

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

A influência do CS₂ sobre a corrosividade em sistemas de destilação extrativa que usam acetonitrila como solvente de extração.¹

Reinaldo Ribeiro do Nascimento¹

Abstract

The aim of this paper is to present recent laboratory and field studies on the influence of CS₂ on the corrosion in systems of extractive distillation using acetonitrile as solvent. The CS₂ has become an undesirable contaminant in naphtha from crudes treated with certain types of H₂S scavengers due to its high solubility in hydrocarbons, especially in the C₅ streams resulting from the pyrolysis of naphtha in petrochemical plants. In its form as it is, the CS₂ is inert from the standpoint of corrosion, however, when it reacts with certain products of decomposition of acetonitrile causes to the system a condition of high corrosivity leading to relevant financial losses and high potential risks to health, safety and environment issues. This paper details the main reactions and mechanisms of corrosion occurring in the loop of recirculating acetonitrile and offers strategies to control corrosion and fouling and includes monitoring programs from the simplest to the most sophisticated.

Resumo

O principal objetivo deste trabalho é apresentar recentes estudos de laboratório e campo sobre a influência do CS₂ sobre a corrosividade em sistemas de destilação extrativa que utilizam acetonitrila como solvente. O CS₂ tem se tornado um contaminante indesejado em naftas oriundas de petróleos tratados com determinados tipos de sequestrantes de H₂S, face à sua elevada solubilidade em hidrocarbonetos, principalmente nas correntes C₅ resultantes da pirólise da nafta em planta petroquímicas da primeira geração. Em sua forma tal qual, o CS₂ é inócuo do ponto de vista da corrosividade, porém, quando reage com determinados produtos de decomposição da acetonitrila leva o sistema a uma condição de corrosividade extremamente severa ocasionando prejuízos financeiros relevantes e elevados riscos potenciais associados à saúde, segurança e meio ambiente. O mesmo detalha os principais mecanismos químicos e de corrosão que ocorrem no circuito da acetonitrila circulante e oferece estratégias de controle da corrosão e fouling, incluindo ainda programas de monitoramento desde os mais simples até os mais sofisticados.

Palavras-chave: Corrosividade, CS₂, Monitoramento, Tratamento Químico

Introdução

Uma unidade de destilação extrativa para recuperação de corrente C₅ é parte integrante de complexos petroquímicos que processam cargas líquidas tais como nafta, condensados e

¹ Especialista-CENPEQ, Engenheiro Químico – DORF KETAL BRASIL LTDA

gasóleos e que têm no seu portfólio comercial produtos como isopreno, piperilenos e dicitlopentadieno (DCPD), insumos estes, amplamente utilizados nas indústrias de borrachas sintéticas, cosméticos, dentre outras. Estas plantas industriais possuem três seções distintas podendo possuir uma quarta quando se objetiva produzir o DCPD. Do ponto de vista da corrosão, as seções mais expostas são as seções de Extração e Recuperação de solvente, que neste caso é a acetonitrila.

Historicamente, a corrosão no circuito do solvente circulante de plantas recuperadoras de correntes C_5 era atribuída à presença de ácido acético e sais de amônio, resultantes da decomposição da acetonitrila. No entanto, nos últimos quatro anos, em especial no Brasil, verificou-se o agravamento do processo corrosivo em uma planta industrial provocando elevados prejuízos financeiros por perda de ativos e ocorrência de lucro cessante. As inspeções visuais realizadas indicavam que somente a presença do ácido acético e sais de amônio não justificavam a intensidade da corrosão verificada. Logo, havia um novo mecanismo de corrosão instalado e que deveria ser identificado no menor espaço de tempo possível.

Numa primeira análise de componentes típicos da carga da referida Unidade verificou-se que o teor de CS_2 apresentou um substancial incremento em relação a valores históricos. No entanto, não havia referências na literatura acerca da corrosividade do CS_2 em sistemas afins, isentando inicialmente este composto como precursor primário da corrosão observada. Porém, após uma análise de mecanismos reacionais mais prováveis decidiu-se por coletar amostras de depósitos encontrados em regiões de baixa velocidade no circuito de solvente circulante. Os resultados indicaram que o CS_2 , de forma indireta estava desencadeando um processo corrosivo bastante agressivo. Ao mesmo tempo era necessário entender a razão pela qual o teor de CS_2 havia aumentado na carga da Unidade.

É com base no exposto que o presente trabalho irá discorrer de forma detalhada os principais mecanismos químicos e de corrosão identificados e que estão diretamente relacionados ao aumento da severidade da corrosão na Unidade em estudo. Serão abordados os métodos de controle e monitoramento adotados que se mostraram efetivos.

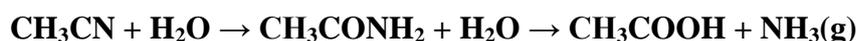
Perfil de corrosão em sistemas de destilação extrativa para recuperação de correntes C_5 que usam acetonitrila como solvente de extração

De forma geral, a Seção de Destilação Extrativa de uma unidade de recuperação de correntes C_5 que usa acetonitrila como solvente de extração apresenta corrosão por todo o circuito onde o solvente circula e tem contato direto. As torres 2ª Coluna de Destilação Extrativa e Coluna de Estripagem de Solvente apresentam em suas bandejas e vertedouros perfil severo de corrosão (eletrolítica e erosão). A Coluna recuperadora de ciclopentadieno apresenta nas soldas do casco e flanges corrosão eletrolítica de intensidade média-severa. Distribuidores, demister e recheios destas torres de destilação que estão em contato com a acetonitrila também apresentam alta propensão a corrosão intensa e desgaste acentuado. Durante o período em houve elevada concentração de CS_2 na carga da unidade, o ponto mais crítico apresentou taxas de corrosão de até 11 mpy.

Corrosão no Circuito de Solvente Circulante – Análise de Causas Mais Prováveis

A corrosão em sistemas de destilação extrativa que usam acetonitrila como solvente de extração é devida à presença de contaminantes inerentes ao processo tais como água, acetona, álcool alílico e subprodutos resultantes da decomposição da acetonitrila tais como ácido acético, amônia e dióxido de carbono.

O contaminante de natureza ácida mais importante é o ácido acético, resultado da hidrólise da acetonitrila.



De acordo ao **Corrosion Survey Database (COR.SUR) ©2002 NACE International**, o ácido acético é um ácido orgânico fraco, porém corrosivo. Utilizando-se o padrão de concentração de 5% e temperatura variando entre 0 e 25 °C a taxa de corrosão típica é > 50 mpy sobre o aço-carbono. Utilizando-se uma correlação direta entre taxa de corrosão e concentração, concentrações de ácido acético acima de 2000 ppm já seriam suficientes para causar corrosão acima de 2 mpy. Em condições de alta concentração de sólidos dispersos a presença do ácido acético favorece ao surgimento de corrosão por impingimento em áreas de alta velocidade. Em regiões de baixa velocidade onde depósitos geralmente se acumulam a corrosão sob depósito é severa. Neste tipo de unidade existe uma correlação bem definida em relação à influência dos depósitos sobre as taxas de corrosão, conforme pode ser visto no gráfico a seguir.

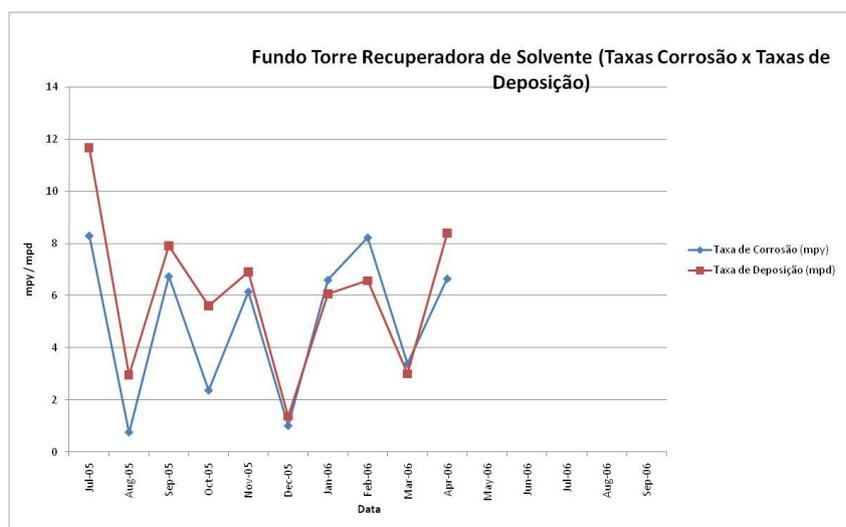


Figura1. Taxas de corrosão e deposição medidas entre JUL/05 a ABR/2006 em cupons de prova na linha de fundo da coluna recuperadora de solvente

Historicamente, o processo corrosivo tem como mecanismo primário a ação do ácido acético. O problema é potencializado com o aumento dos teores de água e acetona. No caso da acetona, utilizando-se o mesmo critério do Corrosion Survey Database (COR.SUR) © 2002 NACE International uma concentração de acetona de 5% pode causar corrosão com taxas de até 20 mpy. O álcool alílico possui baixa corrosividade, menor que 2 mpy para o nível de concentração encontrado no circuito de solvente circulante.



Figura 2. Aspecto de um cupom de prova exposto a uma solução de acetonitrila contaminada com 500 ppm de ácido acético (TC 2,15 mpy)



Figura 3. Aspecto de um cupom de prova exposto a uma solução de acetonitrila contaminada com 3000 ppm de ácido acético. (TC 4,9 mpy).

O segundo contaminante que confere alta severidade à corrosão é o CS_2 . O CS_2 em si não é corrosivo. O problema está na conversão do CS_2 a H_2S . Em Set/2007 foi realizada uma análise de depósito coletado no fundo da coluna retificadora de solvente, onde a mesma apresentou uma série de compostos que proporcionaram uma análise de reações mais prováveis e que justificam a agressividade da corrosão verificada. Os itens detectados de maior relevância para a análise foram: H_2S , CO_2 e tiocianatos.

A amônia presente em meio aquoso ou alcoólico converte CS_2 em ditiocarbamato de amônio. Nas condições do meio o ditiocarbamato rapidamente se dissocia formando H_2S e tiocianato de amônio.



O H_2S liberado ao ser submetido a condições de hidrólise torna-se altamente corrosivo numa faixa de pH entre 5-13 atingindo pico máximo de taxa de corrosão em pHs entre 7-8 (160 mpy). O mecanismo de corrosão nesta condição é conhecido como corrosão bissulfeto.

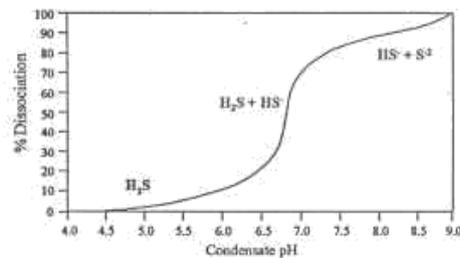
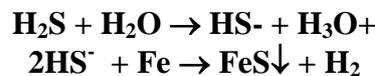


Figura 4. Curva de dissociação do H_2S vs. pH

Valores de pH entre 7,0 e 8,0 favorecem a taxas de corrosão mais elevadas em função da maior disponibilidade de íons HS^- nestes valores de pH. A figura a seguir permite visualizar esta afirmação.

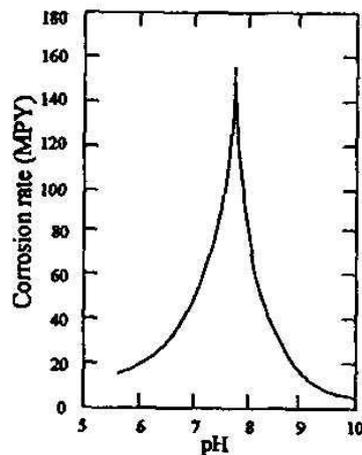


Figura 5. Taxas de Corrosão por Bissulfeto para Aço Carbono em Função do pH

O ataque do íon bissulfeto ao ferro presente no aço-carbono leva à formação de FeS. As partículas de FeS em excesso, em sistemas líquidos, podem ficar dispersas ou precipitam na forma de um gel coloidal ou ainda aglomeradas em regiões de baixa velocidade na forma de pequenos grânulos. Possui uma coloração de cinza escuro a negra. Em elevadas concentrações a presença de tais partículas geram corrosão por erosão.



Figura 6. Acetonitrila degradada e contaminada com compostos corrosivos e produtos da corrosão.

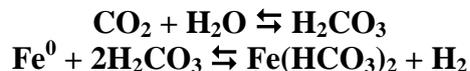
Quando o sistema não possui uma purga adequada, como é o caso da Unidade em estudo, o problema da corrosão é potencializado porque tais partículas se aglomeram com óleo de silicone usado como antiespumante e com oligômeros presentes no solvente circulante formando depósitos por todo o sistema, causando assim grandes perdas de solvente e surgimento de áreas propensas à corrosão por aeração diferencial. Um problema adicional ainda surge. Os analisadores em linha do teor de água no solvente circulante que operam com leituras baseadas em comprimento de ondas deixam de operar devido ao enegrecimento do solvente circulante e entupimento dos amostradores. O monitoramento do teor de água é uma variável crítica de processo. Isto gera custos analíticos e logísticos adicionais relativos a coleta e envio para análise em laboratório.



Figura 7. Alcatrão do solvente circulante composto por polímeros solúveis de baixo peso molecular, sais e silicone.

Segundo a licenciadora de unidades recuperadoras de correntes C₅, carbonato de amônio e carbamato de amônio são formados no loop do solvente circulante. Estes compostos, à temperatura de operação do solvente circulante se decompõem facilmente a NH₃↑ e CO₂↑.

A presença de CO₂, detectado na amostra, pode levar à formação do ácido carbônico, potencialmente corrosivo.



A corrosão causada por ácido carbônico geralmente se manifesta como uma diminuição da espessura geral do metal, muitas vezes causando falhas iniciais onde o metal já é fino. Em pontos de baixa concentração de CO₂ o bicarbonato ferroso reverte a óxido ferroso hidratado e precipita. O bicarbonato ferroso é solúvel no meio aquoso.

A corrosão puntiforme localizada pode ocorrer se houver a presença de oxigênio dissolvido. É sabido que neste sistema há a presença de oxigênio dissolvido.



Por fim, não pode ser desprezada a influência do tiocianato de amônio no aumento da corrosividade do meio. Utilizando os critérios do **Corrosion Survey Database (COR.SUR) ©2002 NACE International** concentrações de tiocianato de amônio (CH₄N₂S) de 5% em meio aquoso pode causar corrosão com taxas de até 20 mpy.

Causa do aumento do teor de CS₂ na carga da Unidade

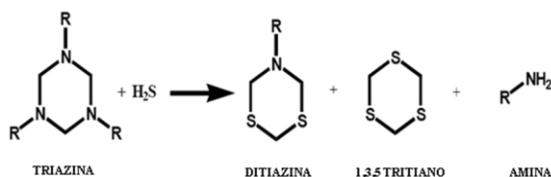
Sendo o CS₂ o indutor primário do intenso processo corrosivo observado, tornou-se necessário encontrar a causa raiz para um aumento substancial do teor deste composto na carga da unidade quando comparado a valores históricos. Tipicamente estas unidades

consideraram em seus projetos um teor de CS₂ na carga numa faixa entre 20-50 ppm. No auge da crise o teor médio de CS₂ atingiu valores na ordem de 350 ppm.

Através do cruzamento de dados dos teores de CS₂ na carga da Unidade com os teores de CS₂ em determinados lotes de naftas oriundas de refinarias brasileiras, ficou evidente que havia uma causa associada ao uso de aditivos químicos ou nas zonas de produção de petróleo ou nas unidades de tratamento de cru de determinadas refinarias. O mapeamento dos tipos de aditivos usados tanto nas áreas de produção quanto do refino e a natureza dos processos de beneficiamento do petróleo indicaram que a maior probabilidade estava no uso de aditivos empregados nas áreas de produção que contaminam o petróleo e que podem sofrer posterior conversão a CS₂ quando submetidos às elevadas temperaturas das unidades de destilação atmosférica.

Após a análise de mecanismos mais prováveis para a formação do CS₂ e o cruzamento com dados da cadeia produtiva ficou evidente que o aumento do CS₂ na corrente de nafta de determinadas refinarias fornecedoras estava associada ao início do uso de aditivos sequestrantes de H₂S à base de triazina em áreas específicas de produção de petróleo. O uso mais intensivo da triazina, produto este com relação custo benefício melhor do que outros tipos de aditivos similares, se deu em decorrência das novas exigências quanto ao teor de H₂S no petróleo durante o seu transporte, principalmente em navios.

A triazina reage com o H₂S formando a ditiazina, o 1,3,5 tritiano e a amina correspondente a que deu origem à triazina, a exemplo da monoetanolamina.



Uma determinada fração da ditiazina, solúvel no petróleo, ao ser submetida às temperaturas típicas dos fornos refulveradores que operam com valores próximos a 350 °C nas unidades de destilação atmosférica das refinarias se decompõe formando CS₂, solúvel em hidrocarboneto, e que se concentra nos produtos de topo, especialmente a nafta petroquímica.

As mudanças relacionadas ao uso de aditivos sequestrantes de H₂S não nitrogenados em áreas de produção de petróleo devidamente identificadas proporcionaram uma queda do CS₂ na carga da unidade para valores inferiores a 100 ppm, evidenciando assim a forte influência do tipo de agente químico utilizado como sequestrante de H₂S na geração de CS₂.

Estratégias de controle da corrosão

Conforme discutido, a ação do CS₂ sobre o solvente circulante da Seção de Extração envolve mecanismos múltiplos de formação de compostos insolúveis na acetonitrila e subprodutos de natureza altamente corrosiva. CS₂ pode reagir com CO₂, com NH₃, com aminas, com alcóis, etc. Todos estes componentes estão presentes no solvente circulante em diferentes concentrações.

Além do CS₂ ainda há a relevante influência do ácido acético e acetona presentes no meio. Em assim sendo as estratégias para controle da corrosão na seção de extração envolve soluções combinadas de engenharia, operacionais e tratamento químico. As soluções vinculadas ao tratamento químico são limitadoras visto que inibidores de corrosão orgânicos podem causar problemas de emulsão no sistema de separação da Seção de Lavagem do solvente. Mais proibitivo ainda é o uso de dispersantes eventualmente utilizados para controle do fouling.

Dentre tais estratégias, elencamos abaixo um rol de ações que contemplam aspectos de engenharia, operacionais e de tratamento químico:

- Reduzir o teor de CS₂ na carga via negociação direta com a cadeia produtiva da nafta para mudança do tipo de sequestrante de H₂S.
- Operar a purga continuamente a uma vazão maior ou igual a 0,7% da carga da unidade de forma a manter a concentração de compostos pesados (alcatrão) abaixo de 0,75%.
- Dosar NaNO₂ mantendo um residual entre 150 ppm – 250 ppm. O NaNO₂ ajuda na manutenção de um meio propício à formação da magnetita sobre as superfícies metálicas dos equipamentos.
- Dosar a solução de soda de forma continua na torre recuperadora de solvente. Manter um alinhamento em stand-by para dosagem de uma solução de soda a uma concentração de 5%, em caso de aumento das taxas de corrosão no loop do solvente circulante
- Não utilizar qualquer tipo de composto amínico no tratamento químico antipolimerizante tipo DEHA / NIPHA / PDA.
- Manter os teores de água e acetona no solvente circulante dentro de rígidos limites de controle.
- Implementar um sistema supervisor de alerta vinculado a uma malha de monitoramento da corrosão via uso de sondas corrosimétricas e cupons de prova tendo como objetivo a manutenção de taxas de corrosão em ambos dispositivos abaixo de 2 mpy. Valores acima em qualquer dos pontos monitorados geram alertas decisórios vinculados a ajustes operacionais e/ou do tratamento químico aplicado.

Conclusões

- A corrosão no circuito do solvente circulante de plantas recuperadoras de correntes C₅ é tipicamente atribuída à presença de ácido acético e sais de amônio, resultantes da decomposição da acetonitrila. Mais recentemente, a ocorrência de problemas severos de corrosão numa Unidade de destilação extrativa instalada no Brasil, levou à identificação de um novo mecanismo associado à presença de H₂S.
- O H₂S identificado é resultante da decomposição do ditiocarbamato de amônio formado pela reação entre o CS₂, presente na carga da Unidade e a NH₃ gerada pela hidrólise da

acetonitrila. Uma vez formado e presente num meio rico em água, o H₂S sofre hidrólise e estabelece um processo de corrosão do tipo bissulfeto.

- O CS₂ é um contaminante típico de naftas petroquímicas e é formado durante os processos de destilação do petróleo. A sua elevação acima de valores típicos nos últimos anos estão associados ao incremento do uso de sequestrantes de H₂S à base de triazina.
- O CS₂, em concentrações elevadas, acima de 150 ppm, nas cargas de Unidades de destilação extrativa para recuperação de correntes C₅ que utilizam acetonitrila como solvente provoca sérios problemas de corrosão nas seções de extração e recuperação de solvente.
- A corrosão nas seções de extração e recuperação de solvente é oriunda de mecanismos múltiplos combinados envolvendo não somente a corrosão do tipo bissulfeto, mas a corrosão eletroquímica resultante da presença de ácido acético, acetona e água, bem como corrosão por aeração diferencial devido à presença de oxigênio dissolvido e acúmulo de sólidos tais como sais, produtos de corrosão e polímeros C₅ de baixo peso molecular. Tais sólidos, quando dispersos, favorecem a ocorrência de erosão e/ou impingimento.
- Problemas afins a limitações de processos que levam à necessidade da unidade a operar o circuito de extração com purga fechada agravam substancialmente a corrosividade do meio.
- A melhor estratégia para o controle da corrosão envolve uma solução multidisciplinar envolvendo linhas de ação combinadas, tais como, a redução ao menor nível possível do teor de CS₂ na carga, maior rigidez quanto aos limites operacionais de indicadores analíticos chave e adoção de tratamentos químicos antipolimerizante e anticorrosivo que não tenham interação com o CS₂.
- Como resultado da aplicação das estratégias de controle da corrosão abordadas neste trabalho a taxa de corrosão na referida unidade reduziu de 11 mpy para menos que 2 mpy no ponto mais crítico.

Referências bibliográficas

NACE – The National Association of Corrosion Engineers. **Corrosion Survey Database (COR.SUR)**. Table: Steels, Carbon/ Low Alloy. Houston. 2002.

ROBERGE, P.R. **Handbook of Corrosion Engineering**, New York: McGraw-Hill, 1999. p. 406-478.