

# ESTUDO DE PROCESSO CORROSIVO EM UNIDADE DE TRATAMENTO CÁUSTICO REGENERATIVO (TRATAMENTO MEROX) DE GLP DA REGAP<sup>1</sup>

*Adriano Tadeu Armond Marques*<sup>(1)</sup>

*Emerson Nunes Coelho*<sup>(2)</sup>

*Helder Souza Werneck*<sup>(3)</sup>

## Resumo

Este trabalho tem como principal objetivo a investigação das causas de corrosão verificadas em vasos da Unidade de Tratamento Cáustico Regenerativo (Tratamento MEROX) do GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) da UN-REGAP. Esta unidade, que tem como objetivo a remoção de compostos de enxofre na forma de Mercaptans do GLP, tem apresentado processo corrosivo variando de moderado a severo em determinadas regiões dos vasos em aço carbono da mesma. A causa da deterioração está associada à geração de compostos indesejáveis durante a reação de oxidação dos mercaptans a dissulfetos. A redução deste processo corrosivo intenso está associada a um controle operacional efetivo e/ou a uma seleção de materiais resistentes aos compostos indesejáveis formados.

**Palavras-chave:** Corrosão; Tratamento Merox; Dimetil dissulfeto.

---

<sup>1</sup> Trabalho apresentado ao 60º CONGRESSO ANUAL DA ABM – Belo Horizonte – Julho/2005.

(1) e (2) – Engenheiros de Equipamentos – Petrobras/REGAP.

(3) - Gerente da Inspeção de Equipamentos – Petrobras/REGAP.

# 1 INTRODUÇÃO

Durante a última parada programada para manutenção da Unidade de Coqueamento Retardado da UN-REGAP em agosto/2004, verificou-se processo corrosivo acentuado em alguns vasos em aço carbono da Unidade de Tratamento MEROX de GLP. Nesse tratamento, mercaptans são removidos ou convertidos a dissulfetos que, sendo insolúveis em soda cáustica, são separados em um vaso separador de dissulfetos. O processo corrosivo variou de médio a severo. Em função do desgaste acelerado destes equipamentos, alguns desses vasos tiveram de ser substituídos prematuramente na ocasião. Assim, um estudo mais detalhado das reações envolvidas no processo e de suas variáveis operacionais torna-se de grande relevância já que a busca do entendimento preciso do processo, tem o potencial de elevar a vida útil dos equipamentos e de aumentar a confiabilidade das instalações.

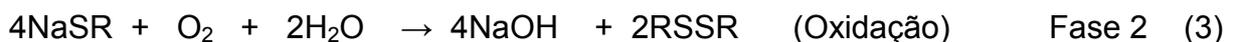
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Tratamento Cáustico Regenerativo - O tratamento MEROX

O processo Merox é um eficiente e econômico tratamento químico de destilados de petróleo para remover mercaptans ou converter mercaptans em dissulfetos. O processo é baseado na habilidade de um catalisador ou catalisadores compostos de quelatos metálicos (tipo Merox) em promover a oxidação de mercaptans em dissulfetos usando o ar como fonte de energia. Este processo é usado no tratamento do GLP, naftas, gasolinas, dentre outros produtos. <sup>(1)</sup> A reação total é dada pela reação: <sup>(1,2)</sup>



A reação se dá em duas fases:



Durante a reação de extração, soluções cáusticas são usadas para extrair mercaptans, uma vez que estes últimos são solúveis naquelas soluções. Essa etapa é favorecida pela baixa temperatura, alta concentração de soda e menor peso molecular do mercaptan. <sup>(3)</sup> Esta etapa é seguida pela oxidação de mercaptans extraídos.

A reação na fase 2 (oxidação) ocorre na presença de catalisador Merox e ar, com temperatura na faixa de 50 a 60°C, em meio alcalino, espontaneamente. Esta reação forma os dissulfetos que por serem insolúveis na soda cáustica são facilmente separados no vaso separador de dissulfetos (54-V-12, no caso da UN-REGAP). <sup>(4)</sup> A taxa de oxidação é maior quando se eleva a temperatura, aumenta a quantidade de ar e aumenta o contato.

A Figura 1 mostra de maneira esquemática uma Unidade Merox para extração de Mercaptans.

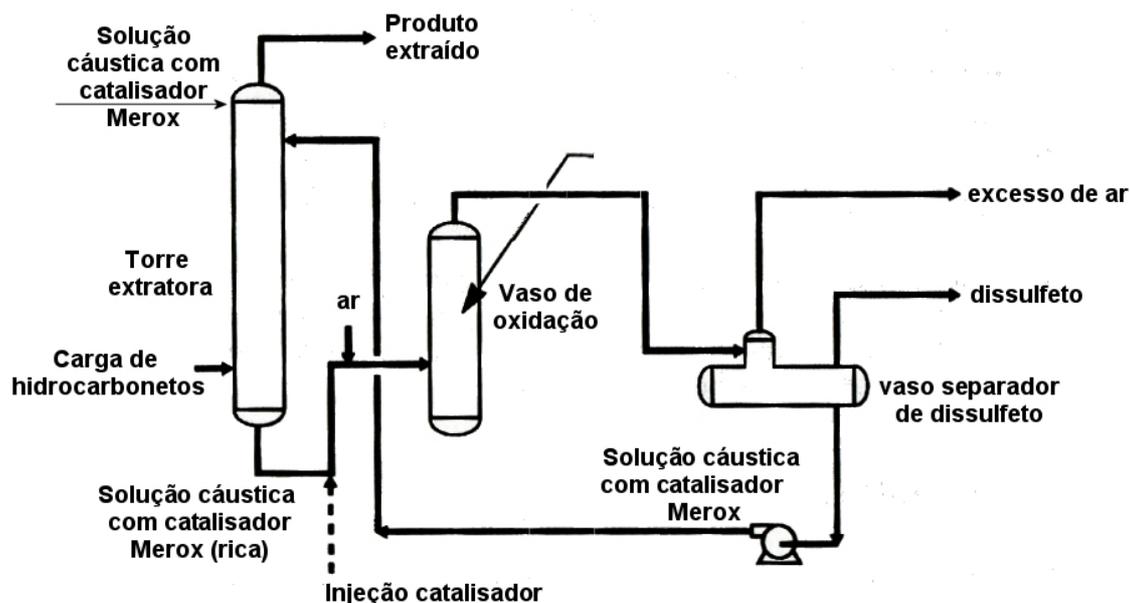


Figura 1. Unidade Merox para extração de Mercaptans. <sup>(1)</sup>

## 2.2 O Processo na REGAP

Na unidade de Coque da UN-REGAP, os principais equipamentos onde ocorre o tratamento cáustico do GLP são:

- 54-C-04 - torre extratora de mercaptans – reação de extração;
- 54-V-11 - vaso de oxidação – oxidação dos mercaptans a dissulfeto;
- 54-V-12 - vaso separador de dissulfeto;

### Torre Extratora (54 - C - 04)

O sistema de contra-corrente mais largamente utilizado hoje é o que usa uma torre vertical onde a solução cáustica entra próxima ao topo da torre, flui de cima para baixo e é retirada no fundo. O hidrocarboneto entra próximo ao fundo, flui de baixo para cima em contra-corrente com a solução cáustica e é retirado no topo. <sup>(4)</sup>

### Vaso de oxidação (54 - V - 11)

Ocorre a oxidação dos mercaptans a dissulfetos devido a misturas dos primeiros com o ar e a solução cáustica, sendo esta mistura facilitada pelo recheio. <sup>(2,4)</sup>

A oxidação é influenciada pela temperatura, concentração e dispersão homogênea do catalisador e vazão de ar. A faixa de temperatura para oxidação está entre 38 e 52°C, sendo que, dentro desta faixa, quanto maior a temperatura melhor é a oxidação. Temperaturas constantes na faixa de 60°C são desaconselháveis por provocarem corrosão acentuada no domo do 54-V-12 (vaso separador de dissulfetos), pela ação dos butil-mercaptans. <sup>(4)</sup>

### Vaso separador de dissulfetos (54-V-12)

Este equipamento tem as seguintes funções: <sup>(2,4)</sup>

- 1) separar os dissulfetos formados (líquido e gasoso);
- 2) separar o excesso de ar injetado;

Neste vaso são separadas as seguintes fases:

Fase aquosa - solução cáustica regenerada.

Fase gasosa (RSSR gasoso) – gás residual composto do excesso de ar com baixa concentração de O<sub>2</sub> (10 a 15%).

Fase oleosa – dissulfeto líquido.

Este vaso tem particularidades justificadas pela possível combustão interna destrutiva. O seu domo é o responsável pela coleta dos gases e excesso de ar das reações. Para evitar a propagação de possível chama, devido ignição por descarga estática, o domo é todo cheio de anéis de rasching em aço inoxidável (1”) para evitar grandes espaços. O dissulfeto líquido desse vaso é descarregado para o vaso acumulador de dissulfeto (54-V-30) e, depois descarregado para container (aço inox AISI 304);

### Vaso decantador de solução cáustica (54-V-30)

Para o vaso 54 – V – 30, segue apenas o dissulfeto líquido (e, eventualmente, algum pequeno arraste de soda).

## 3 DADOS DOS VASOS DA UNIDADE DE COQUE

Tabela 1. Ficha técnica dos equipamentos – REGAP.

Equipamento	54 - V- 11	54 - V- 12
Serviço	Vaso de oxidação	Separador dissulfeto (soda)
Fluido	Soda cáustica	Soda
Temperatura operação (°C)	38,00	52,00
Pressão operação (Kgf/cm <sup>2</sup> )	3,5	3,5
Material	ASTM 516 Gr 60	ASTM 516 Gr 60

Equipamento	54 - V- 14	54 - V - 30
Serviço	Exaustor de gases residuais	Decantador de soda
Fluido	Gás residual	Dissulfeto + soda
Temperatura operação (°C)	52,00	60,00
Pres. Máx. oper. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Atm.	3,0
Material	ASTM A 516 Gr 60	ASTM A 516 Gr 60

## 4 HISTÓRICO DOS EQUIPAMENTOS

Equipamentos que apresentaram processo corrosivo mais acentuado.

a) 54-V-11 - Vaso de oxidação – embora este equipamento tenha apresentado corrosão alveolar severa no distribuidor (pelo lado externo) e corrosão moderada nas ZTAs das soldas do costado na região intermediária, foi relatado que, de um modo geral, encontrava-se em condições satisfatórias para operar com uma estimativa de vida útil residual do equipamento superior a 20 anos. <sup>(5)</sup>

b) 54-V-12 - Vaso Separador de dissulfeto e soda

Na última parada (Ago/2004), o equipamento apresentou elevada taxa de corrosão na região da geratriz superior. Por causa disso, foi substituído por um vaso novo pintado internamente, a fim de se evitar o problema. Constatada corrosão alveolar média generalizada na seção inferior do domo (parte interna) <sup>(5)</sup>

c) 54-V-14 - Exaustor de gases residuais

Entrou em operação em abril/1994. Este vaso foi substituído (Ago/04) por apresentar elevada taxa de corrosão e espessura abaixo da mínima. Verificado furo na solda

(costado) na região adjacente ao bocal. Constatada corrosão severa na chapa do costado e da tampa superior, sendo coberta por uma espessa camada de óxido. <sup>(5)</sup>

d) 54-V-30 - Vaso decantador de solução cáustica

Entrou em operação em 2000. – Corrosão alveolar média/severa generalizada; verificado furo na calota superior e alvéolos profundos no costado. Tempo de operação = 3,86 anos. Como o equipamento encontra-se operando como um tanque acumulador (pressão atmosférica) e foi pintado internamente nesta ocasião, foi permitido o seu retorno à operação por um prazo máximo de 1 ano. Vida residual estimada = 1 ano, instalada chapa de reforço externamente na calota superior e efetuada pintura interna. A taxa de corrosão máxima foi próxima a 2,0 mm/ano. <sup>(5)</sup>

## 5 METODOLOGIA

Foram levantados os históricos dos vasos/tubulações que apresentaram processo corrosivo acentuado durante a última parada programada da Unidade de Coque da UN-REGAP (Ago/04). Além disso, procurou-se avaliar os parâmetros e/ou condições operacionais (temperatura de oxidação, teor de oxigênio) que estariam influenciando na deterioração desses equipamentos. Realizada análise química dos resíduos encontrados nos vasos 54-V-12 e 54-V-14, a fim de se determinar possíveis compostos indesejáveis no processo. Foi realizado também ensaio de cromatografia do dissulfeto gasoso encontrado no vaso separador de dissulfeto (54-V-12). Atentou-se também para aspectos relativos a seleção de materiais (N-1705) em vasos que trabalham com soda cáustica.

## 6 PARÂMETROS AVALIADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Taxas de Corrosão

**Tabela 2.** Planilhas de medição de espessura por ultra-som – Relatórios de Inspeção. <sup>(5)</sup>

Equipamento	Taxa de corrosão máx.(mm/ano)
54-V-11	0,0
54-V-12	0,5
54-V-14	0,3
54-V-30	~2,0

Da Tabela 2 verificou-se que o 54-V-30 foi o equipamento que apresentou uma maior taxa de corrosão(~2,0mm/ano), seguido pelo 54-V-12 (0,5mm/ano). Por causa disso, esses dois vasos foram objetos de maior discussão neste trabalho. Nesse caso, a taxa de corrosão foi determinada através da diferença entre a medida de espessura atual e a anterior dividida pelo intervalo de tempo entre as medidas.

### 6.2 Temperaturas Indicadas Entre os Vasos 54-V-11 (Vaso de oxidação) e 54-V-12

De acordo com a apostila elaborada pela equipe de pré-operação da Unidade de Coque da REGAP<sup>(4)</sup>, a faixa de temperatura para oxidação deve estar entre 38 e 52°C, sendo que temperaturas constantes na faixa de 60°C devem ser evitadas por provocarem corrosão acentuada no domo do 54-V-12 (vaso separador de dissulfetos), pela ação dos butil-mercaptans.

Registros das temperaturas entre os vasos 54-V-11 e 54-V-12, retirados antes da parada da unidade, indicaram que as temperaturas ficam normalmente acima de 52°C e, algumas vezes, atingem valores superiores à 60°C. Esta pode ser uma das causas da elevada corrosão na região do domo do 54-V-12.

### 6.3 Teor de Oxigênio

Ainda de acordo com o Manual de Operação da Unidade de Coque, o teor de oxigênio deve estar entre 10 e 15%. Conforme se observa na Tabela 3, este valor ultrapassou a faixa de operação, chegando a valores da ordem de 19% (ainda que poucas vezes). Cabe ressaltar que a simples presença do oxigênio nos gases residuais favorece os processos de oxidação do equipamento (principalmente, quando o teor de oxigênio é superior aos limites indicados).

Outra questão merecedora de atenção é o fato de que a vazão de ar no vaso de oxidação é fixa, enquanto que a vazão do GLP depende da carga processada na unidade, ou seja, quando a vazão de GLP diminui pode ter excesso de O<sub>2</sub>, favorecendo novamente o processo corrosivo.

**Tabela 3.** Teor de O<sub>2</sub> no gás residual do vaso separador de dissulfeto 54-V-12.

Data	Teor de O <sub>2</sub>	Data	Teor de O <sub>2</sub>	Data	Teor de O <sub>2</sub>
07/01/04	10,77	31/03/04	15,92	22/09/04	10,17
21/01/04	1,08	14/04/04	1,44	06/10/04	12,58
03/02/04	2,57	05/05/04	14,91	13/10/04	6,09
11/02/04	6,55	19/05/04	7,58	20/10/04	7,69
03/03/04	13,34	09/06/04	12,38	03/11/04	11,71
17/03/04	16,36	15/09/04	19,19	17/11/04	10,07

### 6.4 Análise Química

Foram coletados resíduos dos vasos 54-V-12 e 54-V-14 e submetidos à análise química. Detectou-se a presença de Fe, Si (antiespumante usado no tratamento) e Na (tratamento cáustico) no vaso 54-V-12. Já o depósito encontrado no 54-V-14 era constituído basicamente de óxido de ferro.

### 6.5 Ensaio de Cromatografia

Realizou-se análise do dimetil dissulfeto gasoso do 54-V-12, buscando detectar presença de compostos sulfurados e teor de oxigênio. Foi verificada a presença de dimetil dissulfeto, metil-etil dissulfeto e mais outros três compostos que não puderam ser identificados. Sendo que estes três últimos, provavelmente, mercaptans, aparecem em quantidades muito pequenas (9ppm, 4ppm e 1ppm). O teor de oxigênio encontrado na amostra foi de 9,72% v/v.

### 6.6 Linha de Gases Residuais (Dissulfeto Gasoso) que Sai do Vaso Separador de Dissulfetos em Direção aos Fornos da Unidade de Coque.

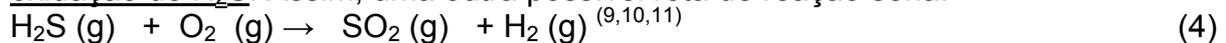
Relatado pelos operadores da área que esta linha tem apresentado elevada taxa de corrosão. Há formação de grande quantidade de carepa que chega a entupir a linha, visto que essa linha é de pequeno diâmetro (1"). Foi sugerida troca do material desta

linha na última parada, aço carbono por aço inoxidável AISI 304, entretanto, tal tarefa ainda não foi executada.

## 6.7 Possibilidade de Reações Paralelas

A atmosfera envolvida na região gasosa das reações possui sempre oxigênio e está susceptível ao contato com umidade (solução aquosa de soda). Assim, uma possível causa para deterioração apresentada seria a presença de H<sub>2</sub>S em meio aquoso. Este H<sub>2</sub>S poderia ser resultante de uma lavagem cáustica deficiente e/ou de uma decomposição do dimetil dissulfeto.

O texto do Grupo Tecnológico de Monitoração da Corrosão da Petrobras, relata a formação de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a partir da condensação de SO<sub>2</sub> (g) e SO<sub>3</sub> (g) ou pela oxidação de H<sub>2</sub>S. Assim, uma outra possível rota de reação seria:



Com a posterior geração de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 6.8 Unidades Semelhantes na PETROBRAS

Consultadas outras unidades da Petrobras, verificou-se vasos trabalhando em condições similares às dos vasos da REGAP. Informado que o sistema apresenta corrosão uniforme média com alvéolos dispersos, sendo mais acentuada, preferencialmente nas zonas termicamente afetadas das soldas. Estes vasos eram em aço carbono, revestidos internamente com lining em aço inoxidável. Posteriormente, foram substituídos totalmente por inox AISI 304. As tubulações de saída de dissulfeto gasoso atualmente são em aço carbono, porém, em virtude de eventos de furos, serão substituídas por aço inox em parada para manutenção.

## 6.9 Vasos para Serviço com Soda Cáustica

De acordo com a Norma PETROBRAS N-1705 – Projeto de vaso de pressão para serviço com soda cáustica – a seleção de materiais deve ser feita em função da temperatura de operação e da concentração, em peso, da solução aquosa de soda cáustica, conforme a NACE – “ Corrosion Data Survey – Metal Section”.<sup>(7)</sup>

Os vasos 54-V-11 e 54-V-12, trabalham com soda cáustica (concentração máxima da ordem de 15°Bé~10,0% em massa) a uma temperatura, T = 52°C. No que diz respeito ao trabalho com soda nas situações previstas no projeto, estes materiais estão corretamente especificados, pois nestas condições, o aço-carbono pode ser usado sem limitações, devendo-se adotar uma sobresspessura mínima de 1,5mm<sup>(7)</sup>.

## 6.10 Uso do Aço Inox como Material Alternativo

A ficha de informação de segurança de produto químico (FISPQ) da Petrobras, mostra que o Dimetil Dissulfeto é estável sob condições normais de uso. Produtos perigosos de decomposição: metil mercaptana e gás sulfídrico. Não apresentou restrição com relação ao contato do produto com os aços inoxidáveis.

Conforme citado no relatório do 54-V-14<sup>(6)</sup>, os anéis de rasching de 1” em AISI 304 do recheio interno estavam em boas condições físicas e sem sinais de danos. Isto sugere que o aço inox AISI 304 é um potencial substituto ao aço carbono neste sistema. Além disto, o histórico de outras unidades semelhantes da Petrobras, mostrou a eficiência do aço inoxidável austenítico nestas aplicações.

Normalmente, o processo de corrosão em aços austeníticos ocorre principalmente através de dois mecanismos: corrosão intergranular, devido ao processo de sensibilização, e corrosão sob tensão (CST) em presença de cloretos.<sup>(8)</sup> Outro grande problema associado à corrosão em aços inox austeníticos é a possibilidade de corrosão por pites a que estão sujeitos quando em contato com halogêneos, de um modo geral (íons Cl, F, Br e I), que têm a propriedade de romper a camada passivadora desses aços em alguns pontos. Desses meios corrosivos, os cloretos, água salgada e ácido clorídrico são os mais importantes, pelo fato de serem os mais agressivos e mais comuns na prática. Não ocorre em temperaturas abaixo de 60 a 80°C.<sup>(8)</sup> Por não estarem expostos a estes meios corrosivos durante o tratamento Merox, vasos em aços austeníticos devem ser resistentes ao processo corrosivo. Os containeres em inox AISI 304, que transportam o dimetil dissulfeto líquido a temperatura ambiente, foram inspecionados e não apresentaram processo corrosivo.

## 7 CONCLUSÕES

- Geralmente o processo corrosivo acentuado ocorre nas geratrizes superiores dos vasos e domo, locais onde há predominância de fase gasosa.
- O vaso que apresentou maior taxa de corrosão (~2,0mm/ano) foi o 54-V-30, que trabalha aberto para atmosfera, mantendo contato com o oxigênio do ar e estando susceptível ao contato com a umidade, mesmo que em pequena quantidade. Este fato reforça a tese de que as reações paralelas citadas no item 6.7 seriam uma das causas da deterioração do aço carbono.
- Em ordem decrescente de taxa de corrosão, está o vaso 54-V-12 (0,5mm/ano) que trabalha com soda cáustica regenerada (presença de água), dimetil dissulfeto (líquido) e uma fase gasosa (gases residuais, dimetil dissulfeto e excesso de ar). Neste equipamento, por algumas vezes, a concentração de oxigênio superou os limites sugeridos. Sendo assim, o teor de oxigênio parece ser uma importante variável no processo e, portanto, seu controle dentro dos limites estabelecidos é de grande relevância. Outra variável que possivelmente contribuiu para elevada taxa de corrosão nesse vaso é a temperatura, pois foram observadas temperaturas superiores às recomendadas pelo manual de operação da unidade.
- De um modo geral, a causa dos processos de deterioração está associada (muito provavelmente) à presença de compostos sulfurados (compostos voláteis corrosivos), principalmente aqueles de pequena massa molecular. Compostos que se formam através de reações paralelas e/ou decomposição do dissulfeto líquido;
- O aço inoxidável AISI 304, sendo já utilizado nos containeres que transportam o dimetil dissulfeto líquido, e em outras unidades semelhantes, é um potencial substituto ao aço carbono.

## 8 RECOMENDAÇÕES

- Realizar controle preciso das variáveis operacionais, principalmente, temperatura de oxidação e teor de oxigênio nos gases residuais;
- Instalar lining em aço inox AISI 304L no vaso separador de dissulfeto (54-V-12), ou pelo menos, na região da geratriz superior e domo;
- Fabricar o vaso 54-V-30 em aço inox AISI 304L ou em aço carbono com lining em AISI 304L;

- Manter acompanhamento permanente através de inspeção dos equipamentos, usando EV (Ensaio Visual) e LP (Líquido Penetrante) nas juntas soldadas.
- Substituir o material da tubulação de gases residuais em aço carbono por aço inox, minimizando o número de curvas e manter o enriquecimento do gás residual e gás combustível, a fim de se manter a vazão constante para se evitar baixas velocidades de fluxo.
- Acompanhar a corrosividade do sistema através do emprego contínuo de sensor de corrosão;

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 MEYERS, R. A. Handbook of Petroleum Refining Process. McGraw-Hill. 3<sup>a</sup> ed. 2003.
- 2 Tratamento Merox – Tradução da Apostila: UOP Merox Process Operating Instructions – Third Revision (Tradução: Op. De Processamento José Luis Nunes).
- 3 Tratamento Merox de Gasolina. Cláudio Carmo Herrmann Jr. – PETROBRAS/RPBC/DIREB/SEAB.
- 4 APOSTILA – Equipe de Pré-operação da Unidade de Coque da REGAP- Jul/92.
- 5 Relatórios de Inspeção de Equipamentos da REGAP (IE).
- 6 Rotina de análise do QP (Qualidade de Produtos) da REGAP – iLab- Resultado de Laboratório.
- 7 N-1705 – Projeto de Vaso de Pressão para Serviço com Soda Cáustica.
- 8 TELLES, P. C. S. Materiais para Equipamentos de Processo. Ed. Interciência. 6<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro, 2003.
- 9 Dados Termodinâmicos para Metalurgistas. Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG. Belo Horizonte. 1997.
- 10 MAHAM, B. M. Química: um curso universitário – tradução da 4<sup>a</sup> ed. Americana – Ed. Edgar Blucher Ltda.
- 11 BRASIL, N.I. Introdução à Engenharia Química – Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 1999.

# CORROSION MECHANISM INVESTIGATION IN THE LPG (LIQUEFIED PETROLEUM GAS) MEROX UNIT OF REGAP REFINERY.<sup>2</sup>

*Adriano Tadeu Armond Marques*<sup>(1)</sup>

*Emerson Nunes Coelho*<sup>(2)</sup>

*Helder Souza Werneck*<sup>(3)</sup>

## **Abstract**

This paper refers to corrosion cause investigation that has been observed in the LPG (Liquefied Petroleum Gas) Merox treatment plant of the Regap refinery. This plant, which treats petroleum fractions (LPG) to remove mercaptan sulfur, has been presenting a corrosive process, from moderate do severe in some sites of vessels built with carbon steel. The corrosive process is believed to deleterious compound generation as a result of the mercaptan to disulfide reaction. In order to reduce the severity of this corrosive process became necessary to get better the operational control, beyond choose more resistant materials to those deleterious compounds.

**Key-words:** Corrosion; Merox treatment; Dimethyl sulfide.

---

<sup>2</sup> Trabalho apresentado ao 60º CONGRESSO ANUAL DA ABM – Belo Horizonte – Julho/2005.

(1) e (2) – Engenheiros de Equipamentos – Petrobras/REGAP.

(3) - Gerente da Inspeção de Equipamentos – Petrobras/REGAP.