passou-se para mais de 1300 milhões de toneladas em 1913, em vésperas da Primeira Guerra Mundial, tornando-se então responsável por 75% do consumo global de energia [1], [4], [5].

Por toda a parte, as razões de mudança para o petróleo foram as mesmas. A energia derivada do petróleo era mais “limpa” e mais barata que a do carvão, e os reduzidos preços do carvão foram subindo gradualmente em consequência da obrigatoriedade do cumprimento das exigências laborais por salários mais altos, medidas de protecção do ambiente e custos mais elevados inerentes à obrigatoriedade de adopção de normas de segurança mais exigentes [1], [3], [5].

O crescimento contínuo do consumo de energia, assim como a posição fundamental que o petróleo ocupa entre as várias fontes energéticas são duas características fundamentais do panorama energético mundial (ver figura 1) [1,3,5].

Em Portugal, a situação não é diferente. Desde 1980 até 2006, o crescimento de energia primária deu-se de forma sustentada. Durante o período 1982-2006, o petróleo foi, de forma destacada, o recurso energético dominante no âmbito do consumo primário de energia (ver figura 2) [5].

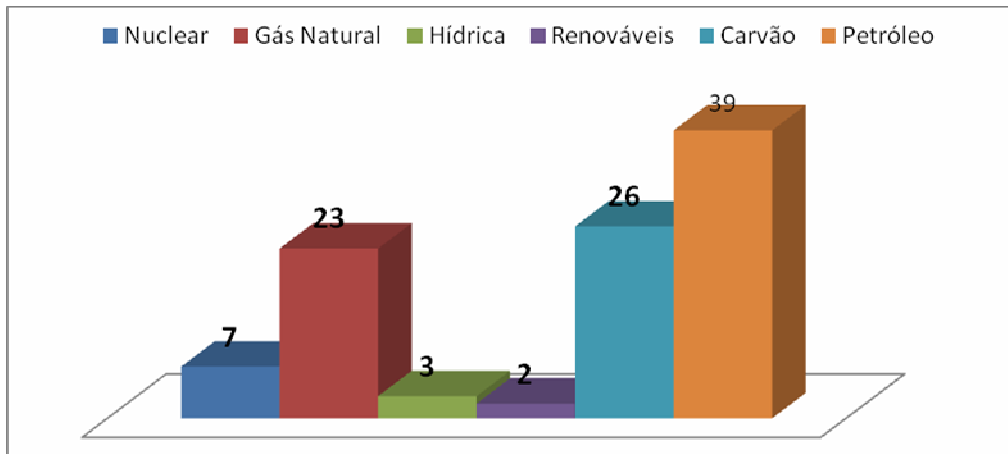


Figura 1 – Repartição, em termos percentuais, do consumo de energia primária a nível mundial no ano de 2006 [5]

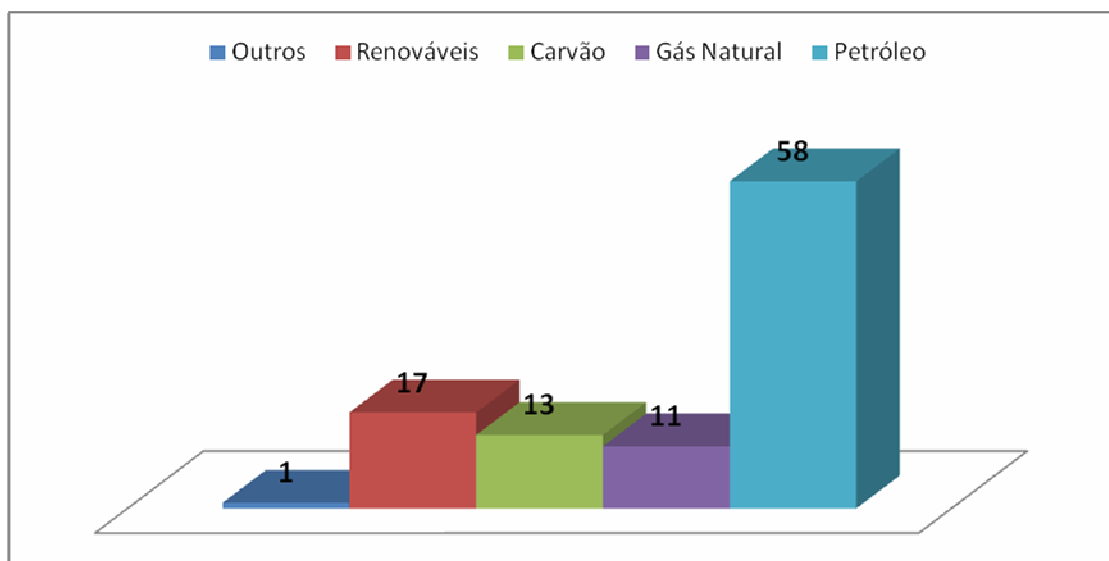


Figura 2 – Repartição, em termos percentuais, do consumo de energia primária em Portugal no ano de 2006 [5]

Para um aumento da população mundial de 46%, registada nos últimos 25 anos, o aumento correspondente da produção da energia primária apenas atingiu os 45%. Esta resposta energética não satisfaz as expectativas de melhoria das condições de vida e do esperado desenvolvimento económico à escala global [1], [5].

As projecções dos analistas não apresentam grandes melhorias para um futuro próximo, par-

tindo da premissa de que se prevê um forte aumento do consumo de energia até 2030. Espera-se que o consumo mundial ultrapasse os 75 milhões de barris por dia, atingido em 2000, chegando aos 88,8 em 2010, e logo aos 120, em 2030 [1], [5].

Durante o período em questão, os combustíveis fósseis continuarão a assegurar grande parte do consumo de energia previsto, mantendo-se, no entanto, o petróleo como fonte dominante (ver figura 3).

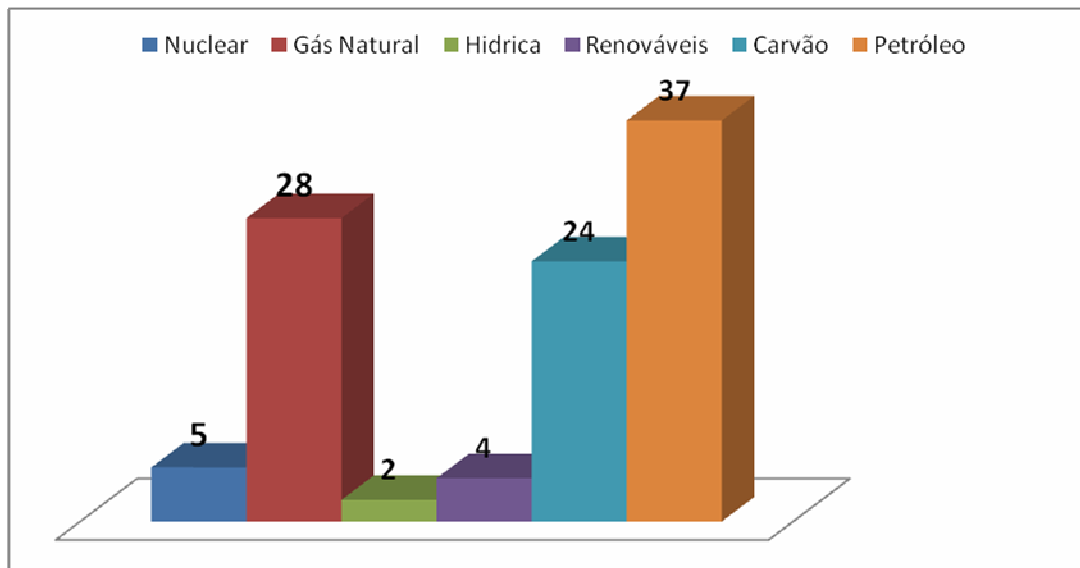


Figura 3 - Previsão, em termos percentuais, da repartição do consumo de energia primária em 2030, segundo o IEA [5]

O impacto da alta dos preços do crude, que atingem actualmente valores históricos já bastante acima dos 100 dólares/barril, pode ser ainda maior se forem tomadas em linha de conta as previsões relativas ao crescimento económico da China nos próximos anos, da ordem dos 5,8 % anuais, no período compreendido entre 2002 e 2015, e de 2,9% anuais no decénio seguinte [1], [5].

O desafio que se apresenta à Humanidade é o de gerir eficazmente os recursos disponíveis no planeta de forma a maximizar a satisfação que possa tirar deles. O desafio tem uma dimensão temporal que é absolutamente crítica. Se a Humanidade estiver disposta a aceitar a destruição ou consumação dentro de poucas gerações, a extracção de recursos pode prosseguir sem qual-

quer tipo de restrições; a colheita de recursos não renováveis ultrapassará as taxas de equilíbrio, conduzindo, conseqüentemente, à sua escassez [1,5].

2.2 – Composição do petróleo e das suas fracções petrolíferas

Para melhor identificação dos mecanismos de degradação dos equipamentos numa refinaria, impõem-se conhecer a carga a processar.

O termo “petróleo” abrange todas as concentrações naturais de hidrocarbonetos que geralmente ocorrem sob a forma de misturas complexas, qualquer que seja o estado físico em que se encontram [6].

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos, isto é, são formados essencialmente por átomos de Carbono (C) e de Hidrogénio (H) ligados entre si segundo uma forma mais ou menos complexa. Dependendo da complexidade das suas moléculas e das condições de pressão e temperatura a que se encontram, os hidrocarbonetos podem apresentar-se sob a forma gasosa, líquida ou sólida [6].

Num sentido mais restrito, o termo petróleo (*crude oil*, ou *petróleo bruto*) é aplicado aos hidrocarbonetos que ocorrem no estado líquido, sendo o termo “*gás natural*” (CH₄) usado para os hidrocarbonetos simples que se apresentam sob a forma gasosa, e os termos “*betume*”, “*asfalto*”, etc., usados para os que aparecem no estado sólido. No que diz respeito à sua génese e ao ambiente geológico onde ocorre, pode dizer-se que o petróleo, no sentido lato, é uma espécie mineral cuja formação está geralmente circunscrita às bacias sedimentares e resulta das transformações nelas ocorridas [6], [7].

Os hidrocarbonetos mais comuns são [6], [7]:

- Parafínicos;
- Nafténicos;
- Aromáticos;
- Misturas dos três tipos anteriores.

Esta classificação é feita tendo em conta a forma como os átomos de Carbono estão ligados

entre si, dando origem a diferentes cadeias moleculares.

Os principais contaminantes do petróleo são [6], [7]:

- Orgânicos:
 - Enxofre;
 - Azoto;
 - Oxigénio.

- Inorgânicos:
 - Água;
 - Sais;
 - Sedimentos;
 - Metais.

Tabela 1 - Composição química típica do petróleo bruto [7]

Proveniência	%C	%H	%N	%O	%S	Base
Pensilvânia	85,5	14,5	Parafínica
Mecook	83,6	12,8	3,6			Parafínica
Humbolt, Kans	87,2	12,4			0,4	Mistura
Healdton, Okla	86,3	12,9			0,8	Mistura
Coalinga, Cali- fórnia	86,4	11,7	1,3	..	0,6	Nafténica
Beaumont, Texas	85,7	11,0	2,6		0,7	Nafténica
México	83,0	11,0	1,7		4,3	Nafténica
Rússia	86,5	12,0	..	1,5		Nafténica

Os contaminantes são responsáveis por uma redução da eficácia dos catalisadores e pela cor-

rosão dos equipamentos envolvidos no processo.

2.3 - Complexo Industrial da Refinaria do Porto

Localizado no Concelho de Matosinhos, mais precisamente entre a Boa Nova e o Cabo do Mundo, o Complexo Industrial da Refinaria do Porto possui uma área de aproximadamente 290 hectares e está interligado ao terminal do Porto de Leixões por diversos oleodutos com cerca de 2 Km de extensão [8].

Possui uma capacidade de armazenagem da ordem dos 1.880.000 m³, dos quais cerca de 680.000 m³ são para ramas de petróleo, e 1.200.000 m³ para produtos intermédios e finais [8].



Figura 4 – Vista do Complexo Industrial da Refinaria do Porto [8]

Este complexo arrancou em 1970, com uma capacidade de processamento de 2 milhões de ton/ano de petróleo bruto, apresentando actualmente uma capacidade de 4,5 milhões de ton/ano [8].

Desde então sofreu sucessivas transformações, tendo sempre como principal objectivo um aumento da produtividade e da segurança do complexo.

Actualmente, a Refinaria do Porto é constituída pelas seguintes fábricas, a que correspondem as capacidades de fabrico seguintes:

Tabela 2 - Fábricas, e respectivas capacidades de produção, da Refinaria do Porto [8]

Fábricas	Capacidade (ton/ano)
Combustíveis	3.700.000
Óleos Base	150.000
Aromáticos e Solventes	440.000
Massas Lubrificantes	1.500
Moldação de Parafinas	10.000
Betumes	150.000
Produção de Enxofre	10.000

2.4 - Fábrica de Combustíveis

A Fábrica de Combustíveis é constituída por 14 Unidades Processuais que, utilizando o petróleo bruto como matéria-prima, geram toda a gama de produtos combustíveis, incluindo grande parte da matéria-prima que alimenta a Fábrica de Aromáticos e Solventes [8], [9].

Dada a flexibilidade e interligação das suas instalações, trata uma grande variedade de petróleos brutos escolhidos, caso a caso, de acordo com as suas características e as necessidades do mercado.

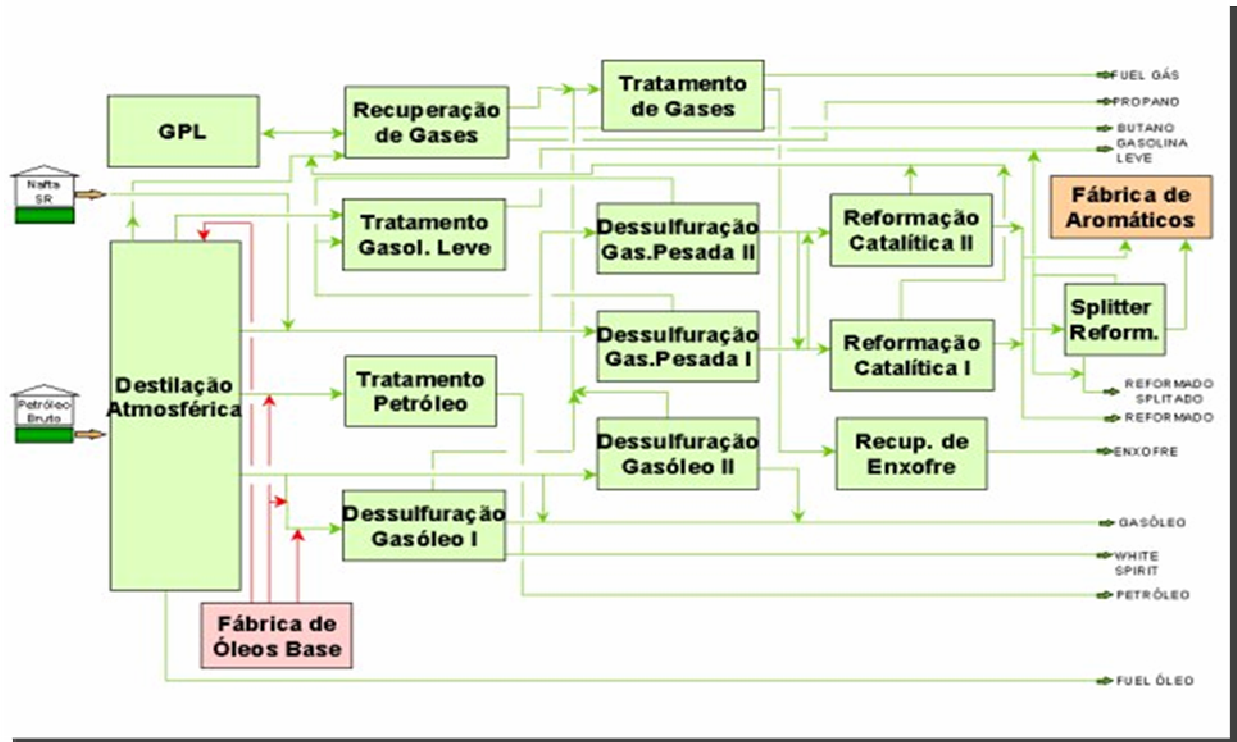


Figura 5 – Fluxograma do processo da Fábrica de Combustíveis da Refinaria do Porto [25]

2.5 – Reformação catalítica – *platforming*

As primeiras experiências de transformação de hidrocarbonetos em presença de um catalisador remontam aos finais do século XIX, muito embora, só em 1923, Eugéne Houdry, engenheiro francês, conseguisse levar a cabo com sucesso tal transformação [9].

O propósito desta operação é converter os hidrocarbonetos nafténicos e parafínicos em aromáticos (reformação catalítica) através de uma reestruturação molecular, libertando Hidrogénio como subproduto da reacção. A carga da unidade é constituída por nafta pesada dessulfurada.

O produto líquido obtido, designado "reformado", possui um elevado teor em hidrocarbonetos aromáticos e um IO muito alto sendo usado como componente de gasolinas ou como matéria prima da Fábrica de Aromáticos.

O Hidrogénio produzido é, depois de purificado (*PSA*), usado como co-reagente nos processos catalíticos hydrogenantes. Os hidrocarbonetos leves produzidos na reacção são enviados

para a recuperação [9], [10].

2.6 - A unidade 3300

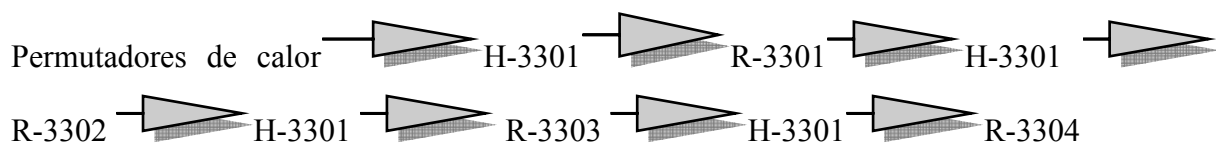
2.6.1 - Descrição do processo

Para melhor compreensão dos possíveis mecanismos envolvidos na degradação de fornos de refinaria, impõem-se uma breve referência e explicação sobre a Unidade 3300, mais especificamente sobre o papel que a fornalha H-3301 (fornalha de carga do *Platforming*) desempenha dentro da mesma.

A Unidade 3300 é denominada Unidade de Reformação Catalítica (*Platforming*). A carga utilizada, proveniente da Unidade 1200 ou de armazenagem intermédia, é misturada com um gás rico em Hidrogénio, sofrendo um aquecimento inicial. Deverá conter a quantidade mínima possível de componentes leves uma vez que, embora estes não sejam prejudiciais, são no entanto responsáveis por uma diminuição da capacidade efectiva da Unidade, a qual seria mais rentável se tratasse fracções pesadas de gasolina.

Devido ao carácter fortemente endotérmico das principais reacções de desidrogenação que ocorrem nos reactores R-3301, R-3302, R-3303 e R-3304, a carga é sempre aquecida na fornalha H-3301, antes de passar em cada reactor.

O percurso seguido pela carga pode ser esquematizado da seguinte forma:



onde:

R - reactor

H - fornalha

O efluente do R - 3304, devidamente arrefecido, é enviado para o Acumulador - Separador de baixa pressão D-3301, onde se promove a separação entre a fase líquida e gasosa. O gás libertado é encaminhado para o compressor C-3301, onde é parcialmente liquefeito, juntando-se

ao efluente líquido do D-3301.

A mistura, arrefecida por permuta térmica com a carga da unidade, é recebida e separada sob elevada pressão no acumulador – separador de alta pressão D-3302. O efluente de topo divide-se em duas correntes: a primeira regressa ao circuito dos reactores, enquanto que a segunda, após compressão (C-3201), é arrefecida e enviada para o acumulador D-3307, onde se dá novamente a separação da fase líquida (constituída por hidrocarbonetos), duma fase gasosa rica em Hidrogénio. Esta fase gasosa é novamente comprimida, seguindo para o circuito do reactor 1200, sendo o gás rico em H₂ enviado para a Armazenagem de Hidrogénio da Refinaria ou, caso seja necessário, para a queima na Flare.

O efluente líquido do D-3302 mistura-se com o proveniente do D-3307, constituindo a alimentação do desbutanizador (T-3301). Os vapores de topo, parcialmente condensados, são recebidos no acumulador de cabeça D-3303. A fase gasosa segue, na sua maioria, para o compressor C-3302 que a liquefaz parcialmente e a envia para o acumulador – separador de LPG D-3304, sendo o excesso queimado na Flare, caso se afigure necessário.

Os incondensáveis, separados no D-3304, seguem para a Unidade 1500 e o efluente líquido, do D-3304, juntamente com o do D-3303, são enviados para a Unidade de tratamento de Gases (3600).

No final do processo obtêm-se então:

- Efluente gasoso proveniente do topo do Acumulador D-3307, a enviar como gás rico em Hidrogénio para a Unidade 3200 e outras;
- Efluente gasoso do topo do acumulador – separador de LPG D-3304, a enviar para a unidade 3600;
- Efluente líquido estabilizado no acumulador de cabeça do desbutanizador D-3303 e do fundo do D-3304, a enviar para a Unidade de Tratamento de Gases (3600);
- Efluente líquido do fundo do desbutanizador, como reformado, para a Armazenagem Intermédia de Combustíveis.

A unidade 3300 assume particular importância uma vez que, em conjunto com a 1300, produz

Hidrogénio que alimenta outras unidades do complexo.

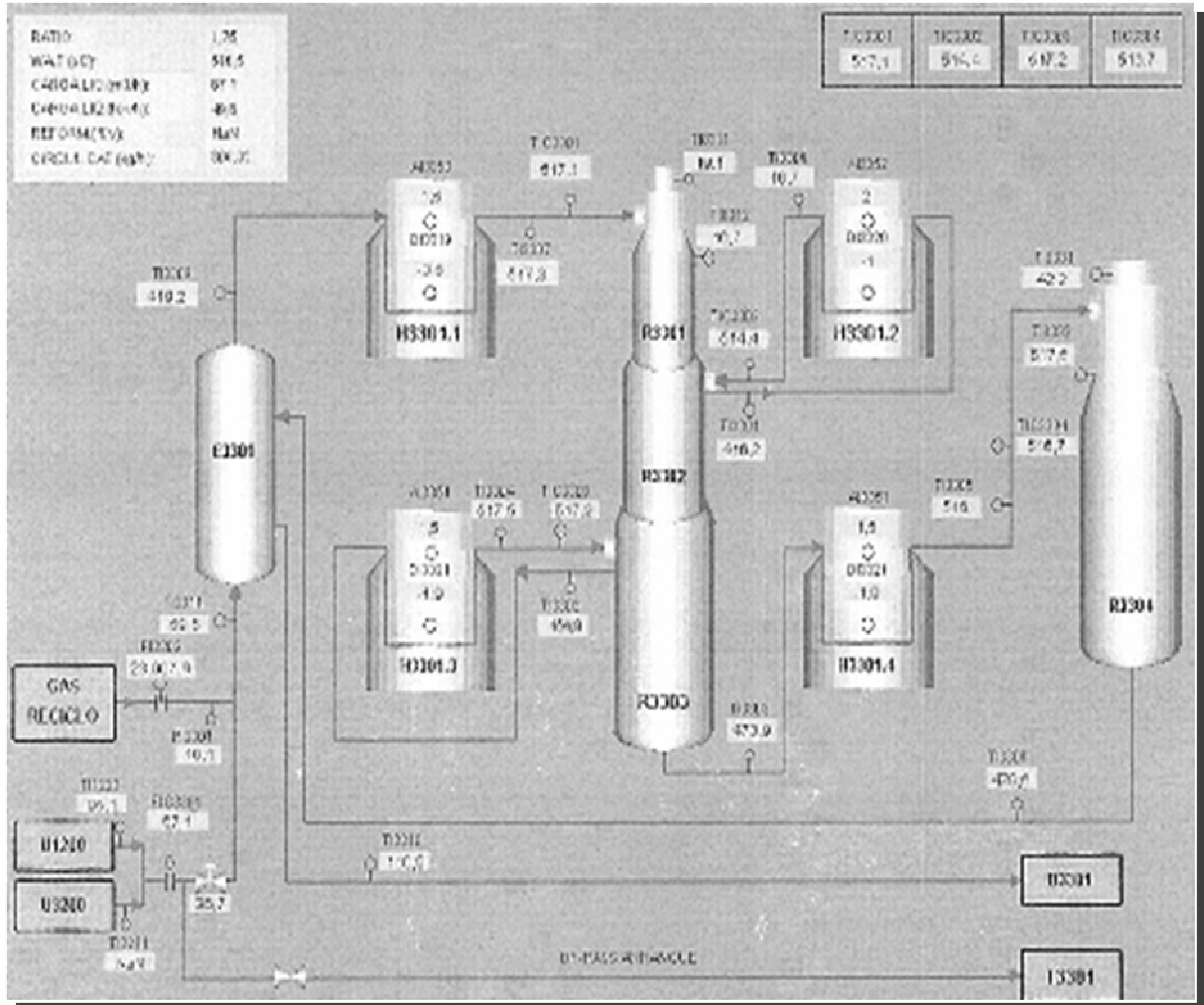


Figura 6 – Esquema da Unidade de Reformação Catalítica da Refinaria do Porto [25]

2.7 – Fornos de refinaria

Nas refinarias, os fornos ou fornalhas tubulares são incorporados no circuito com a finalidade de fornecer calor, resultante da queima de combustível, que é transmitido, por radiação, convecção e condução, ao fluido que circula numa serpentina de tubos [12], [13].

Estes equipamentos assumem um papel importante nas refinarias pois a utilização do calor proveniente da queima de combustíveis é ainda a melhor forma de se aquecer grandes quantidades de fluido a altas temperaturas, ou de fornecer calor para as reacções químicas inerentes ao processo [12,13].

Dependendo da unidade em questão, os fornos podem representar grande parte do investimento global; daí a necessidade da compreensão pormenorizada do seu funcionamento, tendo sempre em vista a crescente subida dos preços dos combustíveis, bem como da manutenção da sua marcha em condições de segurança e respeito pelos limites legais de efluentes estabelecidos com vista ao cumprimento do protocolo de Kyoto. De salientar ainda que, de toda a energia consumida por uma unidade, cerca de 70 a 80% resulta da queima de derivados de combustíveis nos fornos e caldeiras [12], [13].

2.7.1 - Características

O forno tubular é um equipamento projectado para transferir um fluxo de calor. Assim sendo, é necessário gerar no forno uma quantidade de calor que supra as necessidades do processo e compense as perdas. Este calor é gerado pela queima de uma quantidade suficiente de combustível através de queimadores instalados, normalmente, na base ou nas paredes laterais da câmara de combustão do forno. Os tubos são geralmente colocados próximo das paredes laterais e do tecto da câmara de combustão, onde o calor é principalmente transferido por radiação, e na chamada zona de convecção, onde o calor, como o próprio nome indica, é transferido por convecção [12], [13].

A capacidade ou tamanho do forno é determinada pela carga térmica total que deve ser absorvida pelo fluido [12], [13].

2.8 - H - 3301 caracterização e histórico

Esta fornalha, denominada por pré-aquecedora de carga, destina-se a fornecer o calor necessário à carga para que esta sofra as reacções fortemente endotérmicas de reformação no seio do reactor. A carga, que se encontra no estado líquido, é pré-aquecida em permutadores de calor com o intuito de se obter um melhor rendimento térmico da unidade, saindo da fornalha totalmente sob a forma de vapor.

Trata-se de uma fornalha tipo caixa, com câmara de combustão independente, onde os tubos

(na zona de radiação) são dispostos verticalmente na zona central das secções. Na zona de convecção, situada na parte superior da radiação, os tubos estão dispostos horizontalmente. De salientar que, enquanto na radiação, os tubos se encontram o mais espaçados possível para obter uma maior área de exposição ao calor emitido, na zona de convecção pretende-se exactamente o oposto, aproximando-os de forma a obter uma alta velocidade dos gases e, consequentemente, uma boa permuta de calor.

Os queimadores, numerados de 1 a 40, estão posicionados na soleira da fornalha; a 1ª e 2ª secções possuem 12 queimadores dos quais quatro circulares e oito rectangulares, a 3ª e 4ª secções possuem apenas 8 queimadores cada, todos eles rectangulares.

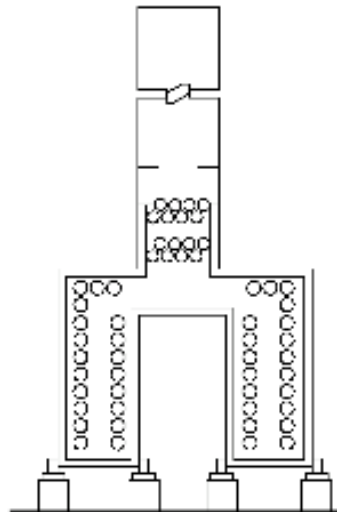


Figura 7 – Fornalha tipo caixa, com câmara de combustão independente [12]

A fornalha H-3301 tem sido, desde a sua construção, alvo de sucessivos estudos, tendo sempre como objectivo a optimização da operação, muito particularmente após o incêndio ocorrido em 9 de Novembro de 1998.

Esta fornalha do *Platforming*, então semi-regenerativo, foi projectada em 1972, tendo entrado em serviço na Refinaria do Porto no ano de 1974. Encontra-se dividida em quatro secções, possuindo as duas primeiras dois feixes tubulares e as restantes apenas um (ver figuras 10 e 11).

Na sequência de um estudo levado a cabo em 1978, foi decidido passar a unidade de semi regenerativo para CCR, o que veio a acontecer em 1983.

Para tal, implementaram-se algumas alterações ao projecto inicial, sendo de destacar [25]:

- o abaixamento da 3ª secção – a respectiva serpentina aumentou de comprimento (passou de 9860 mm para 14400 mm);
- o abaixamento da 4ª secção – a respectiva serpentina aumentou de comprimento (passou de 5260 mm para 9820 mm);
- o aumento da secção de convecção;
- a instalação de um sistema de pré-aquecimento do ar de combustão;
- alteração da configuração dos queimadores;
- alteração do material das serpentinas, de P22 para P9 (ver tabelas 3 e 4) devido a problemas com oxidação.

Devido ao abaixamento da pressão de funcionamento da unidade, foi ainda instalado um novo compressor *booster* (C-3303) e introduzido um permutador carga/efluente com a finalidade de incrementar o rendimento energético.

Após a ruptura do tubo 24 da 3ª secção foi feito um estudo de todas as secções da fornalha, tendo-se então concluído que, segundo cálculos teóricos, os valores de temperatura de pele obtidos eram inferiores aos valores limite impostos pelo material das serpentinas. Contudo, foi do entender das entidades competentes reconstruir a fornalha.

Foram ainda instalados 18 termopares de pele com a finalidade de acompanhar com mais rigor a operação e, conseqüentemente, reforçar a segurança de marcha da fornalha.

Após várias tentativas de regulação da fornalha, mais propriamente no que diz respeito à redução das temperaturas de pele, foram testados, em 2001, novos queimadores de fuel - óleo na 3ª secção da fornalha. Desta alteração resultou uma redução de cerca de 20°C nas temperaturas de pele, o que levou à instalação de novos queimadores mistos (de fuel - óleo e fuel – gás).

No entanto, as alterações efectuadas ficaram aquém do desejado, restando apenas como solução, de forma a não ultrapassar os 621°C (temperatura de projecto), o abaixamento da sua carga, induzindo assim uma forte limitação, com consequências nos resultados da refinaria.

Desta feita, em 2003, voltaram a ser feitas novas alterações, nomeadamente [25]:

- substituição de todas as serpentinas;
- alteração das condutas de exaustão dos gases, e remoção dos dampers com excepção dos da 2ª secção;
- alteração do sentido de entrada do fluido (entrada pelo fundo e saída pelo topo da 3ª secção);
- instalação de termopares nas saídas das várias secções.

As alterações efectuadas mostraram-se, mais uma vez, insuficientes uma vez que, segundo estudos levados a cabo pelo ISQ e tendo por base análises microestruturais efectuadas a sobre réplicas metalográficas, os tubos das serpentinas encontravam-se num estado de degradação bastante avançado, facto justificado, segundo os mesmos, pelo registo de uma forte precipitação de carbonetos de Crómio (ver figura 9), pelo que o seu funcionamento poria em causa a integridade do equipamento. Desta feita, a fornalha voltou a sofrer alterações no decorrer da paragem de 2007, tendo-se procedido novamente à substituição de todo o seu feixe tubular.



Figura 8 – Localização da zona onde foi recolhida a réplica (R 15) no feixe tubular.

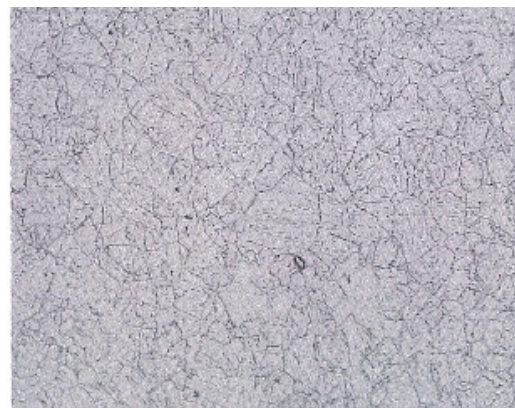


Figura 9- Microestrutura relativa à zona R15

Tabela 3 – Análise química do aço ASTM A 335 P22 [15]

%C	%Mg	%P Máxima	%S Máxima	% Si Máxima	%Cr	%Mo
0,05-0,15	0,30-0,60	0,025	0,025	0,50	1,90-2,60	0,87-1,13

Tabela 4 – Análise química do aço ASTM A 335 P9 [15]

%C Máxima	%Mg	%P Máxima	%S Máxima	%Si Máxima	%Cr	%Mo
0,15	0,30-0,60	0,025	0,025	0,25-1,00	8,00-10,00	0,90-1,10

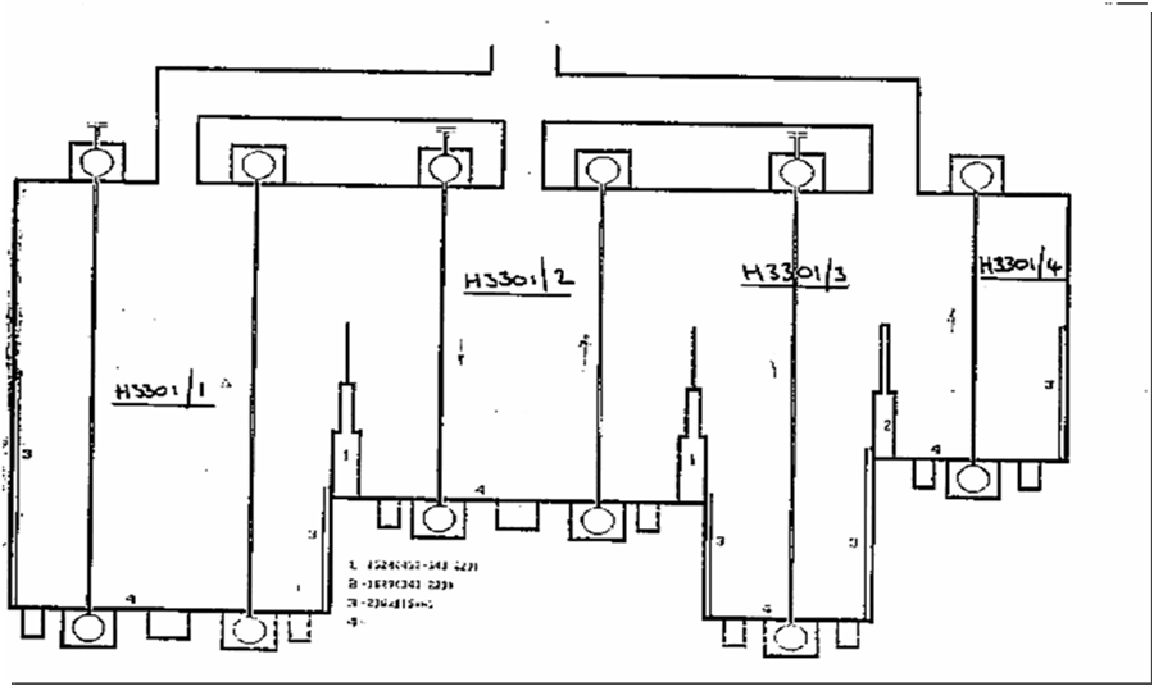


Figura 10 - Esquema representativo da fornalha H 3301 [13]

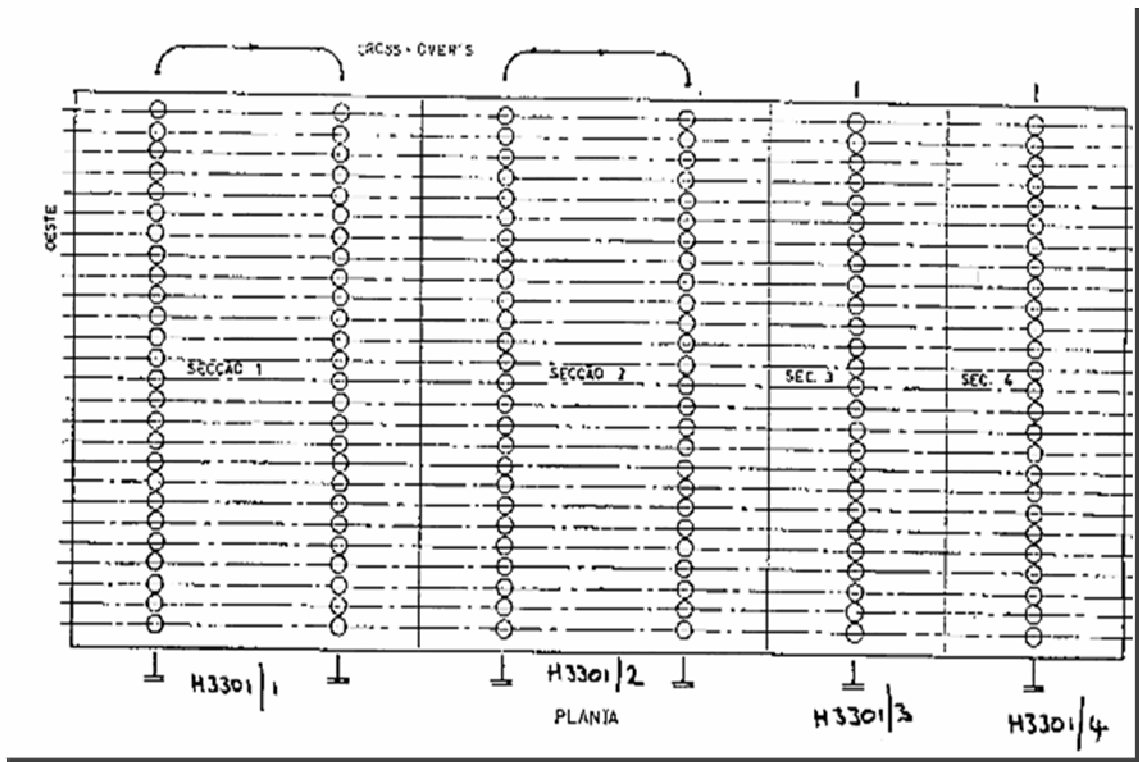


Figura 11 - Esquema representativo das serpentinas da fornalha H 3301 [13]

2.9 - Mecanismos de degradação em fornos de reformação catalítica

A análise da degradação prematura da tubagem da zona de radiação da fornalha H -3301, com a conseqüente perda progressiva das propriedades mecânicas, constitui o principal objecto de estudo deste trabalho.

A taxa de corrosão, ou seja a formação de camadas de óxido em aço ou aços liga a temperaturas, elevadas é influenciada, ou está dependente, de um número de factores, sendo os mais conhecidos:

- composição da liga (metal);
- ambiente;
- temperatura do metal;
- tempo / temperatura de exposição;
- limpeza / rugosidade da superfície metálica;
- contacto com outros metais;

Para além destes factores, a taxa de corrosão é em grande parte influenciada pela camada de óxido formada ao impedir a interacção entre o metal e o ambiente que o rodeia. Esta camada formada é extremamente variável relativamente a determinadas características e depende da composição do metal/liga.

A sua composição e permeabilidade são específicas para uma dada composição e atmosfera, temperatura e tempo de exposição. Assim sendo, uma ligeira diferença na composição do aço e/ou da atmosfera, (por exemplo a presença de enxofre e o teor de O^2) tem uma influência preponderante no tipo da camada, seu comportamento, e progressão. Por outro lado, na interface metal/camada de óxido, o teor do elemento mais activo (por exemplo o crómio), na oxidação pode ser bastante inferior ao do seio do metal.

Por todos estes factores não é seguro prever, a longo prazo, o comportamento ou resistência da camada formada com base em observações de curto prazo.

Desta feita, cabe aqui analisar todos os mecanismos de degradação possíveis bem como as consequências do seu aparecimento, e conseqüente progressão.

2.9.1 - Fluência

Um metal ou liga metálica, quando submetido a uma carga ou tensão permanente, pode sofrer uma deformação plástica ao longo do tempo; esta deformação designa-se por fluência. Apesar de poder ocorrer a qualquer temperatura, assume contornos mais relevantes a temperaturas superiores a $0,4 T_m$, em que T_m corresponde à temperatura de fusão do metal [20].

Uma curva típica representativa do fenómeno de fluência a temperaturas elevadas é apresentada na figura 14. Para um tempo (t) = 0, a força é aplicada, produzindo um alongamento instantâneo (ϵ_0). De seguida, inicia-se a fluência primária, onde se verifica uma diminuição da velocidade de fluência ao longo do tempo, dada pelo declive da curva de fluência ($d\epsilon/dt$). Após a fluência primária, ocorre uma segunda fase de fluência em que a velocidade é praticamente constante e que, por isso, é denominada por *fluência estacionária ou secundária*. Na terceira fase de fluência, também designada por fluência terciária, a velocidade de fluência aumenta rapidamente com o tempo, até à ruptura do material [17], [18], [19], [20].

A forma da curva de fluência depende fortemente da carga (tensão) aplicada e da temperatura; tensões e temperaturas mais elevadas induzem maiores velocidades de fluência [20].

De uma forma geral, os processos que conduzem à ruptura de componentes que operam em regime de fluência são:

- acumulação de deformações sem alteração significativa da resistência à fluência dos mesmos;
- evolução microestrutural originando um decréscimo contínuo da resistência à fluência do material ao longo do tempo de serviço;
- degradação microestrutural do material através da formação de microvazios;
- degradação do material por reacção com o meio ambiente.

A fluência pode originar microvazios, fissuras e alterações dimensionais dos equipamentos [18].

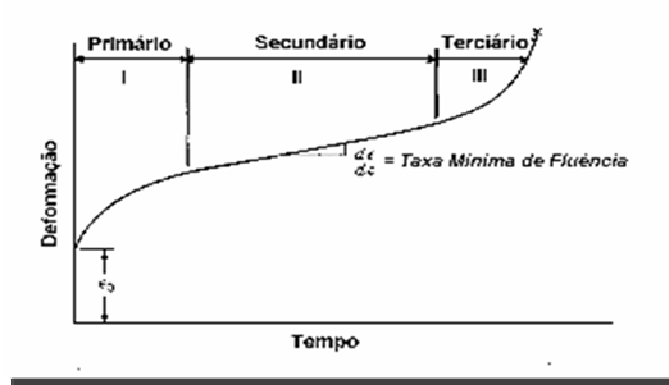


Figura 13 – Curva de fluência típica [20]

2.9.2 - Ataque pelo Hidrogénio a Temperaturas Elevadas

A degradação induzida pelo Hidrogénio resulta da exposição dos materiais a atmosferas com elevada pressão parcial de Hidrogénio. Este elemento, ao ser absorvido pelo material sob a sua forma atómica, reage com o Carbono dissolvido na matriz ou com os carbonetos, dando origem à formação de metano (CH_4), daí resultando uma perda significativa das respectivas propriedades mecânicas pelo abaixamento do teor em Carbono, nucleação de defeitos internos tais como microfissuras e formação de *blisters* [14], [17], [18], [19].

Este fenómeno é especialmente relevante no aço ao Carbono, para pressões de Hidrogénio superiores a 0,7 bar (ver figura 14). Os aços inoxidáveis, bem como os aços ligados contendo 5 a 9% Cr, não são susceptíveis, em condições normais de funcionamento, a este mecanismo de degradação.

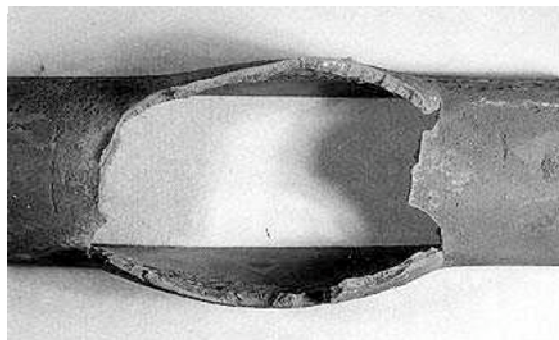


Figura 14 – Aspecto típico da ruptura causada pelo ataque pelo Hidrogénio a temperaturas elevadas [26]

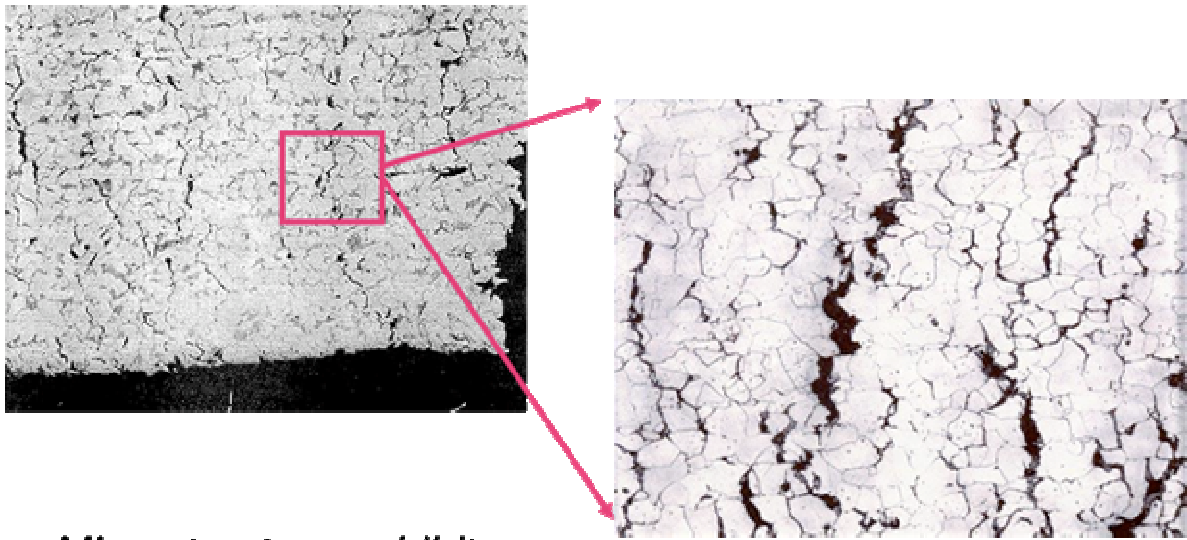


Figura 15 - Microfissuras e descarburização resultantes do ataque pelo Hidrogénio a temperaturas elevadas, de um aço ao C [26]

2.9.3 - Oxidação

A oxidação é o fenómeno de corrosão mais importante que ocorre a temperaturas elevadas. Os metais e ligas metálicas são susceptíveis de sofrer oxidação quando expostos a temperaturas elevadas em atmosferas oxidantes tais como gases de combustão em que se utiliza um excesso de comburente. Este comportamento advém do facto da reacção entre o metal e agente(s) oxidante(s) ser termodinamicamente viável e favorecida por temperaturas elevadas [18], [20].

A espessura da camada de óxido é, aproximadamente, proporcional à raiz quadrada do tempo decorrido, tal como seria de esperar atendendo à natureza uniforme e contínua da camada, com a taxa de difusão a controlar a taxa de oxidação.

Reportando-nos ao material em questão, CrMo, a presença dos elementos de liga altera significativamente o comportamento do ferro na presença de oxigénio a altas temperaturas. Isto acontece em especial se a energia livre de formação do óxido do elemento for consideravelmente inferior à do óxido de ferro, como no caso do Crómio, Silício, Alumínio, etc.

Analisando o caso particular da oxidação dos aços ASTM A 335 P22 e ASTM A 335 P9 (ver tabela 3 e 4) verifica-se que o Crómio é preferencialmente oxidado. Esta oxidação preferencial deve-se não só ao baixo valor de energia livre de Gibbs de formação (ver figura 16), como também à sua elevada concentração no aço quando comparado com os restantes elementos.

A presença de humidade ou de dióxido de carbono promove um aumento da taxa de oxidação devido à formação de uma camada diferente ou mais permeável, sendo que este efeito toma contornos mais marcantes para temperaturas elevadas.

A presença de dióxido de enxofre, como no caso dos gases de queima nas fornalhas, aumenta a taxa de formação da camada e resulta, em muitos casos, numa penetração intergranular e profunda do aço através da formação de um eutético líquido de óxido de ferro/sulfureto de ferro.

Esta penetração profunda e oxidação podem ser largamente evitadas pela presença de um excesso de oxigénio livre para prevenir a formação deste eutético.

Estudos mostram que a taxa de oxidação de um aço de baixo teor em carbono, a uma temperatura de 1150°C numa atmosfera contendo 5% de O₂, não é afectada pela presença de dióxido de enxofre.

A capacidade que uma determinada liga apresenta em resistir a temperaturas elevadas, no seio de um meio oxidante, depende da protecção conferida pelo seu filme de óxido. Apresentam-se de seguida algumas das características mais relevantes que os filmes de óxido deverão apresentar [20]:

- o quociente entre o volume do óxido resultante da oxidação e o volume do metal consumido nessa reacção deve ser próximo de 1;
- o filme deve apresentar boa aderência ao material que lhe deu origem;
- o óxido deve apresentar um ponto de fusão elevado;
- o filme deve possuir plasticidade a altas temperaturas a fim de evitar a sua fissuração;

Se o quociente entre o volume do óxido resultante da oxidação e o volume do metal consumido nessa reacção for superior a 1, tal como acontece, por exemplo, no caso do Ferro ($Fe_2O_3 = 2,15$), surgirão tensões de compressão à superfície e o óxido tenderá a fissurar, soltando-se sob a forma de escamas [18], [20].

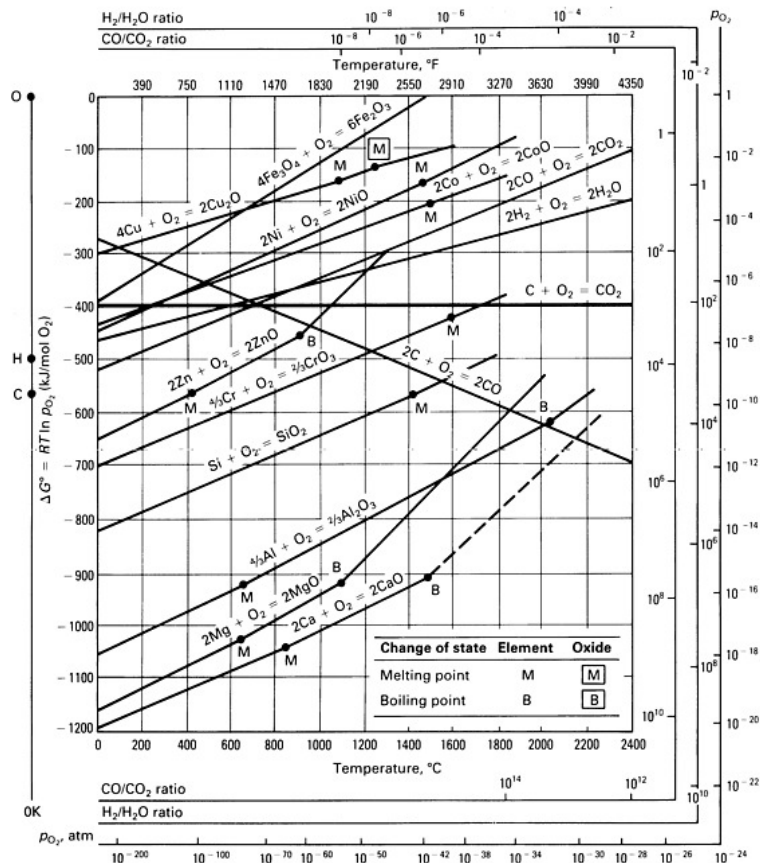


Figura 16 - Diagrama de Ellingham [18]

2.9.4 – Carburação

A carburação é um mecanismo de degradação associado à precipitação, absorção e difusão do Carbono para o interior da liga metálica, em ambientes contendo CO, metano (CH₄), ou outros gases ricos em Carbono, como por exemplo o C₃H₈. Ocorre em sistemas em que a actividade do Carbono é inferior à do meio ambiente e constitui um problema para os componentes que operam a temperaturas elevadas (geralmente entre os 600 e os 1200°C). No caso particular das ligas ferrosas, a carburação é ainda mais relevante para temperaturas superiores à intercrítica (A_{C3}). É caracterizada pela formação de carbonetos (MC) na matriz metálica, o

que induz uma redução acentuada da sua ductilidade e um aumento de dureza, promovendo a fragilização do material e o consequente aparecimento de fissuras [18], [21], [22].

A figura 17 apresenta um exemplo do fenómeno de carburação em aços inoxidáveis, onde é possível verificar a presença de carbonetos nas fronteiras de grão.

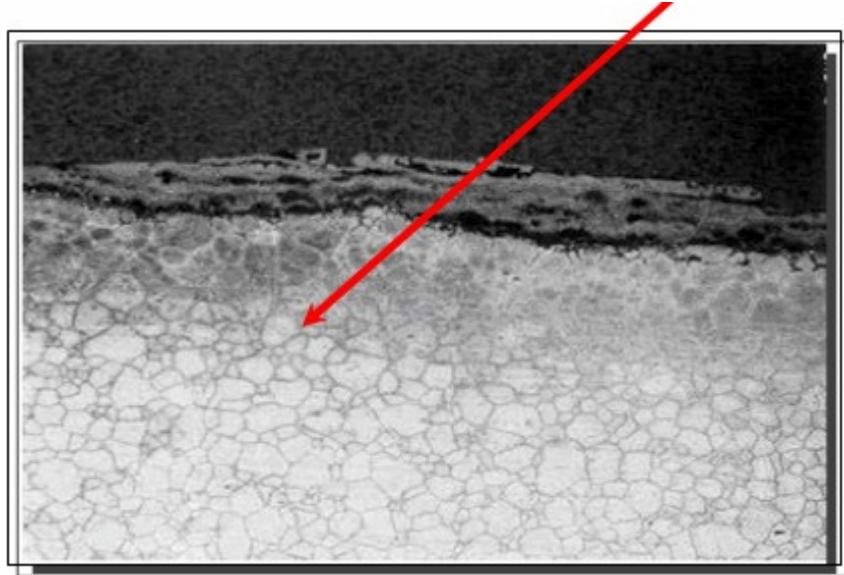


Figura 17 - Fenómeno de carburação num aço inoxidável [14]

2.9.5 – Sobreaquecimento localizado e de curta duração “*Short term overheating*”

Este fenómeno, também conhecido por “*thin - lipped*” é desencadeado por um sobreaquecimento rápido. Durante esse aquecimento, o material perde o seu domínio elástico o que faz com que este fracture a tensões inferiores às expectáveis.

Na figura 18 pode-se observar o aspecto da ruptura causada por este mecanismo de degradação.

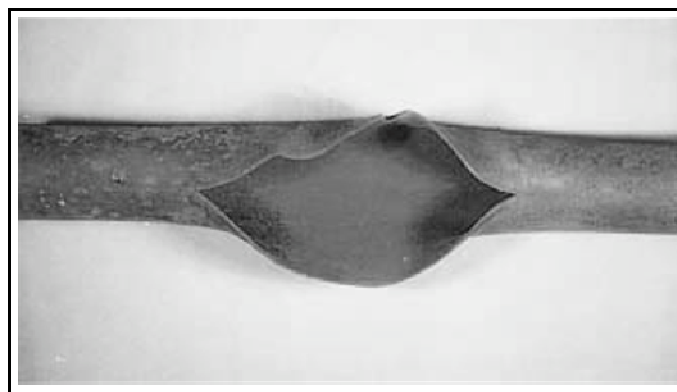
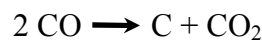


Figura 18 – Características morfológicas do bordo da fractura de “*thin - lipped*” [26]

2.9.6 - Metal Dusting

O *metal dusting*, também designado por *carburação catastrófica*, ocorre apenas a temperaturas elevadas numa atmosfera com elevado poder de carburação e/ou em processos envolvendo Carbono e Hidrogénio [24].

É desencadeado por carburação na superfície metálica como resultado da reacção de decomposição dos hidrocarbonetos presentes na carga a processar, com consequente desencadeamento da reacção inversa à Reacção *de Boudouard*:



A temperatura é suficientemente elevada para promover a difusão do carbono à superfície e a consequente formação de carbonetos, mas não tão alta quanto necessária para promover a rápida difusão do Carbono da superfície para o interior do metal. Assim sendo, forma-se à superfície uma camada sobressaturada em Carbono. Os carbonetos formados à superfície tornam-se instáveis na presença da camada exterior de Carbono, decompondo-se nos seus elementos base (Cr, Fe, C), dando origem à formação de *whiskers* de Carbono. Estes *whiskers*, que se desenvolvem segundo uma direcção perpendicular à superfície, apresentam, na sua extremidade, uma partícula de Ferro que actua como catalisador da precipitação de Carbono à superfície. Estas partículas de Ferro, bem como os próprios *whiskers*, são normalmente removidos em consequência de tensões internas entretanto geradas bem como por arrastamento pelos gases, pondo assim em evidência o fenómeno de corrosão por picadas (ver figura 19) [14], [18], [24].

As principais consequências deste tipo de fenómeno são a corrosão por picadas e, no caso de um ataque mais generalizado, a redução de espessura dos tubos.



Figura 19 - Fenómeno de *metal dusting* num tubo de aço inoxidável [14]

2.9.7 – Selecção de materiais

Tendo em conta todos os mecanismos de degradação anteriormente descritos, a escolha dos equipamentos de uma refinaria deverá tomar em consideração as condições do seu funcionamento, normalmente em termos de pressão e de temperatura de serviço, visto serem estes os factores mais relevantes para o processo. Posteriormente, e com base nessa análise, dever-se-á seleccionar o material mais adequado a utilizar de forma a minimizar os danos susceptíveis de serem causados por estes mecanismos de degradação.

É necessário ter sempre em conta que a selecção do material tem um impacto significativo a nível económico e operacional em qualquer equipamento de refinaria. O material ideal será então aquele que conferir maior segurança em termos de operação, equacionando todas as hipóteses de falha, e apresentar menor preço.

Os aços são utilizados em aproximadamente 80% dos componentes das refinarias uma vez que têm como vantagem o seu custo, a disponibilidade no mercado, não apresentando grandes problemas em termos de conformação/montagem visando o fabrico de equipamentos. Particular destaque merecem os aços ao Crómio e Molibdénio com $\% \text{Cr} \leq 10$. Estas ligas são normalmente utilizadas para temperaturas de operação máximas de 650°C apresentando uma elevada resistência à fluência, conferida pelo Molibdénio, e uma elevada resistência à corrosão, conferida pelo Crómio.

Desta feita, tendo em consideração as condições de funcionamento projectadas para a fornalha H-3301, em termos de pressão e de temperatura de operação (ver tabela 6), e o histórico da mesma (descrito anteriormente), a escolha do material do feixe tubular recaiu sobre o aço ASTM A335 P9, devido, em grande parte, às suas elevadas resistência à corrosão e resistência mecânica a temperaturas elevadas. De salientar que, inicialmente, o aço utilizado no feixe tubular da fornalha era o aço ASTM A335 P22 mas, como anteriormente explicado, foi substituído devido às elevadas temperaturas utilizadas.

Tabela 5 - Temperatura limite (de projecto) para diferentes materiais de tubos e fornalhas [16]

Material	Tipo/Grau	Temperatura Limite de projecto (°C)	Temperatura Crítica (°C)
Aço Carbono	B	540	720
C - 1/2 Mo	T1 ou P1	595	720
1 1/4 Cr - 1/2 Mo	T11 ou P11	595	775
2 1/4 Cr - 1/2 Mo	T22 ou P22	650	805
3 Cr - 1 Mo	T21 ou P21	650	815
5 Cr - 1/2 Mo	T5 ou P5	650	820
5 Cr - 1/2 Mo - Si	T5b ou P5b	705	845
7 Cr - 1/2 Mo	T7 ou P7	705	825
9 Cr-1Mo	T9 ou P9	705	825
9 Cr-1 Mo-V	T91 ou P91	650	830
18Cr-8 Ni	304 ou 304 H	815	-
16Cr-12 Ni-2 Mo	316 ou 316 H	815	-

Tabela 6 - Condições de funcionamento descritas no projecto para a fornalha H 3301

Temperatura de Pele (°C)	607
Pressão (MPa)	1,25

2.10 - Inspeção e monitorização dos mecanismos de degradação

Os mecanismos de degradação anteriormente descritos são responsáveis pelas falhas que ocorrem nas fornalhas de reforma catalítica, sendo por isso necessário e crucial actuar de forma a efectuar a sua detecção/despistagem antes que seja posta em causa a integridade dos equipamentos.

Existe um vasto leque de métodos de inspecção utilizados para detectar e avaliar estes mecanismos de degradação, tais como:

- inspecção visual;
- controle das dimensões externas recorrendo, por exemplo, a calibres “passa - não passa”;
- medições de espessura para avaliar taxa de corrosão;
- exames radiográficos para pesquisar fenómenos de fissuração, corrosão na superfície interna dos tubos e coquefação;
- inspecção por líquidos penetrantes com o intuito de detectar eventuais fissuras na superfície externa dos tubos;
- réplicas metalográficas para avaliar o nível de degradação microestrutural;
- ensaios de dureza para avaliar a ocorrência de fenómenos de amaciamento ou de endurecimento do material;
- EMAT (medição de espessuras em contínuo).

É necessário ter em consideração que as inspecções de rotina são efectuadas no próprio local, ou seja, é impossível remover partes do tubo para se realizarem análises mais minuciosas em bancada, restando como solução, para o caso do controlo da microestrutura do material do tubo, o recurso a réplicas metalográficas ou a visualização com microscópio portátil. O grande problema reside no facto de, em muitos casos, as réplicas não serem suficientemente adequadas para avaliar a verdadeira dimensão da degradação do material em estudo. Efectivamente, para além de só ser possível obter réplicas da superfície externa dos tubos, a necessidade de recorrer a observação a ampliações elevadas exige técnicas muito especiais e um cuidado acrescido para a obtenção dessas réplicas.

3 - MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

As amostras dos feixes tubulares das serpentinas da fornalha H - 3300 foram recolhidas durante a paragem geral da refinaria, em Outubro de 2007. No decorrer da paragem, o interior da fornalha foi totalmente desmantelado e retirados os feixes tubulares, separando-os dos colectores de onde se encontravam suspensos.



Figura 20 - Colectores da fornalha H - 3301



Figura 21 - Feixe Tubular da fornalha H-3301

Depois de devidamente identificados, procedeu-se ao corte dos tubos de modo a obter troços com cerca de 2 m de comprimento. Essas amostras foram levadas para a oficina da PETROGAL onde se procedeu à determinação da espessura dos tubos em vários pontos, tendo-se utilizado para tal um aparelho de ultra-sons (Krautkramer Branson DA201 5Mhz).

Os tubos analisados foram escolhidos tendo em consideração as análises efectuadas anteriormente, ou seja, tentou-se analisar tubos já anteriormente estudados no que diz respeito a características microestruturais bem como a resultados de dureza para, desta forma, conseguir estabelecer um termo de comparação da sua evolução tanto a nível microestrutural como a nível de propriedades mecânicas. Uma vez escolhidos os tubos, foi necessário cortá-los para facilitar a sua montagem tendo em vista a sua preparação metalografica e posterior observação de secções transversais desses tubos. Por fim, as amostras foram polidas e atacadas com Nital 5%.

Para se avaliar a evolução dos mecanismos de degradação nos tubos em análise, efectuaram-se inspecções visuais, análises microestruturais em microscopia óptica e microscopia electrónica de varrimento, medição de durezas e ensaios de tracção.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Análise Microestrutural

As amostras foram, numa primeira fase, observadas em microscopia óptica com o intuito de detectar quais os mecanismos de degradação presentes. Esta análise revelou-se pouco conclusiva, pelo que, numa segunda fase, recorreu-se ao MEV com o objectivo de se efectuar uma análise microestrutural do material, a caracterização do(s) óxido(s) formado(s) e confirmar a possível ocorrência do fenómeno de carburação.

Desta feita, foi possível verificar a ocorrência de uma forte formação de carbonetos de Crómio nas fronteiras de grão (ver figura 22). Quando se formam carbonetos de Crómio nos limites de grão, as regiões adjacentes ficam empobrecidas em crómio, tornando-se anódicas em relação aos grãos, que funcionam como zonas catódicas, criando-se assim pares galvânicos. A esta corrosão localizada nos limites de grão, ou em zonas adjacentes aos limites de grão de uma liga metálica, dá-se o nome de corrosão intergranular.

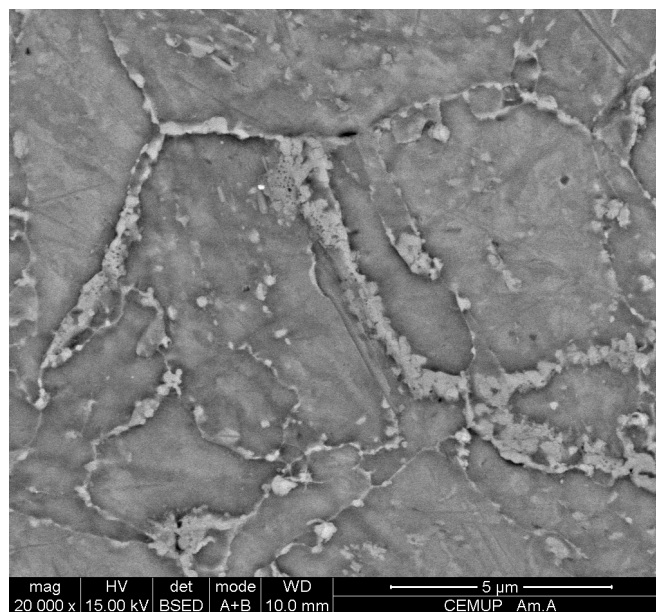


Figura 22 – Fotomicrografia obtida em MEV onde é visível a precipitação de carbonetos nas fronteiras de grão

Efectuaram-se análises em MEV e microanálises por Raios X e concluiu-se, através da razão entre o teor de Carbono e Crómio que os carbonetos presentes no aço são do tipo Cr_3C_2 (ver tabela 7). Estes carbonetos levam a uma diminuição da ductilidade e a um aumento da dureza do material nessas zonas.

Tabela 7 – Identificação dos carbonetos de Crómio presentes no aço

	At % C	At % Cr	Relação C / Cr
Amostra 1	18,46	26,54	0,70
Amostra 2	18,41	30,92	0,60
Amostra 3	21,35	35,48	0,60
Amostra 4	20,26	31,36	0,64
Amostra 5	23,42	30,85	0,76
Valor Médio			0,66
Cr ₂₃ C ₆			0,26
Cr ₇ C ₃			0,43
Cr ₃ C ₂			0,67

Este aumento de dureza foi comprovado com os resultados obtidos nos ensaios de dureza (ver tabela 8), tendo como base de comparação ensaios efectuados no mesmo material, aquando da sua entrada em funcionamento, que deram valores de aproximadamente de 160 HV.

Tabela 8 - Valores de dureza obtidos nas diferentes serpentinas

HV0,1	Serpentina 1	Serpentina 2	Serpentina 3	Serpentina 4	Serpentina 5	Serpentina 6
Interior	216	220	220	212	212	232
Meio	213	202	210	210	209	221
Exterior	211	201	206	208	199	212

Analisando os resultados das durezas, observa - se um ligeiro aumento da mesma da periferia para o interior da parede do tubo. Este aumento pode ser justificado por uma maior precipitação de carbonetos de Crómio no lado interno do tubo. Esta forte formação de carbonetos de Crómio é fomentada por uma elevada quantidade de Carbono presente nos hidrocarbonetos. Nestes casos, o Carbono atravessa as camadas de óxido de crómio inicialmente formadas, em direcção ao metal base, formando carbonetos de Crómio à superfície. As camadas de óxido de Crómio são destruídas lentamente à medida que a carburação aumenta. Com o abaixamento do teor de Crómio da matriz assiste-se então à formação de uma película de óxido de Ferro.

Do lado exterior do tubo, visto não haver uma atmosfera tão rica em carbono e geralmente com excesso de ar, é possível observar-se a formação preferencial de óxido de crómio.

As figuras 23 e 24 apresentam, respectivamente, as fotomicrografias estruturais obtidas em MEV, e seus respectivos difractogramas.

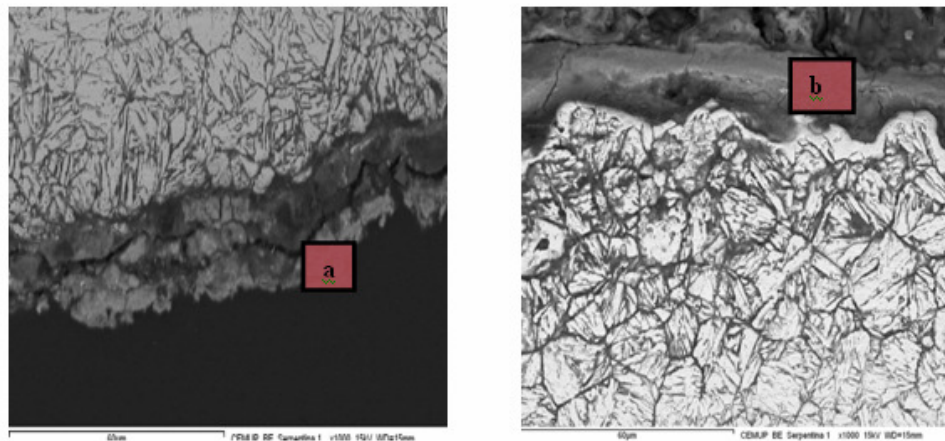


Figura 23 – Fotomicrografias obtidas em MEV (electrões secundários) (a) camada de óxido de Crómio formada na parte exterior do tubo, (b) camada de óxido de Ferro formada na parte interior do tubo

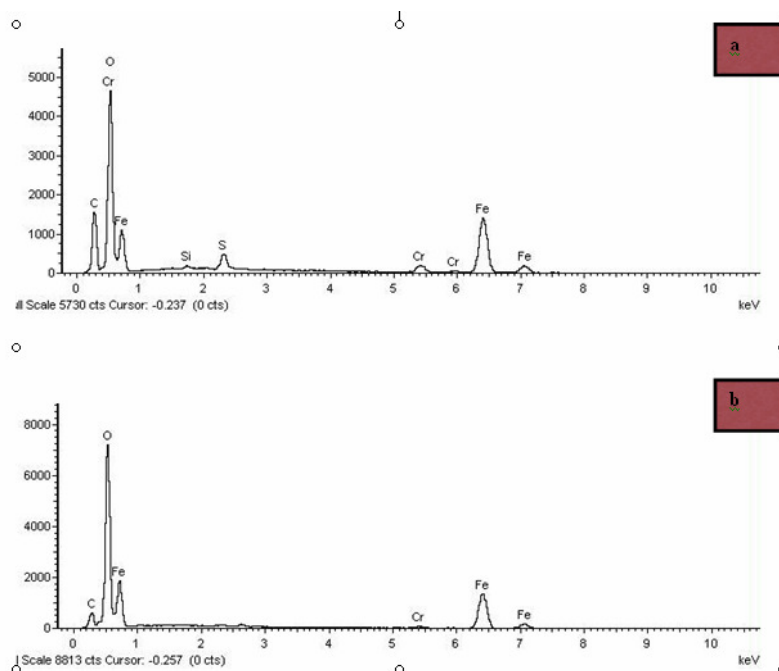


Figura 24 – Difractogramas relativos a: (a) óxido formado na parte interior do tubo (b) óxido formado na parte exterior do tubo

Na superfície dos materiais onde o fenómeno de carburação é mais notório, a oxidação ocorre ao longo dos limites de grão, induzindo uma diminuição da coesão entre os grãos e posterior desagregação dos mesmos (ver figura 25).

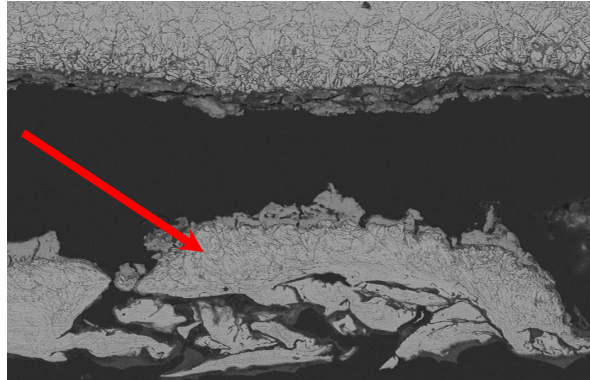


Figura 25 - Fotomicrografia MEV onde é possível observar a destacamento do material

A ocorrência do fenómeno misto de carburação/oxidação gera mudanças heterogéneas de volume, resultando num nível elevado de tensões nas camadas de óxidos formadas.

4.2 - Análise da fracção de vida consumida e dos danos acumulados

4.2.1 - Medições de espessura por ultra-sons

A espessura remanescente dos tubos foi medida com recurso a ultra-sons, tendo-se registado uma perda de espessura generalizada em todas as regiões analisadas que, em alguns casos, apresentavam valores próximos de 1,3 mm, para uma espessura inicial de 5,4 mm. Na tabela 9 apresentam-se os resultados dessas medições, efectuadas de metro em todos os tubos, para espaçamentos de 1 m.

As medições de espessura assumem um papel bastante importante no controlo deste equipamento, uma vez que a estimativa da sua vida restante é determinada a partir precisamente da variação ocorrida nesses valores.

Sempre que um equipamento opere em regime de fluência, a sua fracção de vida consumida ou dano acumulado pode ser estimado recorrendo a diferentes parâmetros (os valores destes parâmetros são apresentados na tabela 10), sendo eles:

- temperatura de pele;
- pressão de trabalho;
- diâmetro inicial dos tubos;
- espessura inicial da parede do tubo;
- espessura actual da parede do tubo;
- material utilizado no fabrico da tubagem.

Esta abordagem pode tomar contornos importantes uma vez que se trata de uma ferramenta comumente utilizada neste tipo de indústria para tomada de decisão da substituição dos tubos em análise.

Este cálculo é efectuado de acordo com o API 530, dividindo o histórico de operação em períodos, considerando que, nesses períodos, a temperatura, a pressão e a taxa de corrosão registaram valores médios constantes. Para cada período é então calculada a fracção de vida dispendida.

Tabela 9 - Valores da espessura dos tubos registados para as diferentes serpentinas em função da altura

	Serpentina 1	Serpentina 2	Serpentina 3	Serpentina 4	Serpentina 5	Serpentina 6
	T15 (mm)	T18 (mm)	T10 (mm)	T18 (mm)	T9 (mm)	T15 (mm)
1 m	4,84	4,87	4,50	4,45	4,20	4,81
2 m	5,12	4,88	4,94	5,17	4,93	4,71
3 m	5,01	4,80	4,75	5,12	4,74	4,64
4 m	4,72	4,91	4,80	4,99	4,66	4,45
5 m	5,22	4,42	4,81	5,01	4,95	4,55
6 m	5,31	4,61	4,92	4,94	4,98	4,36
7 m	5,42	4,94	5,02	4,68	5,08	4,19
8 m	5,45	5,32	5,13	4,91	4,86	-
9 m	5,44	5,23	5,12	5,11	4,90	-
10 m	5,39	5,04	-	-	5,12	-
11 m	5,40	4,85	-	-	5,12	-
12 m	5,38	5,13	-	-	-	-
Média	5,23	4,90	4,89	4,93	4,87	4,53
Desvio Padrão	0,24	0,25	0,20	0,23	0,26	0,21

Nota: alguns dos tubos apresentavam comprimentos superiores a 10 m.

Tabela 10 - Parâmetros utilizados para a determinação da vida restante do equipamento

Material	ASTM A335 P9
Pressão de Projecto	1,25 MPa
Temperatura de Projecto	607 °C
Diâmetro Inicial do tubo	88,9 mm
Espessura Inicial do tubo	5,49 mm
Espessura Final do tubo	4,19 mm
Período de Operação	4 anos
Temperatura Média de Operação	662°C
Pressão Média de Operação	1 MPa
Espessura Mínima de Projecto	3,61 mm

Os valores da pressão de operação e de temperatura de pele foram obtidos a partir da média de todas as temperaturas e pressões registadas ao longo de cada período de operação considerado; o período em análise estendeu-se de 2003 a 2007. Os valores da tensão são obtidos recorrendo à seguinte fórmula:

$$\sigma = \frac{p}{2} \left(\frac{D_0}{\delta} - 1 \right)$$

onde:

σ - tensão (MPa);

p - pressão (MPa);

D_0 - diâmetro externo do tubo (mm);

δ - espessura inicial do tubo (mm).

Depois de obtido o valor da tensão, recorreu-se às curvas de tensão (ver anexo I) para o aço em estudo, escolhe-se a curva referente à tensão média de ruptura (curva 9) e lê-se então o valor de Larson Miller referente à mesma; para o aço ASTM A 335 P9, a função é a seguinte:

$$(T_d + 273) (20 + \log t_{DL}) \times 10^{-3}$$

onde:

T_d- temperatura de Pele (° C)

Vejamos para o caso do primeiro período de operação:

$$23,8 = (662 + 273) (20 + \log t_{DL}) \times 10^{-3}$$

$$\log t_{DL} = 10,5$$

$$t_{DL} = 3,16 \times 10^5 \text{ hora} = 33 \text{ anos}$$

Tabela 11 - Calculo da fracção de vida da fornalha H – 3301

Período de Operação	Duração (anos)	Pressão de Operação (MPa)	Temperatura de Pele (°C)	Espessura Mínima		Tensão (MPa)	Valores de Larson Miller (Médios)	Tempo de Ruptura	
				Inicial	Final			(anos)	Fracção de vida
1	4	1	662	5,49	4,19	9	23,8	33	0,12
2	4	1	662	4,19	2,89	12	22,8	3	1,33
Danos Acumulados =									1,45

Nota: 1º período 2003 – 2007; 2º período 2007 – 2011

Admitindo uma velocidade de corrosão dos tubos constante ao longo do tempo, ou seja, tomando para o segundo período a mesma velocidade de corrosão obtida durante o primeiro período, poder-se-á então estimar a espessura no final de mais um período de funcionamento de quatro anos, que seria de 2,89 mm. O valor de espessura obtido é inferior ao mínimo

admissível (ver tabela 10), e por outro lado, teria sido utilizados 145% da sua vida, pelo que será de admitir que, os tubos acabariam por romper antes do final do segundo período.

De salientar que, apesar de se ter tomado como constante o valor da velocidade de corrosão, sabe-se que esta tem tendência a aumentar com a diminuição de espessura, pelo que a fracção de vida consumida dos tubos tenderia a ser superior à obtida.

4.3 - Ensaios de tracção

Foram ainda efectuados ensaios de tracção sobre quatro dos tubos da fornalha, após o seu desmantelamento, para avaliar uma possível alteração das propriedades mecânicas em consequência dos fenómenos de degradação presentes no aço em estudo. São apresentados, de seguida, os resultados médios dos quatro ensaios bem como os valores originais do material.

Tabela 12 - Propriedades mecânicas do aço das serpentinas da fornalha

	Rp0,2% (N/mm²)	Rm (N/mm²)	A (%)
Iniciais	467	649	26
Após quatro anos de operação	455	637	25

A análise dos valores obtidos nos ensaios de tracção é permite verificar que os mecanismos de degradação presentes não são ainda indutores de uma diminuição significativa das propriedades mecânicas do material.

5 – CONCLUSÕES

Os principais mecanismos de degradação actuantes no equipamento em estudo são a carburação e a oxidação a elevadas temperaturas.

A degradação prematura do material é justificada pela combinação dos mecanismos de carburação e de oxidação o que leva a uma diminuição da coesão entre os grãos e sua posterior desagregação, provocando uma acentuada perda de espessura e, conseqüentemente, uma maior susceptibilidade à ruptura por fluência.

6 – TRABALHOS FUTUROS

De futuro pensamos que deveria ser feita uma análise exaustiva ao feixe tubular com recurso a novas táticas que melhor definam a sua evolução microestrutural e perda de propriedades mecânicas, sugerindo a remoção parcial de um tubo e conseqüente estudo do mesmo com recurso a análises microestruturais, (MEV) e a testes mecânicos (dureza, tracção e fluência), dando especial ênfase ao teste de fluência que pode assumir importância destacada uma vez que é ilustrativo da fracção de vida consumida do feixe tubular.

BIBLIOGRAFIA

- [1] RODRIGUES.J.Caleia, *Petróleo qual Crise?*, Booknomics, 1ª Edição, Abril 2006
- [2] 50 anos de refinação do petróleo em Portugal, Jornadas do petróleo, Volume 1, 1989
- [3] ALLISON.J.P, *Criteria for Quality of Petroleum Products*, Applied Science, 1998
- [4] <http://tonto.eia.doe.gov/dnav/pet/hist/wepcbrentw.htm>, acedido em Dezembro de 2007
- [5] POLIDO, João Garcia, FONSECA, Pedro, *O Petróleo em Portugal, O mundo do petróleo e o seu impacto no nosso País*, Tribuna da História, Lisboa 2004
- [6] RIAZI.N.R *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*
- [7] W.L.Nelson, *Petroleum Refinery Engineering*, McGraw-Hill Book Company, Inc, London, 1998
- [8] http://www.galpenenergia.com/Galp+Energia/Portugues/a+Galp+Energia/a+refinacao/refinaria+porto/Ref_Porto_default.htm, acedido em Outubro de 2007
- [9] WUITHIER, P., *Le Pétrole Refinage et Génie Chimique I*, Publications de L'institut Français du Petrole
- [10] Porto Refinaria, *Platforming Unit* , 5 276 – K- Operating Manual – Part II, 1973
- [11] http://www.aspo-portugal.net/Shows/ASPO-INETI_files/frame.htm, acedido em Janeiro de 2008
- [12] API Standard 560, *Fired Heaters for General Refinery Service*, 3ª Edição, American Petroleum Institute , Maio 2001

- [13] Ladymead, Guilford, *Manual da UOP Limited*, England
- [14] API Standard 571, *Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry*, Recommended Practice, 1ª Edição, American Petroleum Institute, Dezembro 2003
- [15] Annual Book of ASTM Standards, Iron and Steel Products, Steel-Piping, Tubing, Fittings, 1992
- [16] API Standard 530, *Calculation of Heater - Tube Thickness in Petroleum Refineries*, 1ª Edição, American Petroleum Institute, Março 2004
- [17] ASM Handbook, *Corrosion*, 9ª Edição, Metals Handbook, 1987
- [18] ASM Handbook, Heat - Resistant Materials, 1997
- [19] WHITE, R.A., *Materials Selection for Petroleum Refineries and Gathering Facilities*, Nace International, 1998
- [20] SMITH, F., William, *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, 3ª Edição, McGrawHill, 1998
- [21] GRABKE, Hans Jürge,. Supersaturation of Iron With Nitrogen, Hydrogen or Carbon And The Consequences. **MTAEC9**, 2004.
- [22] GRABKE, H.J.; Carburization, carbide formation, metal dusting, coking. **Materiali in Technologue**, 2002.
- [23] ASM Handbook Committe, *Metallography, Structure and Phase Diagrams*, Metals Handbook, 8ª Edição, American Society for Metals, 1973
- [24] Corrosion 97, Metal Dusting in Catalytic Reforming Furnace Tubes, NACE International, 1997

[25] Documentação cedida pela Refinaria do Porto

[26] www.nace-houston.org, acedido a Fevereiro de 2008

ANEXOS

Anexo 1

Curva de tensão de Larson - Miller

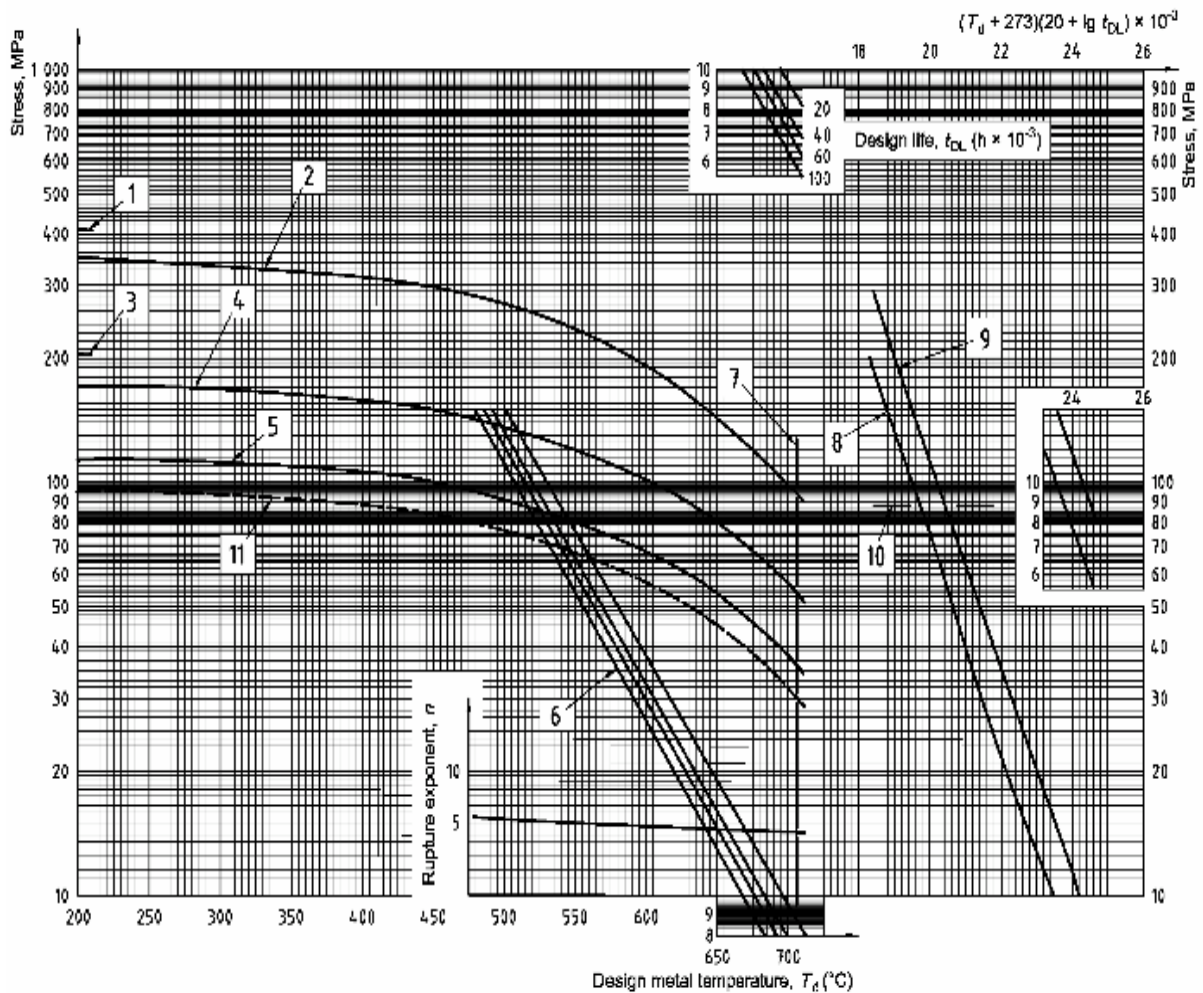


Figura 26 - Curva de tensão para os aços ASTM A 200 T9, ASTM A 213 T9 e ASTM A 335 P9 [16]

Sendo que:

9 – Tensão média de ruptura

Nota: as outras curvas dizem respeito a grandezas não relevantes para o caso em estudo.

Anexo II

Resultados das análises efectuadas em MEV e Microanálise por Raios X

Amostra 1

\\Support-
 d8425\SharedData\CEMUP_ARQUIVU

☐

Acquisition Time:16:49:00, Date: 4-Sep-2008

kV:10.00, Tilt: 0.00, Take-off:35.10,
 AmpT:51.2
 Detector Type :SUTW-Sapphire, Resolution :129.09,
 Lsec :50

EDAX PhiRhoZ Quantification, Standardless,
 Element Normalized
 SEC Table : User

Element, Wt %, At %, K-Ratio, Z,
 A, F

C K, 4.74, 18.46, 0.0204, 1.3676, 0.3136,
 1.0004
 CrK, 29.53, 26.54, 0.3127, 0.9860, 0.9988,
 1.0750
 FeK, 65.72, 55.00, 0.6360, 0.9778, 0.9898,
 1.0000
 Total, 100.000, 100.000

Element, Net Inte., Bkgd Inte., Inte. Error, P/B

C K, 54.42, 4.80, 2.08,
 11.34
 CrK, 110.16, 8.44, 1.45,
 13.05
 FeK, 101.66, 5.74, 1.48,
 17.71

Amostra 2

\\Support-
 d8425\SharedData\CEMUP_ARQUIVU

☐

Acquisition Time:16:53:46, Date: 4-Sep-2008

kV:10.00, Tilt: 0.00, Take-off:35.11,
AmpT:51.2
Detector Type :SUTW-Sapphire, Resolution :129.09,
Lsec :50

EDAX PhiRhoZ Quantification, Standardless,
Element Normalized
SEC Table : User

Element, Wt %, At %, K-Ratio, Z,
A, F

C K, 4.75, 18.41, 0.0206, 1.3674, 0.3173,
1.0004
CrK, 34.51, 30.92, 0.3618, 0.9856, 0.9990,
1.0649
FeK, 60.74, 50.67, 0.5866, 0.9773, 0.9880,
1.0000
Total, 100.000, 100.000

Element, Net Inte., Bkgd Inte., Inte. Error, P/B

C K, 54.56, 6.00, 2.11,
9.09
CrK, 126.30, 8.54, 1.34,
14.79
FeK, 92.88, 6.00, 1.56,
15.48

Amostra 3

\\Support-
d8425\SharedData\CEMUP_ARQUIVU
[?]

Acquisition Time:16:55:58, Date: 4-Sep-2008

kV:10.00, Tilt: 0.00, Take-off:35.11, AmpT:51.2
Detector Type :SUTW-Sapphire, Resolution :129.09, Lsec
:50

EDAX PhiRhoZ Quantification, Standardless,
Element Normalized
SEC Table : User

Element, Wt %, At %, K-Ratio, Z, A,
F

C K, 5.68, 21.35, 0.0251, 1.3627, 0.3245,
 1.0004
 CrK, 40.89, 35.48, 0.4223, 0.9815, 0.9993,
 1.0530
 FeK, 53.43, 43.17, 0.5126, 0.9730, 0.9860,
 1.0000
 Total, 100.000, 100.000

Element, Net Inte., Bkgd Inte., Inte. Error, P/B

C K, 62.90, 5.76, 1.94,
 10.92
 CrK, 139.26, 8.92, 1.27,
 15.61
 FeK, 76.68, 5.62, 1.73,
 13.64

Amostra4

\\Support-
 d8425\SharedData\CEMUP_ARQUIVu
 ☐

Acquisition Time:16:59:08, Date: 4-Sep-2008

kV:10.00, Tilt: 0.00, Take-off:35.11, AmpT:51.2
 Detector Type :SUTW-Sapphire, Resolution :129.09, Lsec
 :50

EDAX PhiRhoZ Quantification, Standardless,
 Element Normalized
 SEC Table : User

Element, Wt %, At %, K-Ratio, Z, A,
 F

C K, 5.32, 20.26, 0.0232, 1.3646, 0.3196,
 1.0004
 CrK, 35.63, 31.36, 0.3719, 0.9833, 0.9990,
 1.0623
 FeK, 59.05, 48.38, 0.5686, 0.9749, 0.9878,
 1.0000
 Total, 100.000, 100.000

Element, Net Inte., Bkgd Inte., Inte. Error, P/B

C K,	57.80,	4.48,	2.00,
12.90			
CrK,	122.10,	10.12,	1.38,
12.07			
FeK,	84.70,	9.62,	1.70,
8.80			

Amostra 5

\\Support-
 d8425\SharedData\CEMUP_ARQUIVu
 [?]

Acquisition Time:17:01:44, Date: 4-Sep-2008

kV:10.00, Tilt: 0.00, Take-off:35.11,
 AmpT:51.2
 Detector Type :SUTW-Sapphire, Resolution :129.09,
 Lsec :50

EDAX PhiRhoZ Quantification, Standardless,
 Element Normalized
 SEC Table : User

Element, Wt %, At %, K-Ratio, Z,
 A, F

C K,	6.34,	23.42,	0.0278,	1.3596,	0.3226,
1.0004					
CrK,	36.14,	30.85,	0.3750,	0.9793,	0.9992,
1.0606					
FeK,	57.52,	45.72,	0.5516,	0.9707,	0.9878,
1.0000					
Total,	100.000,	100.000			

Element, Net Inte., Bkgd Inte., Inte. Error, P/B

C K,	70.92,	4.78,	1.79,
14.84			
CrK,	126.04,	7.74,	1.33,
16.28			
FeK,	84.10,	4.92,	1.63,
17.09			