

Cause di corrosione degli impianti amminici – Considerazioni progettuali

Sidney F. Bosen, Ph.D.
The Dow Chemical Company
335 Pennbriht, Suite 120
Houston, TX 77090

ESTRATTO

Presentiamo alcune osservazioni sulle scelte progettuali degli impianti amminici che si sono rivelate essere causa di corrosione.

INTRODUZIONE

Miscele acquose di alkanolamine e/o alkylalkanolamine (ammina) sono state utilizzate per quasi 60 anni¹ per rimuovere contaminanti, come il solfuro di idrogeno (H₂S) e l'anidride carbonica (CO₂), dai gas di processo e dal gas naturale. Questo è necessario sia per portare il prodotto alle specifiche di vendita, come nel caso del gas naturale che deve contenere meno di 4 ppm(V) H₂S, sia per rispettare le emissioni nell'ambiente, come nel caso del gas combustibile che deve avere meno di 160 ppm H₂S. La economicità degli impianti subisce un impatto negativo relativamente al danno economico che può derivare dai problemi causati dalla corrosione: per improvvise perdite sull'impianto, per i costi di riparazione e per la mancata produzione².

La figura 1 dà una visione tipica di un impianto amminico.

Il gas acido è rimosso dal gas o dagli idrocarburi leggeri per mezzo di una soluzione acquosa di ammina povera che scorre in contro corrente all'interno di una colonna di assorbimento (a piatti o a riempimento), esercita alla pressione del gas da lavare.

Poiché gli idrocarburi ed altri gas non reattivi si dissolvono nella soluzione amminica, molti progettisti li recuperano riducendo la pressione nel Flash Tank, in modo che i gas siano separati dai liquidi e, se necessario, siano separati gli idrocarburi dalla soluzione amminica. Alcuni gas acidi possono anche evaporare con il gas recuperato. Le caratteristiche delle ammine permettono la rimozione del gas acido dalla soluzione amminica ricca a temperature elevate. Il processo è realizzato con *strippaggio* di vapore in contro corrente all'interno di una colonna di rigenerazione multistadio (a piatti o riempimento), operante a bassa pressione. Il vapore di strippaggio, usato per il riscaldamento della soluzione amminica e la diluizione del gas acido, è solitamente generato in un ribollitore, collegato al fondo colonna del rigeneratore.

Condensando il flusso di gas acido si condensa anche il vapore di strippaggio, ciò aiuta a ridurre il consumo d'acqua. La separazione del gas acido dalla condensa avviene nell'accumulatore di riflusso. In funzione del tipo d'impianto, si determina il punto di ritorno dell'acqua in colonna, ad esempio al 4° piatto superiore dell'assorbitore, per minimizzare le perdite d'ammina. Un risparmio energetico si ottiene preriscaldando la soluzione amminica ricca prima di immetterla in colonna, riscaldandola con la soluzione povera calda che esce dal rigeneratore per mezzo dello scambiatore di calore (L/R (HEX)). Pompe a bassa pressione sono utilizzate per trasferire la soluzione povera calda dal fondo colonna di rigenerazione, attraverso lo scambiatore (L/R HEX), fino al Surge Drum che alimenta le pompe per la circolazione della soluzione amminica ad alta pressione.

In funzione della portata e della prevalenza richiesta, sono usate pompe volumetriche o multistadio, per far ritornare la soluzione povera in testa alla colonna assorbitrice.

Molte delle cause di corrosione negli impianti amminici sono state identificate (vedere "Nielson et al" per una completa documentazione fino al 1994²). Tra i fattori più significativi ci sono : la scelta dell'ammina, il tipo di gas da trattare, gli agenti contaminanti e le condizioni operative. Nonostante numerosi autori abbiano ampiamente trattato le regole di una buona progettazione per il controllo delle corrosioni, come Kohl e Nielson³, queste sono disattese quando l'ingegneria è fatta da non specialisti.

Presentiamo ora degli esempi dove la corrosione è conseguenza delle scelte progettuali.

ASSORBITORE

Poiché l'assorbimento del gas acido libera calore e la maggior parte degli assorbitori non sono isolati, può verificarsi condensazione sulle pareti non bagnate dalla soluzione di ammina. Se il CO_2 è l'unico gas acido presente, o se è anche presente insieme all' H_2S avente valori molto bassi, si formerà dell'acido carbonico che potrà essere molto aggressivo per l'acciaio al carbonio. Questo avviene soprattutto nella zona vapore sui piatti della parte bassa dell'assorbitore. L'immersione del distributore² del gas, in entrata alla colonna, riduce la possibilità d'attacco dell'acido carbonico, poiché evita che si spruzzi della soluzione ricca di ammina sulle pareti d'acciaio al carbonio della colonna o sotto i piatti non bagnati dalla soluzione amminica. Se il distributore del gas in ingresso è sommerso, bisognerà prestare maggiore attenzione affinché gli elementi di fissaggio dei piatti resistano alle forti vibrazioni causate dal gorgogliamento del gas che passa nel liquido. La rottura degli elementi di fissaggio di un distributore sommerso può causare l'erosione delle pareti della colonna. Quando il bocchello d'ingresso è sopra il livello liquido, qualsiasi solido o liquido introdotto può erodere la parete dell'assorbitore nella parte di fronte al bocchello.

Se l'assorbitore è troppo piccolo per installare il distributore del gas in entrata o se il bocchello d'ingresso è sotto il livello liquido, le bollicine di gas ascendenti possono dare al liquido quella velocità sufficiente a causare l'erosione delle pareti della colonna.

La rottura del bocchello di uscita dell'ammina ricca dal fondo colonna è un altro problema. Un rompitoro di vortici messo sopra il bocchello d'uscita evita che il gas sia trattenuto nel liquido uscente. Alcuni fornitori di rompi vortici danno a questi ultimi un differenziale troppo alto, che a sua volta crea delle bollicine nel liquido, con conseguente cavitazione sulle pareti del bocchello di uscita.

La scelta del tipo di piatto usato può accelerare la corrosione/rottura del supporto del piatto stesso o delle sue parti mobili. Talvolta il passaggio del gas nella valvola ha una velocità così alta da erodere la stessa. In alcuni casi si può verificare usura meccanica quando la campanella della valvola ha un movimento non previsto, ad esempio nel caso di una valvola che ruota oltre che muoversi su e giù. Per la rimozione della CO_2 alcuni progettisti, per ridurre i costi, usano piatti in acciaio al carbonio con valvole fisse. Nei periodi di fermata impianti, previsti o non previsti, il drenaggio completo della soluzione di ammina dal piatto aumenta il rischio di attacco da parte dell'acido carbonico, soprattutto se la fermata dura tanto da provocare il raffreddamento delle pareti della colonna e quindi la condensazione di vapor d'acqua.

Nella zona superiore dell'assorbitore e nel separatore di testa (usati per il recupero di ammina), sussiste il rischio di attacco da parte dell'acido carbonico, anche quando la maggior parte del gas rimosso è H_2S . Il gas lavato è completamente saturo d'acqua il quale condensa andando verso le apparecchiature a valle. L'acqua condensata, in presenza di livelli molto bassi di CO_2 produce ancora acido carbonico e la presenza di H_2S a valori bassi probabilmente accelera piuttosto che ritardare la corrosione causata dall'acido carbonico.

Controllo del livello/valvole riduttrici di pressione/valvole di intercettazione

Molti processisti prevedono valvole di controllo con diametro più piccolo della tubazione ove sono poste. Mentre ciò migliora le caratteristiche di controllo, aumenta anche il potenziale di corrosione, poiché la velocità del flusso nella sede della valvola diventa maggiore di quelle raccomandate dall'API 945⁴. Per ridurre questo problema le sedi e gli otturatori della valvola dovranno essere specificati con metalli più duri. Le riduzioni di diametro nelle tubazioni, da e verso le valvole, sono spesso trascurate, perciò necessiterebbero della stessa attenzione.

Anche la valvola di controllo del livello dell'assorbitore, deve avere sede ed otturatore trattato, specialmente nei casi di riduzione della pressione poiché provoca flashing e quindi erosione.

Nella valvola di controllo in uscita dall'assorbitore e dal Flash Drum si trovano generalmente sedimenti o residui che insieme ad un flusso bifasico possono creare problemi di corrosione.

La valvola di controllo del livello del Flash Tank dovrebbe trovarsi a valle del L/R HEX per ridurre la vaporizzazione del gas e del vapore d'acqua. Per minimizzare la lunghezza dei tubi esposti a flusso erosivo dei residui e sedimenti, le valvole di controllo dovrebbero essere posizionate il più vicino possibile alle apparecchiature, come il Flash Tank o il rigeneratore.

Un flusso bifasico si può verificare anche nelle valvole riduttrici di pressione, e nelle flange di misura.

Le valvole di intercetto sono necessarie per un funzionamento sicuro dell'impianto. Spesso non si tiene in debita considerazione questo tipo di valvola e la sua posizione. Alcune valvole a saracinesca inducono un flusso bifasico, il quale causa eccessiva corrosione nella sua sede. Visto perciò la tipologia dei flussi negli impianti amminici, l'ubicazione della valvola dovrebbe essere scelta in modo da ridurre il deposito di sedimenti invece di favorirli.

Le linee di by-pass intorno alle valvole di controllo hanno una maggiore predisposizione alla corrosione. Poiché le linee di by-pass si usano raramente, queste parti sono essenzialmente tratti morti. Le valvole manuali che si trovano intorno alle valvole di regolazione, necessitano della stessa attenzione delle valvole di controllo. Inoltre è anche importante la posizione della linea di by-pass rispetto la valvola di controllo. Il by-pass al di sopra della valvola di controllo può raccogliere gas non condensabile, il quale impedisce alla soluzione di ammina di bagnare la parete del tubo. Quando il vapore acqueo si condensa sul tubo, si può formare acido carbonico anche con livelli molto bassi di CO_2 , e anche quando i valori di H_2S sono bassi, si può verificare una corrosione rilevante dell'acciaio al carbonio.

Le linee di by-pass al di sotto delle valvole di controllo d'altra parte raccoglieranno sedimenti che possono a loro volta provocare corrosione.

Flash Tank

La linea che viene dalla valvola di controllo del livello dell'assorbitore può essere in Aisi 304 o 316 per ridurre l'impatto corrosivo dei residui/sedimenti, mentre il bocchello d'ingresso del flash Tank può essere dello stesso materiale del vessel. Il tipo di costruzione del deflettore posto sul bocchello d'ingresso è importante per minimizzare gli effetti erosivi del flusso bifasico sulle pareti del vessel vicino al bocchello d'ingresso del Flash Tank.

Poiché alcuni Flash Tank separano gli idrocarburi liquidi dalla soluzione di ammina e dalla fase gas, le velocità nel loro interno sono più basse di quelle delle tubazioni, quindi consentono il deposito delle particelle sospese. L'accumulo di sedimenti, non solo aumenta il rischio di deposito/corrosione, ma riduce anche l'efficacia del Flash Tank, diminuendo il tempo di residenza nel serbatoio. Un trascinarsi eccessivo di idrocarburi nella colonna di rigenerazione riduce le sue prestazioni e può produrre corrosione anche nelle pompe.

Poiché il gas che lascia il Flash Tank si satura con l'acqua ed è ad alta temperatura, la progettazione della tubazione e la scelta del materiale della linea del flash gas, deve essere fatta in considerazione sia dell'acqua condensata che del contenuto di gas acido.

SCAMBIATORE DI CALORE AMMINA RICCA/POVERA - REFRIGERANTE AMMINA POVERA

Il recupero energetico avviene per mezzo dello scambiatore L/R HEX. Se non sussiste una sufficiente contro pressione sul flusso dell'ammina ricca, si può avere una portata bifasica dovuta allo strappaggio del gas acido e alla vaporizzazione del vapore d'acqua.

Se il flusso è bifasico con residui/sedimenti e non un flusso liquido anulare, si può verificare un rapido assottigliamento degli spessori dei tubi ed una conseguente vibrazione di tubi e diaframmi nello scambiatore L/R HEX.

Portate in contro corrente vengono scelte in molti scambiatori L/R HEX per massimizzare il recupero di calore. Questa scelta comporta corrosioni non prevedibili per i mantelli in acciaio al carbonio degli scambiatori. La soluzione ricca viene solitamente collegata al lato tubi, poiché l'esperienza mostra che questa presenta maggiore sporcamento rispetto alla soluzione povera.

L'ingresso della soluzione ricca deve avvenire ad una quota più bassa rispetto all'uscita poiché la soluzione ricca ha più probabilità di sviluppare bolle di vapore rispetto alla povera. La gravità aiuta la rimozione delle bolle sul lato tubo poiché la velocità del fluido è troppo bassa per eliminarle. Il flusso in contro corrente richiede che la superficie più calda del tubo della ammina povera venga a contatto con la superficie più calda della ammina ricca. L'ingresso della soluzione povera calda deve essere dal lato mantello dello scambiatore e nella parte superiore, mentre l'uscita deve essere dalla parte inferiore del lato mantello.

Problemi di corrosione si verificano allorché nel mantello si accumulano bolle di gas non condensabile, come aria o idrocarburi.

La procedura di avviamento dell'impianto avviene azionando le pompe di circolazione della soluzione amminica. Questa può intrappolare una grande quantità di aria o di gas inerte nella parte superiore del mantello dello scambiatore, però la velocità del liquido è troppo bassa per rimuoverle. Quando il bocchello di entrata della soluzione povera allo scambiatore ha una quantità eccessiva di gas, il liquido in ingresso può produrre una corrosione localizzata dovuta al trascinarsi di bolle di vapore che a loro volta urtano contro le superfici di metallo sottostanti il bocchello d'ingresso della soluzione povera. Le sacche di gas non condensabili impediscono alla soluzione di ammina di bagnare le superfici di metallo. Inoltre, le bollicine di gas trascinate impediscono alla soluzione di ammina di bagnare le superfici metalliche, ma non impediscono la condensazione del vapore acqueo. Anche se sono presenti basse quantità di CO₂ nella soluzione di amminica povera, si può formare acido carbonico nell'acqua condensata, a meno che sia presente una quantità sufficiente di H₂S per la passivazione delle superfici metalliche.

RIGENERATORE

Un problema comune a molti distributori di ammina ricca nel rigeneratore è che non sono progettati per flashing o per flusso bifasico. Le forze meccaniche presenti quando avviene la vaporizzazione o il flusso bifasico, sono sufficienti a causare forti vibrazioni e/o la rottura dello stesso.

La rottura di questi distributori produce un flusso concentrato che erode le pareti della colonna o fa crollare il supporto dei piatti.

Alcuni distributori non sono altro che piatti a sbattimento, che possono essere danneggiati dalla reazione al flusso della soluzione amminica. Eventuali piatti mancanti o danneggiati producono l'erosione della parete della colonna e trascinarsi di goccioline di liquido nel flusso di vapore che lascia il rigeneratore.

La linea di ritorno vapore/liquido dal ribollitore alla colonna è un altro punto che necessita di essere esaminato.

Se la linea di ritorno si estende fino a dentro la colonna, questa deve essere posizionata in modo da non disturbare il liquido sottostante. Altrimenti è possibile indurre movimento circolare alla soluzione amminica causando un'eccessiva velocità del liquido sulla parete della colonna, di entità superiore a quella normalmente raccomandata nell'uso di ammine. Se la linea di ritorno termina alla parete della colonna, si dovrà prevedere un deflettore sulla parete della colonna di fronte al bocchello, poiché le goccioline trasportate ad alta velocità sono molto erosive.

Nelle applicazioni dove il CO₂ è l'unico gas acido o quando i livelli di H₂S sono molto bassi nella soluzione amminica rigenerata, le superfici di acciaio al carbonio non bagnate dalla soluzione amminica sono suscettibili all'attacco dell'acido carbonico quando si condensa il vapore acqueo. La quantità di vapore nel rigeneratore dipende dal rapporto di strappaggio mole di vapore acqueo per mole di gas acido ed in quale punto della colonna queste si trovano. Poiché la maggior parte del gas acido viene strappato nel primo terzo superiore della colonna, nella restante parte che è pari ai 2/3 della colonna, il vapore è molto più vicino al punto di condensazione. La quantità di condensazione di vapore acqueo sulle pareti della colonna, dipende da numerosi fattori, quantità e qualità della coibentazione e temperatura ambiente. I punti di fissaggio delle scale o passerelle esterne alla colonna sono punti dove si accelera la condensazione di vapore.

L'acido carbonico si forma nella colonna anche se i livelli di CO₂ sono bassi e quando i livelli di H₂S sono bassi, e quindi non si forma la patina protettiva di solfuro di ferro.

RIBOLLITORE

Negli impianti amminici vengono utilizzati due tipi di ribollitori, il termosifone e il ribollitore Kettle. I ribollitori del tipo a termosifone riportano la soluzione di ammina riscaldata e il vapore alla colonna del rigeneratore con lo stesso tubo. I ribollitori del tipo Kettle riportano la soluzione di ammina riscaldata e il vapore alla colonna del rigeneratore con tubi diversi.

I ribollitori a termosifone riportano alla colonna di rigenerazione sia il liquido che il vapore, sotto il piatto più basso. Le dimensioni della linea saranno calcolate in modo tale da determinare che il flusso sia anulare e quindi evitare il trascinarsi di sedimenti erosivi e di goccioline.

Anche l'altezza di immissione della linea al ribollitore è un elemento importante da tenere in considerazione durante la progettazione, per assicurare che il flusso bifasico inizi nel punto giusto del ribollitore. Normalmente si installano sensori per effettuare il monitoraggio della corrosione o la misura della temperatura sulla linea di ritorno al ribollitore. Sappiamo però, che qualsiasi oggetto posto in un flusso di vapore ad alta velocità, devierà il vapore verso le superfici di metallo a valle, producendo erosione sulle pareti del tubo.

I ribollitori Kettle hanno solitamente due bocchelli per l'uscita del vapore collegati poi ad una linea. Una buona norma d'ingegneria prevede che i tubi collegati al bocchello siano perfettamente simmetrici in modo che non ci siano differenze di flusso. Tubi asimmetrici possono indurre alta velocità del vapore all'uscita di un bocchello, producendo corrosione, causate dal passaggio di goccioline liquide ad alta velocità. Occasionalmente si possono avere tipologie costruttive dei fasci tubieri con degli spazi tra i tubi inadeguati. Il liquido che viene trascinato dal vapore generato, scorre sulla superficie del tubo ad alta velocità. Uno spazio di vapore inadeguato al di sopra del liquido, causerà trascinamento di goccioline di liquido, scoprire la fila superiore dei tubi ed erodere i bocchelli di uscita.

CONDENSATORE DI RIFLUSSO

La tipologia costruttiva del condensatore di riflusso determina dove il flusso bifasico diventa un flusso anulare liquido. Le superfici metalliche esposte a flusso con sedimenti erosivi dovrebbero essere ridotte al minimo. Precauzioni si devono adottare qualora fosse necessario il monitoraggio della corrosione o la misurazione della temperatura sulla tubazione tra il condensatore di riflusso e l'accumulatore di riflusso. Qualsiasi oggetto posto nel flusso liquido anulare in presenza di un flusso di vapore ad alta velocità, devierà il vapore verso le superfici di metallo a valle, producendo erosione delle pareti dei tubi, specialmente in presenza di H₂S, poiché lo strato di solfuro ferroso è facilmente rimuovibile.

POMPE

Molti operatori d'impianto preferiscono lasciare inserito il filtro d'avviamento quando l'impianto è in normale funzionamento.

E' perciò necessaria la misura del Δp sul filtro, poiché molti operatori d'impianto non considerano l'evento della corrosione per cavitazione. Molti pensano che sia permesso operare con pompe in cavitazione per brevi periodi senza causare danni significativi.

Spesso le dimensioni dei bocchelli delle pompe in ingresso e in uscita sono trascurate e le velocità del fluido possono essere molto più alte rispetto a quelle raccomandate per le tubazioni in acciaio al carbonio. Occasionalmente i progettisti non considerano fattori importanti come il Wall Shear Stress e scelgono materiali per la costruzione della pompa in analogia ad altri servizi, quali per esempio le pompe centrifughe ad alta pressione per acqua alimento caldaie.

Pompe booster per le soluzioni amminiche vengono utilizzate quando non c'è sufficiente pressione della soluzione amminica calda rigenerata, per andare dal fondo colonna del rigeneratore alle pompe principali di circolazione, le quali sono poste normalmente dopo il refrigerante della soluzione amminica povera.

La figura 1 mostra due posizioni di pompe ausiliarie comunemente usate. La posizione 2 è la preferita perché la soluzione calda di ammina povera nel punto 1 è vicina al suo punto di ebollizione.

È molto difficile evitare la cavitazione per vapore d'acqua quando la pressione in aspirazione alla pompa è bassa. I filtri in aspirazione della pompa accentuano il calo di pressione, facilitando così la cavitazione della pompa.

La cavitazione delle pompe di circolazione ad alta pressione è solitamente il risultato della progettazione del Surge Tank.

La normale progettazione prevede che il flusso di ammina povera entri nel Surge Tank sopra il livello del liquido. Il fluido in entrata si satura con il gas inerte, solitamente metano o gas combustibile. È raccomandata invece l'estensione della tubazione d'ingresso, sotto il livello del liquido. La soluzione di ammina satura di gas forma delle bolle quando la pressione è ridotta sull'aspirazione della pompa. Le bollicine collassano nella pompa dove la pressione è più alta, ad esempio all'estremità della girante. Quando lo spazio tra la girante e corpo pompa si allarga, la quantità di liquido ricircolato aumenta, per cui viene a ridursi il flusso per lo stadio successivo. È possibile così danneggiare una pompa multistadio.

Quantità eccessive di idrocarburi presenti nel riflusso di testa espongono la pompa di riflusso al rischio di cavitazione. In questo caso le bollicine formate sono di idrocarburi vaporizzati. La presenza di idrocarburi liquidi nella colonna di rigenerazione sono la conseguenza di un'errata progettazione del Flash Tank, o l'assunzione che non si prevedeva la loro presenza.

Filtri

L'esperienza mostra che i gas trattati negli impianti amminici producono delle soluzioni sporche. Le sostanze che si formano all'interno dell'impianto e quindi circolanti con la soluzione amminica, possono creare molti problemi. Il potenziale di corrosione sotto deposito aumenta quando aumenta la quantità di solidi in circolazione. Un altro problema si verifica quando l' H₂S è presente in quantità significative, le particelle in circolazione erodono il film protettivo di solfuro di ferro, il che produce più particelle solide e di conseguenza accelera la riduzione dello spessore delle pareti dei tubi. Nonostante la filtrazione meccanica e la filtrazione a carbone siano altamente raccomandati, pochi progettisti prevedono un sistema di filtrazione sul flusso totale. La filtrazione parziale della soluzione circolante richiede un deviatore di flusso, come ad esempio un diaframma o una valvola di controllo, per garantire la portata verso il filtro. Tutte le considerazioni esposte per la progettazione di valvole e linee del flusso principali valgono anche per la linea del circuito di filtrazione.

I filtri, sia meccanici che quelli contenenti carbone attivo, sono efficaci anche nella rimozione dei vapori non condensabili, poiché il flusso solitamente entra in testa ed esce dalla parte inferiore e questo avviene con bassa velocità del fluido. Se nella parte superiore del corpo dei filtri si forma una quantità significativa di bollicine, queste impediscono che la soluzione amminica bagni le pareti metalliche, con le conseguenze già descritte.

CONCLUSIONE

La corrosione delle apparecchiature e delle tubazioni in un impianto amminico possono essere il risultato conseguente a scelte progettuali errate. In fase di progettazione e durante la fase di scelta dei materiali da impiegare, si possono individuare le migliori soluzioni per limitare i problemi di corrosione, pur rispettando la economicità dell'impianto.

Per gli impianti esistenti, con problemi di corrosione, nella ricerca delle cause che hanno generato i problemi, bisognerà tener conto anche delle scelte progettuali applicate.

¹ Bottoms, R.R., U.S. Pat. 1,783,901 , 1930.

² Nielson, R.B. et al, "Corrosion in Refinery Amine Systems", CORROSION95, Paper No. 571, (Houston, TX: NACE International, 1995).

³ Kohl, A. L. and Nielson, R.B., 1997, Gas Purification, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, TX

⁴ API (American Petroleum Institute), 1990, „Avoiding Environmental Cracking in Amine Units“ API Recommended Practice 945, 1st Edition, Aug, American Petroleum Institute, Washington, DC.

Figure 1. Typical Amine Process Flow Diagram

