

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Corrosão do Aço Carbono Devido a Elevação da Concentração de CS₂ (Dissulfeto de Carbono)

José Raimundo dos S. Filho^a

Abstract

The elevation of the CS₂ content (carbon disulfide) in naphtha processed by the petrochemical plants, has led, over the last decade, severe corrosion problems in the equipment and pipes of the units, as well as compromising the product specification. As the plant that processes C5 hydrocarbon impacted the most. The objective of this work is to identify mechanisms and causes corrosion rates so expressive, through qualitative analysis of similar studies already developed and consolidated in the literature, associated with the acquired knowledge for Process Engineering and Maintenance, which during this period has been seeking solutions to guarantee Reliability of equipment and operational continuity with optimized costs.

Keywords: corrosion, carbon disulfide, naphtha

Resumo

A elevação do teor de CS₂ (dissulfeto de carbono) na nafta processada pelas plantas petroquímicas, vem provocando, durante a última década, problemas de corrosão severa nos equipamentos e tubulações das unidades, além de comprometer a especificação do produto. Sendo a planta que processa hidrocarboneto C5 a mais impactada. O objetivo deste trabalho é identificar mecanismos e causas para taxas de corrosão tão expressivas, através da análise qualitativa de estudos semelhantes já desenvolvidos e consolidados em literatura, associados ao conhecimento adquirido pela Engenharia de Processo e Manutenção, que durante este período vem buscando soluções para garantia da Confiabilidade dos equipamentos e continuidade operacional com custos otimizados.

Palavras-chave: corrosão, dissulfeto de carbono, nafta.

1.Introdução

Por volta do ano 2005 a nafta fornecida às plantas petroquímicas brasileiras passou a apresentar concentrações de CS₂ muito acima das especificações usuais, gráfico 1.

^a Engenheiro Mecânico - BRASKEM

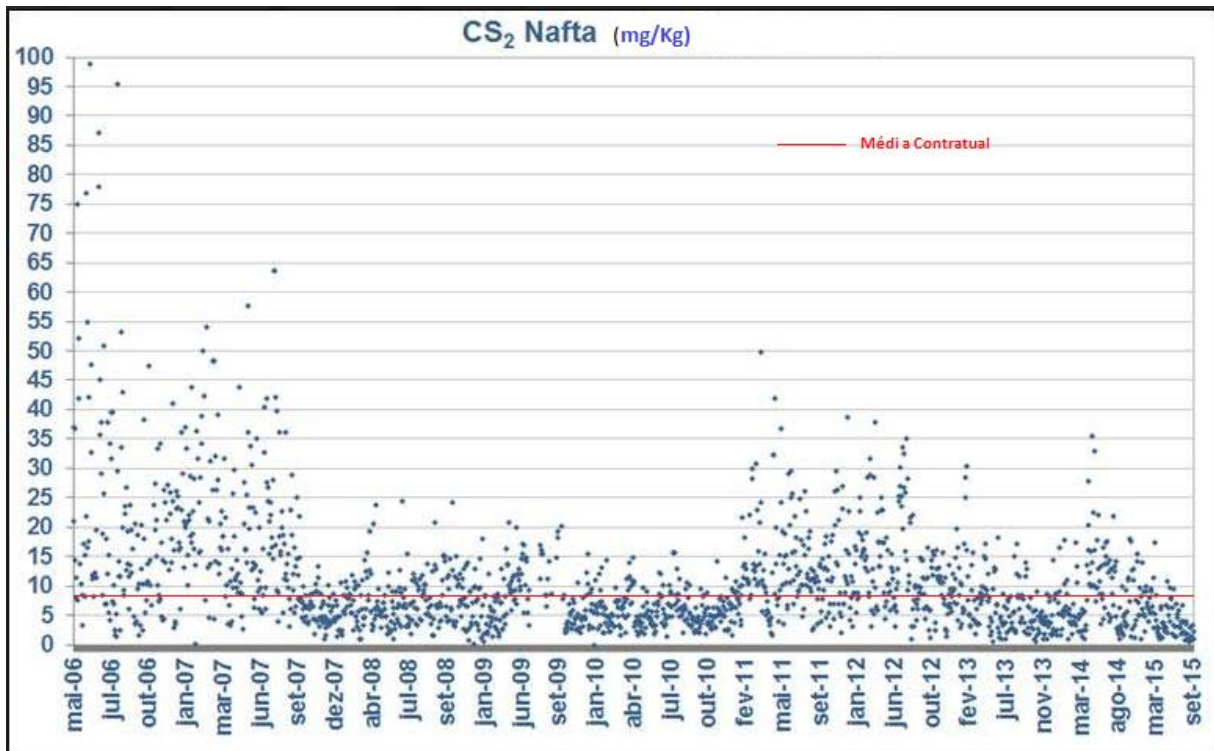


Gráfico 1: Teor de CS₂ na Nafta.

O teor de CS₂ presente na nafta concentra-se significativamente na planta que processa hidrocarbonetos a base de C₅, conforme figura 1. A corrosão nos equipamentos e tubulações desta unidade ocorre de forma mais acentuada, na seção da extração (fig.2), nas colunas, trocadores, tubulações e bombas, com taxas de corrosão oscilando entre 0,0 a 9mm/ano, corrosão por pites nos cupons de prova. Chegando a ultrapassar, em caso específico, 12mm/ano - corrosão no costado e pratos da coluna de recuperação de solvente, será apresentado a seguir.

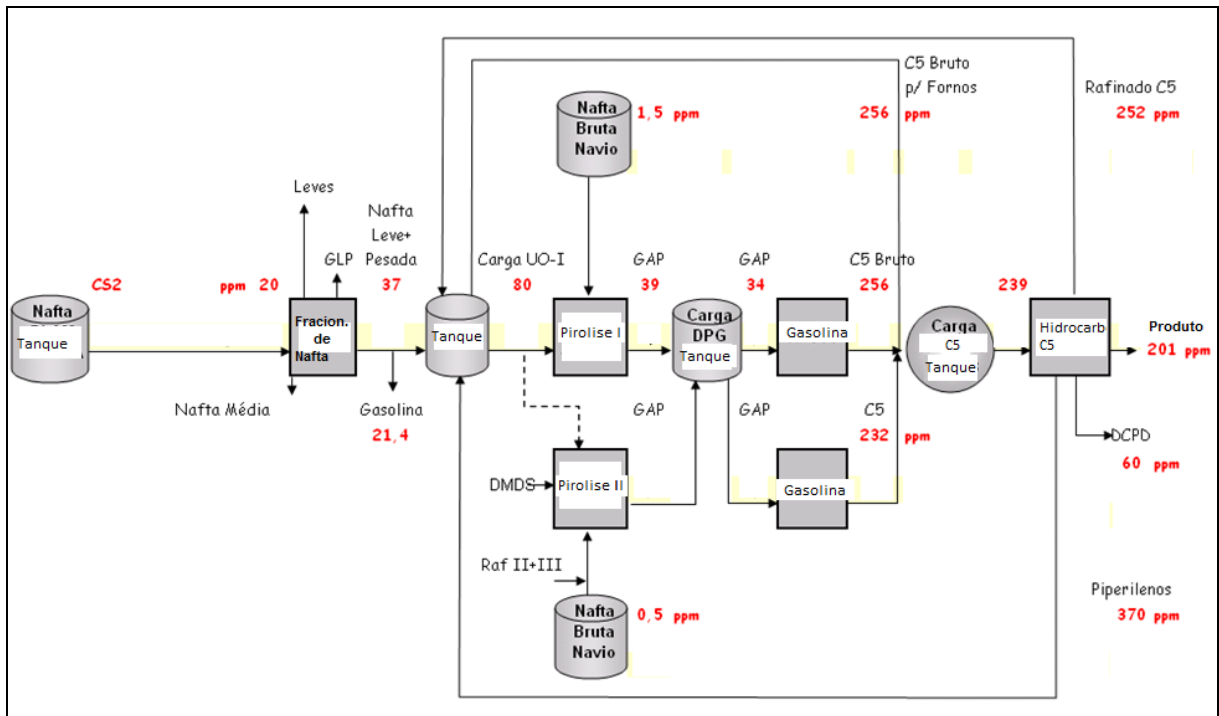


Figura 1. Circuito do CS2 presente na Nafta.

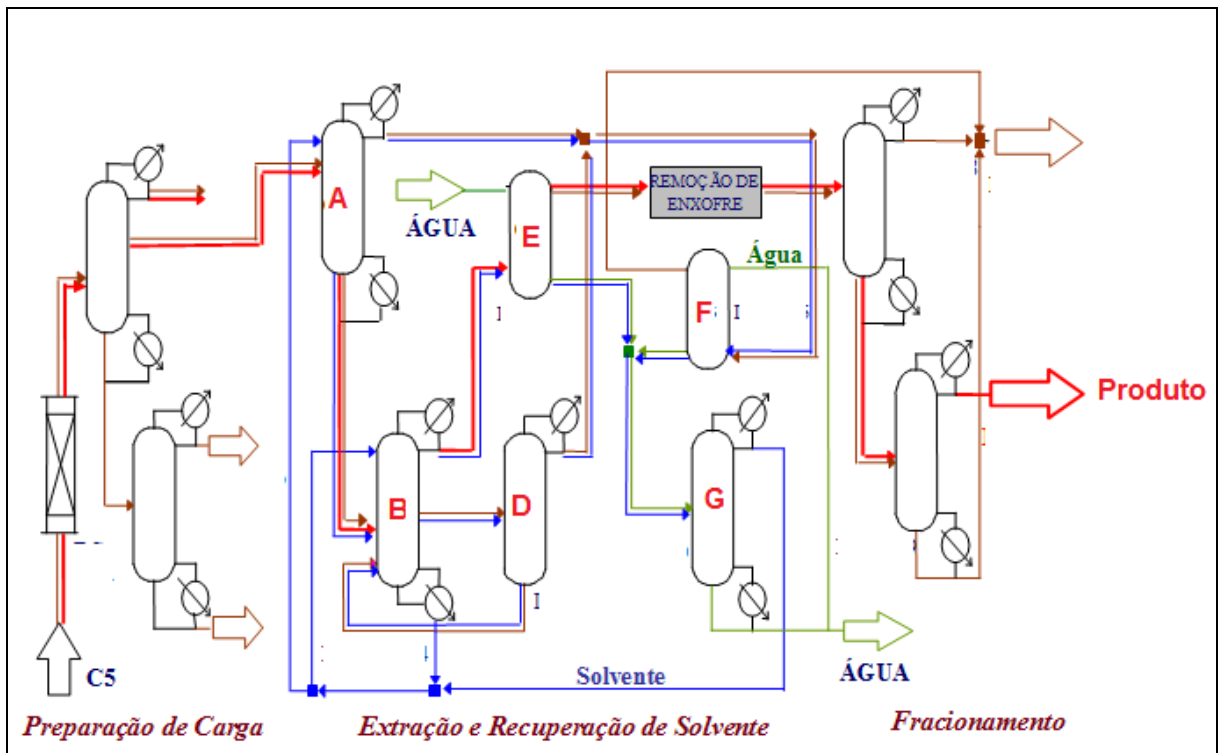


Figura 2. Planta de processamento de C5

2. Monitoramento do Processo Corrosivo

O processo corrosivo nos equipamentos e tubulações é monitorado através de inspeção visual interna, acompanhamento das taxas de corrosão, via cupons de corrosão inseridos no processo e medições de espessura com técnicas de ultrassom.

2.1 Inspeções Visuais

A corrosão ocorre inicialmente na forma de pites generalizados, passando a alvéolos numa fase mais avançada. As fotos a seguir mostram detalhes da corrosão em alguns equipamentos.



Foto 1a- feixe tubular



Foto 1b- voluta de bomba com corrosão interna

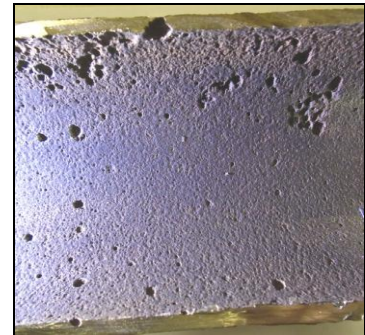


Foto 1c- vista interna de tubulação 2 1/2",sch 40. Pite passante



Foto 1c- pites no costado da coluna A, 1 a 4 mm de profundidade



Foto 1d- pites e alvéolos na bandeja, coluna A



Foto 1e - internos coluna B

2.2 Monitoramento por Cupons de Corrosão

Os cupons de corrosão são inseridos em pontos estratégicos no processo e removidos após 30 dias exposição.

A tabela 2 mostra os resultados das taxas de corrosão por pite.

Tabela 2 – Resultados das taxas de corrosão por pite nos cupons (mm/ano). Fonte: LabMaf - Braskem

Local / Período	FUNDO coluna A	FUNDO coluna B	FUNDO coluna D
fev/14	2,3	1,8	1,0
mar/14	2,9	1,4	1,0
abr/14	2,5	1,4	1,0
mai/14	1,9	1,4	1,0
jun/14	2,9	1,4	1,2
jul/14	2,6	1,4	1,2
ago/14	2,3	1,4	1,2
set/14	2,5	1,2	0,9
out/14	1,9	0,0	0,0
nov/14	1,9	0,0	0,0
dez/14	4,3	0,0	0,0
jan/15	4,3	0,0	0,0
fev/15	6,2	0,0	0,0
mar/15	8,7	0,0	0,0
abr/15	3,8	0,0	0,0
mai/15	3,2	0,0	0,0
jun/15	2,3	0,0	0,0
jul/15	2,3	0,0	0,0
ago/15	2,3	0,0	0,0
set/15	3,1	0,0	0,0

A figura 2.1 mostra a aparência do cupom de corrosão removido do fundo da coluna A, em março de 2015, após 30 dias de exposição.

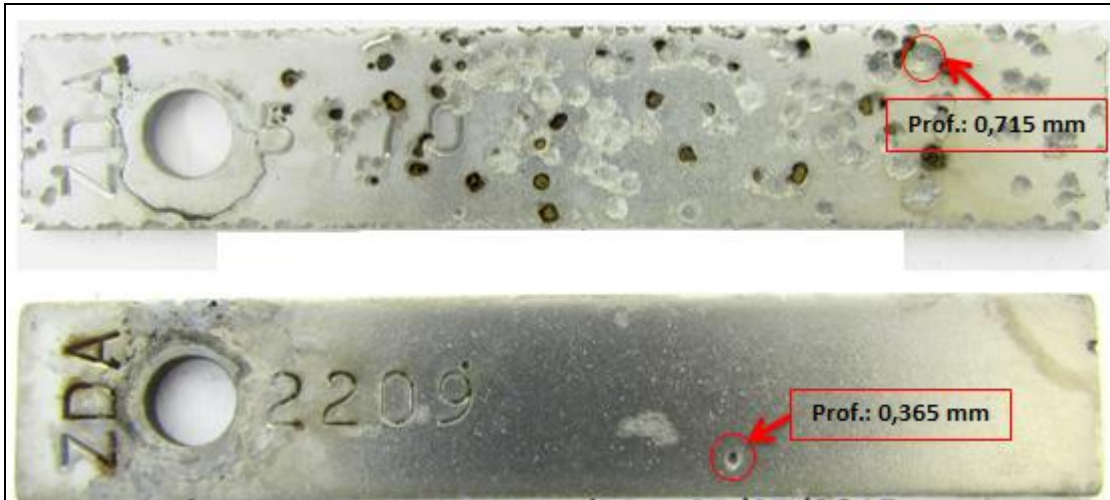


Figura 2.1 – cupom de corrosão, mar/15, linha de fundo da coluna A. Taxa de corrosão por pite = 8,7 mm/ano

2.3 Caso Específico – Corrosão na coluna de recuperação de solvente

Em janeiro de 2012 foi realizada a parada da unidade de processamento de C5, quando realizou-se a inspeção visual interna da coluna de recuperação de solvente, torre G. Nesta inspeção, observou-se um processo corrosivo de leve a média intensidade e que dezenas de válvulas das bandejas estavam soltas, vide foto 3. Foram substituídas 10 bandejas devido a ausência de válvulas.



Fotos 3 a – Vista interna da coluna G.



Foto 3b – prato da torre G, ausência de válvulas.

Em julho de 2012 a coluna passou a apresentar instabilidades operacionais, suspeitava-se da recorrência do desprendimento dos borbulhadores. Sendo assim, foi programada a abertura da coluna para nova inspeção em setembro de 2012.

Na inspeção de abertura da coluna foi constatado um processo corrosivo de elevadíssima severidade. As bandejas #8 a #32 haviam se deriorado totalmente e o costado apresentava-se comprometido com corrosão acentuada localizada na região de nível (líquido) dos pratos, vide fotos 4 (a/d):



Foto 4a - vista superior interna da coluna



Foto 4b - Corrosão no nível dos pratos



Foto 4c- fundo com resíduos



Foto 4d - detalhe da corrosão no nível dos pratos

A figura 3, a seguir, mostra o detalhamento das espessuras no costado planificado da coluna 10 após ocorrência do processo corrosivo. As medições de espessuras foram obtidas através da técnica de ultrassom, B-scan. Espessura nominal do costado é 6,4 mm.

Observou-se que a corrosão no costado ocorre preferencialmente na região de nível de líquido das bandejas, nas colunas A, B, D e G da extração.

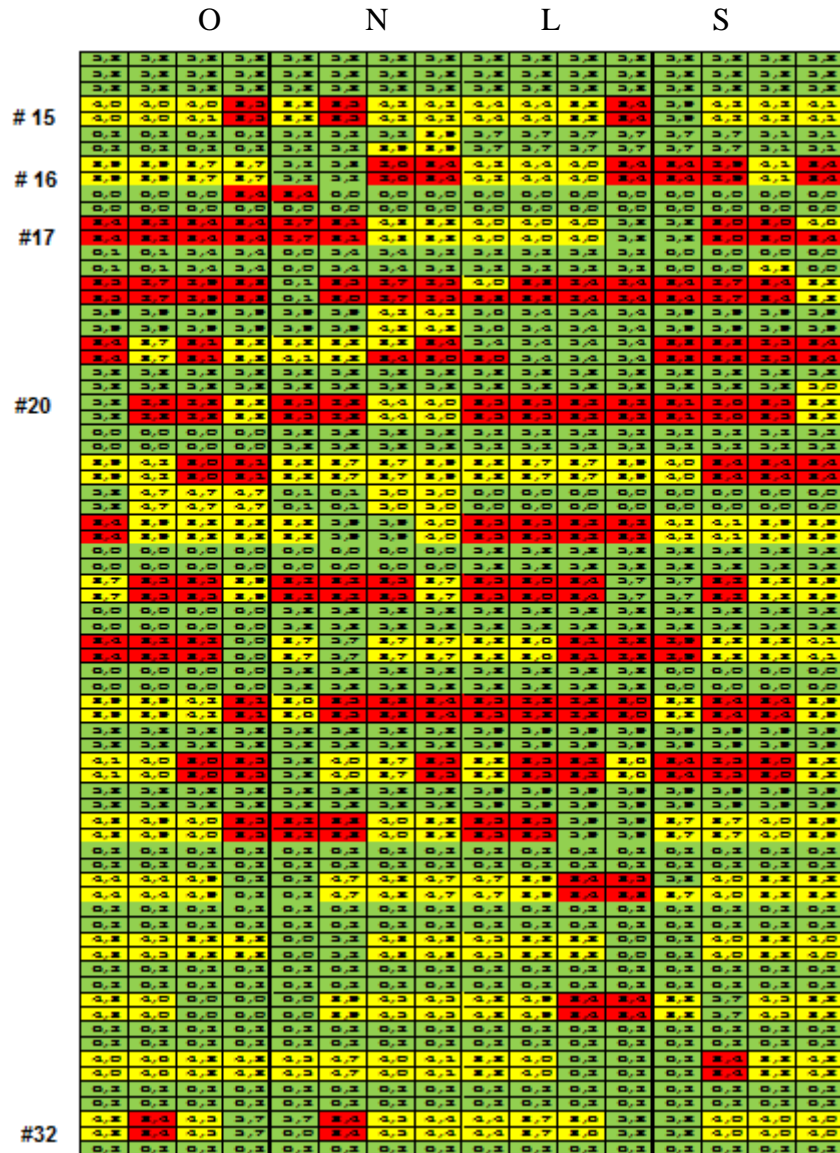


Fig. 3 Custado planejado da coluna recuperadora de solvente.
Espessuras remanescentes: Vermelho – menor que 3,5,
Amarelo – 3,6 a 5,0mm. Verde – 5,1 a 6,0mm. Pratos #14 ao #32.

A taxa de corrosão na coluna recuperadora de solvente apresentou valores bem superiores comparada às taxas atuantes nos demais equipamentos da seção de extração. Pode-se estimar que esta taxa superou o valor de 12mm/ano. Observou-se que a corrosão ocorreu de forma mais acentuada entre os pratos #14 ao #28, as regiões do topo e do fundo da coluna não apresentaram corrosão severa. As bandejas #1 a # 7 não sofreram corrosão.

^a Engenheiro Mecânico - BRASKEM

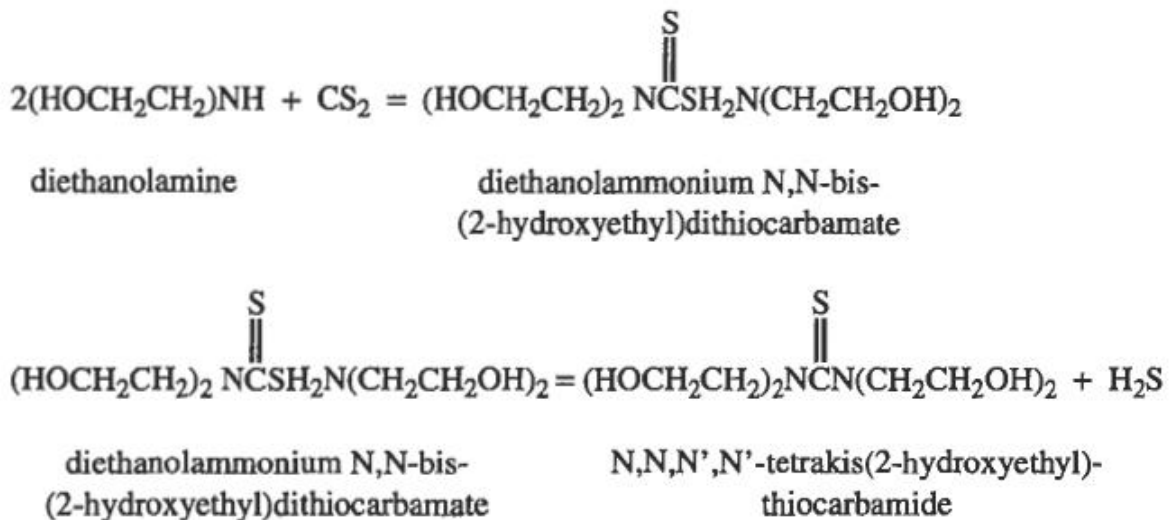
3. Mecanismos de Reação

A seção de extração e recuperação de solvente processa, basicamente, C5 (hidrocarbonetos), acetonitrila (solvente) e água. Faixa de temperatura entre 34 a 140 °C. Em função da elevada concentração de CS₂ no processo, a especificação do produto ficou comprometida. Sendo necessário reduzir a produção em 50%, para possibilitar a especificação do produto. Como solução para o problema de produção, foi necessário inserir ao processo um aditivo, a base de amina, capaz de abater o CS₂ em excesso e possibilitar a produção normal da unidade. As reações básicas que resultam no processo corrosivo são:

- a) A acetonitrila na presença de água se decompõe em amônia, que ao reagir com CS₂ forma o ditiocarbamato.

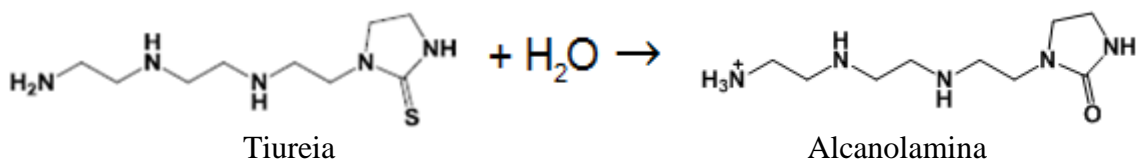


- b) O dissulfeto de carbono reage com aminas primárias e secundárias formando primeiramente o ditiocarbamato e conseqüentemente o tiocarbamato (tiureias), liberando H₂S [2].



(3.2) Reações de formação da tiureia [2]

- c) A tiureia em presença de água forma alcanolaminas:



(3.3) Reação formando alcanolaminas

4. Mecanismo de Corrosão

A corrosão do aço carbono em solução de aminas pode ser influenciada por alguns fatores, como:

- Temperatura e pH;
- Contaminantes na solução de aminas incluindo produtos da degradação de aminas e sais termicamente estáveis;
- Tipo de amina.

Experimentos realizados mostram que a corrosividade de sais termicamente estáveis de muitos ácidos (acético, fórmico, sulfúrico, malônico, succínico e glicólico), em 50% de MDEA, correlaciona-se bem com o pH da solução medida na temperatura ambiente. Por exemplo, a taxa de corrosão no aço carbono a 121°C aumenta linearmente de quase zero (sem ácido, pH= 11,57) para cerca de 1,52mm/ano quando uma quantidade suficiente de alguns desses ácidos acima é adicionada para reduzir o pH para 9,9. Com exceção do ácido oxálico, que apresenta uma taxa de corrosão muito maior, aparentemente devido a formação de quelato de ferro.(Rooney et al. (1996)). Ver figura 4 com resumo deste experimento.

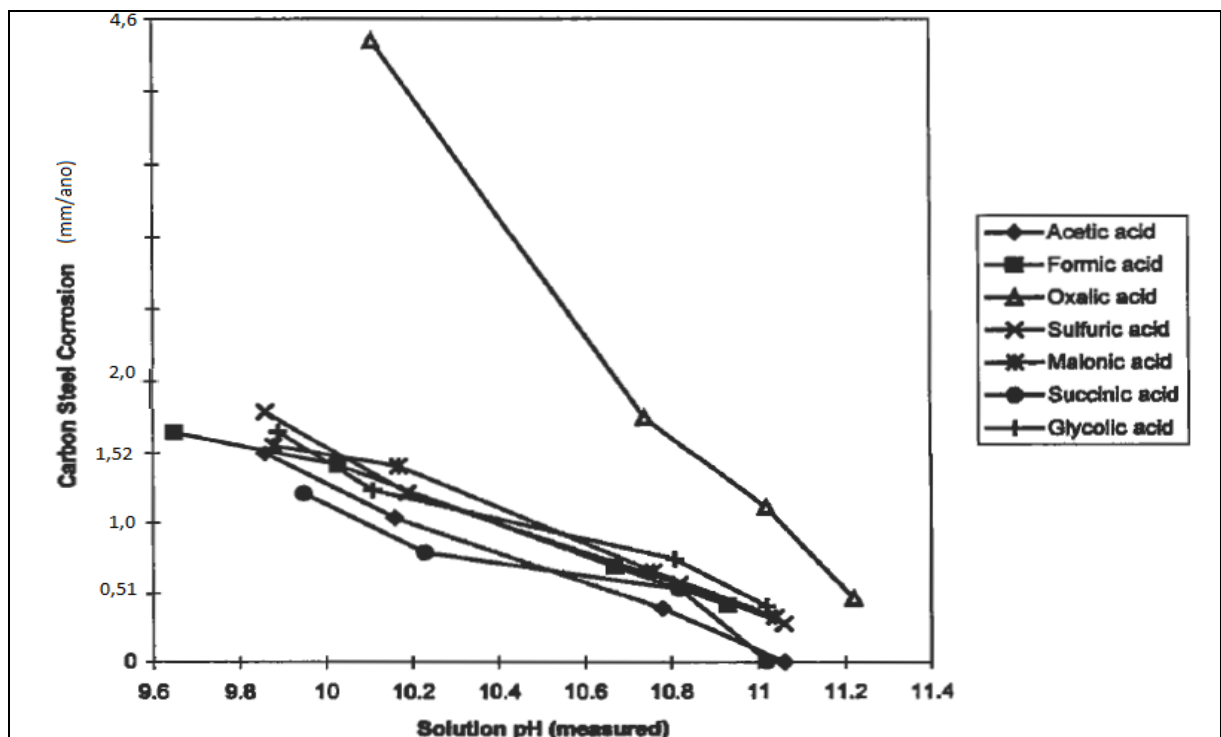
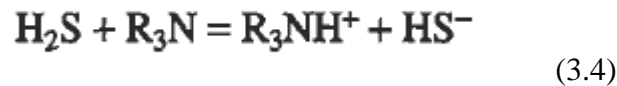


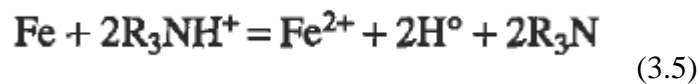
Figura 4 – Efeito do pH em várias soluções de sais termicamente estáveis na corrosão do aço carbono, a 121°C (Rooney et al. ,1996)

A amina em si em geral não é a principal responsável pela corrosão. É o “gás ácido” livre responsável pela corrosão na maioria dos casos (1).

Uma explicação plausível para a corrosão causada pelo gás ácido de amina inclui uma fonte consistente de prótons necessários para a corrosão do aço carbono. Alguns autores observam que os gases ácidos reagem com aminas para formar cátions alcanolamonium e ânions dos gases ácidos. Exemplo:



Os íons alcanolamonions (R_3NH^+) são ácidos que podem fornecer prótons para a reação de corrosão. O ferro reagirá com o ácido abundante na solução. Assim, a reação de corrosão pode ser escrita da seguinte forma:



A reação (3.5) implica que a taxa de corrosão deve aumentar na mesma proporção da concentração de íons alcanolamonions. Soluções ricas são mais corrosivas que as fracas. Além disso, soluções fracas de MEA não degradadas são mais corrosivas que soluções de DEA não degradadas, porque a MEA, base mais forte, mantém uma alta concentração de cátions alcanolamonions e, conseqüentemente, forma uma solução mais corrosiva. (2).

O API-581 estabelece critérios para estimativa da taxa de corrosão do aço carbono e aço inoxidável em função da degradação de aminas (MEA e DEA), presença de sais termicamente estáveis e concentração de gases ácidos. Variáveis de temperatura e velocidades do fluido são consideradas. Em condições mais críticas, a taxa de corrosão do aço carbono em presença de MEA (20% em peso) pode atingir até 11,0 mm/ano.

Conclusões

Diante do exposto, pode-se concluir que a corrosão interna atuante nos equipamentos e tubulações de aço carbono nas plantas petroquímicas, principalmente as que processam hidrocarbonetos C5, ocorre devido a formação dos íons alcanolamonions, reação ácida (3.5), sendo que a concentração destes íons é diretamente proporcional a concentração do CS_2 no processo, visto que este contaminante, CS_2 , é responsável pela geração da tiúreia e H_2S , reações (3.2).

Também ficou evidenciado que, em função da elevada concentração do CS_2 , acima de 15 mg/Kg na nafta, a corrosão se propagou para as demais colunas, B e D, da seção de extração, nos meses mais críticos, conforme gráfico 1 e tabela 2.

A partir deste mecanismo de corrosão pode-se explicar o porque da ocorrência preferencial do dano nos locais onde há presença de líquido nos pratos das torres e nas regiões intermediárias, topo e fundo não corroem: Necessário sempre haver a combinação de água, CS₂ e solvente. O dissulfeto de carbono segue a corrente de topo, onde não há água – topo não é corroído. A água segue a corrente de fundo, não há CS₂, fundo não é corroído.

Fatores importantes influenciam diretamente a taxa de corrosão para este mecanismo, podendo potencializar o processo corrosivo, como:

- Tipo de amina – as aminas primárias são as mais corrosivas;
- pH e temperatura – experimentos disponibilizados em literatura comprovam a correlação direta da oscilação destas variáveis com a taxa de corrosão;
- Concentração de sais termicamente estáveis e degradação da amina.
- Teor de resíduos sólidos no processo.

Uma correlação quantitativa da taxa de corrosão associada a concentração de CS₂ e as diversas possibilidades de condições do processo, apenas será obtida mediante a realização de experimentos em laboratório.

Próximos passos:

- Avaliar impactos da elevação do teor de CS₂ na nafta em outras plantas que antecedem o processamento de hidrocarbonetos C5;
- Planejar e realizar experimentos em laboratório a fim de definir a melhor condição operacional diante do cenário de elevada concentração de CS₂, e enxergar formas de minimizar as taxas de corrosão, considerando os fatores que influenciam na potencialização da corrosão dos equipamentos de aço carbono.

Referências bibliográficas

- (1) DUPART, T.R, EDWARDS, DJ. Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants – Parts 1 & 2. Hydrocarbon Processing
- (2) KOHL A.K., NIELSEN, R. Gas Purification. 5^a Ed.
- (3) API 581 - API RECOMMENDED PRACTICE 581
SECOND EDITION, SEPTEMBER 2008 – Amine corrosion
- (4) API-571 DAMAGE MECHANISMS AFFECTING FIXED EQUIPMENT IN THE
REFINING INDUSTRY

