

APLICAÇÃO DE MODELOS DE INCRUSTAÇÃO POR COQUE NO DISTRIBUIDOR DE LÍQUIDO DE UMA TORRE DE DESTILAÇÃO A VÁCUO.

Leila Denise Fiorentin (*)

leiladeniseff@hotmail.com

Clóvis Bombardelli (*)

cb_kxt@hotmail.com

Admilson Teixeira Franco (*)

admilson@cefetpr.br

Cesar Otaviano Ribeiro Negrão(*)

negrao@cefetpr.br

(*) Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná – CEFET-PR
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM
Av. 7 de Setembro, 3165 – CEP 80230-901 – Curitiba / Pr

Resumo. Um dos desafios da indústria do petróleo é controlar a deposição de materiais incrustantes nas superfícies dos equipamentos. A descoberta de novos campos de petróleo com hidrocarbonetos cada vez mais pesados, torna relevante o estudo do processo de incrustação por coque indesejado. Na destilação a vácuo, este problema tem se mostrado crítico principalmente no distribuidor de gásóleo residual, onde a incrustação provoca o entupimento dos bicos aspersores e o não molhamento do leito, intensificando assim o processo de coqueamento. Neste trabalho, apresenta-se um estudo dos modelos matemáticos para a previsão da incrustação por coque em tubulações. Em geral, os modelos são compostos por dois termos: um termo de deposição que é função da equação de Arrhenius e outro de remoção. Após um período de campanha pré-determinado, verifica-se um nível de incrustação no interior do distribuidor, acima dos limites desejáveis para um rendimento adequado do processo. Além disso, através da identificação e controle das variáveis que influenciam a formação de coque, pode-se aumentar a temperatura de fundo da torre, resultando em um aumento na produção de produtos nobres. Os resultados da aplicação dos modelos matemáticos resultam na sugestão de novas configurações de geometria para o distribuidor de gásóleo residual, a qual pode minimizar a formação de incruste. As propostas baseiam-se na determinação de um valor de uma velocidade necessária ao escoamento para que não se proporcionem condições para o início da incrustação.

Palavras chave: incrustação, coque, distribuidor de gásóleo residual.

1.0 INTRODUÇÃO

A formação de depósito por incrustação é um fator significativo no processo industrial. Tanto as indústrias alimentícias como as indústrias petrolíferas sofrem com o processo de deposição de incrustante em seus equipamentos.

A incrustação há muitos anos é estudada em trocadores de calor das indústrias alimentícias, principalmente de laticínios, por causa da necessidade da limpeza freqüente, às vezes diária, nos equipamentos. Uma não limpeza do depósito incrustado pode significar a proliferação de bactérias que podem vir a contaminar o produto e principalmente reduzir a efetividade do trocador de calor. Muito já se conhece da composição química e das reações que ocorrem no leite e que vem a formar o depósito por incrustação. O problema da incrustação também se estende a outras indústrias. Uma indústria que está investindo no conhecimento da formação de depósitos em seus equipamentos é a indústria petrolífera. A deposição se desenvolve principalmente em equipamentos de troca térmica e é denominada incrustação por coque. Na indústria de petróleo não há a necessidade ou possibilidade da retirada diária do incruste, resultando em problemas, como: a diminuição da troca de calor por conta da redução interna do diâmetro devido à incrustação, o aumento da velocidade do fluido e o aumento da perda de carga.

A destilação é um processo de separação de substâncias utilizando os diferentes pontos de ebulição de seus componentes. Por ser a destilação um processo físico, as propriedades dos componentes não são modificadas, pois não há reações químicas. Entretanto, reações de craqueamento térmico das frações mais pesadas podem ocorrer devido às elevadas temperaturas de operação.

A torre de destilação a vácuo é introduzida em uma unidade de destilação de petróleo com a finalidade de proporcionar um melhor aproveitamento do Resíduo Atmosférico (RAT); o produto mais pesado da destilação atmosférica. O RAT é transformado em produtos mais nobres, como GOL e GOP (gásóleos leve e pesado, respectivamente) que constituem a carga para a unidade de Craqueamento Catalítico (FCC). Portanto, quanto maior for

a temperatura do RAT e menor a pressão submetida, maior será a quantidade obtida de GOL e GOP, devido à maior porcentagem de gasóleo vaporizada no interior da torre.

O estudo concentra-se na região de GOR que possui hidrocarbonetos de elevado peso molecular e elevada temperatura; condições apropriadas para o desencadeamento do processo de carbonização. O reciclo de GOR inicia-se com a retirada de líquido da panela, que é impulsionado por uma bomba, através de um conjunto de três filtros. Em seguida, o líquido retorna ao sistema de distribuição onde é aspergido sobre o leito de recheio com o objetivo de molhá-lo de modo uniforme. Devido às altas temperaturas, este processo é passível de incrustação por coque, que é o resultado de reações de decomposição térmica, mesmo sob pressões reduzidas. Parte do coque formado permanece nas paredes do equipamento (interior da TDV e principalmente no ramal principal do distribuidor de GOR) provocando problemas de entupimentos, elevação da pressão nas descargas das bombas e diminuição de troca térmica entre o distribuidor interno e vapores ascendentes.

Os mecanismos de formação de coque no processamento de petróleo dependem de uma grande quantidade de fatores, onde dois dos principais são: a temperatura na qual a fração de petróleo é submetida e a sua composição. Segundo Wiehe (1992), a classe dos asfaltenos são as responsáveis pela formação de coque no petróleo quando este for submetido a temperaturas acima de 340°C. Uma revisão sobre os principais mecanismos envolvidos no processo de incrustação pode ser encontrado em Bombardelli et al. (2004).

Qualquer melhoria na eficiência de um determinado processo em uma refinaria de petróleo, por menor que seja, pode representar uma significativa economia ou um aumento da produtividade.

No caso em particular, se for possível um aumento na temperatura de alimentação da TDV, é possível aumentar a quantidade vaporizada do RAT, minimizando o resíduo de fundo da TDV. Com o aumento de poucos graus de temperatura, ocorre um aumento da quantidade produzida de gasóleo pesado (GOP), o qual é posteriormente submetido ao craqueamento catalítico. O aumento na produção de GOP gera um importante retorno financeiro à refinaria, pois com a mesma quantidade de carga se tem maior quantidade de produtos. No entanto, este pequeno aumento de temperatura nem sempre é possível, pois pode desencadear um processo de coqueamento do distribuidor de GOR e do leito abaixo, a níveis acima dos toleráveis para um tempo de operação ininterrupto de vários anos do equipamento.

Este trabalho tem como principal objetivo, realizar um estudo sobre os modelos matemáticos disponíveis na literatura para previsão da incrustação por coque em tubulações e apresentar uma proposta de nova configuração de geometria para o distribuidor de GOR, mostrado na Figura 1. Os modelos matemáticos fornecem uma previsão do processo e da magnitude da incrustação, em função das condições de operação (temperatura e pressão), das características físico-químicas do fluido de trabalho e do tempo transcorrido.

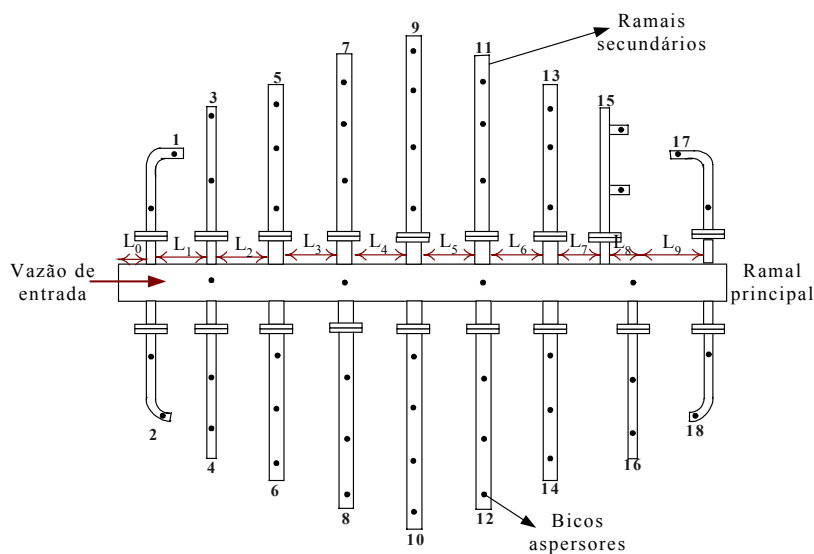


Figura 1 Configuração do distribuidor de GOR da TDV

Nota-se que o distribuidor de GOR é composto por 52 bicos aspersores, sendo que 4 deles estão dispostos no ramal principal e os demais nos ramais secundários. O diâmetro do ramal principal é 0,254 m e os diâmetros dos ramais 1, 2, 3, 4, 15, 16, 17 e 18 são 0,050 m e dos demais 0,063 m. Todos os ramais secundários são simétricos, exceto os ramais 15 e 16 que são assimétricos. A vazão de fluido é alimentada em um ponto apenas, como mostrado. Os bicos do distribuidor cobrem uma área de aproximadamente 95 m².

O estudo concentra-se no distribuidor de gasóleo residual, por apresentar uma maior deposição de incruste após um período de operação pré-determinado. Com a realização do presente estudo, é possível compreender melhor o processo de formação de coque na TDV e identificar quais são as principais variáveis que influenciam na sua formação.

2.0 MODELOS MATEMÁTICOS PARA PREVISÃO DO PROCESSO DE INCRUSTAÇÃO

2.1 INTRODUÇÃO

De uma forma geral os modelos são compostos de um termo de remoção menos um termo de deposição, como mostra a equação (1). Esta estrutura de modelo foi primeiro proposta por Kern e Seaton (1959a e b)

$$\frac{dm}{dt} = \phi_d - \phi_r \quad (1)$$

onde dm/dt é a taxa de variação da massa do depósito, ϕ_d é a taxa de deposição e que depende do mecanismo de incrustação e ϕ_r é a taxa de remoção na superfície e que depende da força de adesão do depósito e da tensão de cisalhamento. O crescimento da incrustação depende dos mecanismos de deposição e remoção .

Nos modelos que analisam o processo de incrustação, os efeitos de dois parâmetros são bastante investigados: a temperatura e a velocidade. Se o processo de incrustação for induzido por uma reação química, o aumento da temperatura aumenta a velocidade de reação aumentando a incrustação. Em relação ao parâmetro velocidade, deve-se tomar muito cuidado com a interpretação do efeito da velocidade na incrustação do petróleo. Para uma certa temperatura do fluido na região de completa turbulência e submetida a um dado fluxo de calor, o aumento da velocidade aumenta o coeficiente de transferência de calor e portanto reduz a temperatura da parede e conseqüentemente, diminui a incrustação. Por outro lado, se a taxa de incrustação é controlada pela transferência de massa de uma espécie presente no fluido na região de completa turbulência para a região da parede, o coeficiente de transferência de massa aumentará com o aumento da velocidade, levando assim a um aumento da taxa de incrustação com o aumento da velocidade.

2.2 MODELOS MATEMÁTICOS PARA PREVISÃO DA INCRUSTAÇÃO POR COQUE

Os modelos matemáticos apresentados na literatura procuram de uma forma simplificada descrever o processo de incrustação por coque. A simplificação nos modelos matemáticos se dá devido à complexidade do processo de incrustação. A incrustação não necessariamente ocorre na superfície de transferência de calor, mas também em zonas próximas a superfícies suficientemente quentes. Segundo ESDU (2000), o precursor do incrustante pode formar depósitos aumentando a camada limite ou precipitar e/ou aderir em forma de aglomerados insolúveis. Desta forma, os autores costumam descrever os modelos matemáticos através da diferença entre um termo que leva em consideração as reações físico-químicas envolvidas e outro que leva em consideração a hidrodinâmica do fluido. Uma simplificação realizada nos modelos é descrevê-los de tal forma a preverem apenas o período de coqueamento propriamente dito, e não o período de indução. O período de indução pode ser definido como o período que antecede o início das reações de decomposição térmica.

Na literatura, os modelos encontram-se separados em dois grupos: os modelos onde a taxa de incrustação inicial é avaliada a partir do número de Biot e, os modelos onde a taxa de incrustação é avaliada em termos de resistência térmica. Será mostrado que os modelos escritos em função do número de Biot ou da resistência térmica são equivalentes. Os modelos que prevêem a incrustação a partir do número de Biot foram desenvolvidos inicialmente para analisar incrustação em leite. Seu emprego depende do comportamento hidrodinâmico e da cinética química do fluido, sendo portanto fundamental caracterizar o fluido de trabalho. A caracterização do fluido é realizada em laboratório, através de análises químicas, onde se consegue determinar a constante de cinética química e assim a energia de ativação. A caracterização química do GOR está sendo realizada por Bombardelli (2005). Para os modelos empregados neste trabalho, é feita uma estimativa da energia de ativação.

MODELOS BASEADOS NO NÚMERO DE BIOT

✓ MODELO DE FRYER E SLATER (1986)

O modelo apresentado por Fryer e Slater (1986) cuja incrustação é assintótica, foi inicialmente sugerido por Kern e Seaton (1959a e b) e modificado por Taborek et al. (1972). O modelo é baseado no número de Biot local.

$$\frac{dBi}{dt} = k_d \exp\left(\frac{-E}{RT_f}\right) - k_r Bi \quad (2)$$

onde Bi é um coeficiente de transferência de calor adimensional conhecido como número de Biot, e fisicamente é a razão entre uma resistência térmica de condução e uma resistência térmica de convecção; k_d é a constante da taxa de deposição [s^{-1}], k_r é a constante da taxa de remoção [s^{-1}] e T_{β} é a temperatura da interface depósito–fluido [K].

Segundo Fryer e Slater (1986), o modelo descrito na equação (2) consegue prever a variação do número de Biot que é definido

$$Bi = \frac{h x}{\lambda_d} \quad (3)$$

onde h é o coeficiente de transferência de calor convectivo do fluido [W/m^2K], x é a espessura do depósito [m] e λ_d é a condutividade térmica do depósito [$W/m K$]. A alteração na velocidade terá um efeito imediato no coeficiente de transferência de calor convectivo, o qual é proporcional ao número de Reynolds e, por consequência, na taxa de deposição de incrustante, que será reduzida. Com a diminuição da taxa de deposição, a formação da camada incrustada se torna mais lenta, influenciando na espessura final do depósito.

✓ MODELO DE PATERSON E FRYER (1988)

Paterson e Fryer (1988) estudaram a desnaturação da proteína denominada β - lactoglobulina, quando o leite é aquecido entre 60°C e 110°C. A partir de 110°C, a proteína precipitada adere à tubulação formando um filme branco de espessura x . Consideraram que a incrustação tem início após o período de indução sendo denominada de constante da taxa de incrustação inicial, simbolizada por r_i . Em seu trabalho, Paterson e Fryer (1988) fizeram uso de uma relação para a constante da taxa de incrustação inicial definida por Crittenden et al. (1987 a e b), conforme

$$r_i \propto \frac{\exp\left(\frac{E}{R T_w}\right)}{u} \quad (4)$$

onde r_i é a constante da taxa de incrustação inicial, T_w é a temperatura de parede [K] e u é a velocidade média do fluido [m/s].

Na análise da espessura da camada incrustada x , Paterson e Fryer (1988) relacionaram a constante da taxa de incrustação inicial r_i , em termos do número de Biot, como mostra a equação (5)

$$r_i = \frac{dBi}{dt} \quad (5)$$

A relação de r_i com o número de Biot estabelece que um aumento na velocidade da reação (através do aumento da temperatura) provoca um aumento na espessura da camada incrustada, x .

Segundo Paterson e Fryer (1988), ocorre uma transferência de massa do precursor, da região de completa turbulência para a subcamada viscosa, onde o precursor adere e forma o incruste. Parte do incrustante é removido da subcamada viscosa pelo fluido, através da tensão de cisalhamento. Paterson e Fryer (1988) em seu estudo, consideraram o perfil de temperatura da camada limite linear. Após uma série de algebrismos e baseados nas observações feitas por Crittenden et al. (1988), na equação (4) e utilizando a equação (5) chegam ao seguinte modelo

$$\frac{dBi}{dt} = r_i = \beta_5 \exp\left(-\frac{E}{R T_w}\right) \frac{1}{u} \quad (6)$$

onde β_5 é uma constante [m/s] e r_i é a taxa de incrustação a qual é proporcional à variação temporal do número de Biot.

A constante β_5 leva em consideração um fator probabilístico de adesão do precursor, que depende dos efeitos químicos e físicos. Na dificuldade de englobar os fatores físicos e químicos, Paterson e Fryer (1988) consideram que o fator probabilístico de adesão é proporcional ao inverso da velocidade média na região da subcamada viscosa. No estudo desenvolvido pelos autores não existe nenhuma estimativa de quanto seria o valor deste fator probabilístico e nem da constante β_5 .

✓ **MODELO DE BELMAR E BEINY (1993)**

O modelo sugerido por Belmar-Beiny et al. (1993) foi baseado em estudos de trocadores de calor que processam leite. Na incrustação em leite, Lalande e René (1988) sugeriram que a reação de incrustação ocorre devido à agregação das proteínas unidas à parede com as proteínas que se encontram na interface depósito–fluido. Neste caso, a incrustação seria controlada pela superfície. No modelo de Belmar-Beiny et al. (1993), a quantidade de depósito é considerada proporcional ao volume do fluido que é suficientemente quente para produzir a desnaturação e agregação da proteína. Foi considerado também que a região de completa turbulência controla o processo de deposição.

Na elaboração do modelo, os resultados foram expressos em termos do número de Biot, considerando que a temperatura da parede é constante e que há uma espessura de depósito x na superfície, com uma condutividade térmica λ_d .

Reescrevendo a equação da resistência térmica em termos do coeficiente global de transferência de calor, tem-se

$$\frac{1}{U A_r} = \frac{1}{U^0 A_r} + \frac{R_f}{A_r} = \frac{1}{U^0 A_r} + \frac{x}{\lambda_d A_r} \quad (7)$$

onde R_f é a resistência térmica de incrustação [$\text{m}^2 \text{ K/W}$], U é o coeficiente global de transferência de calor da superfície [$\text{kW/m}^2 \text{ K}$], U^0 é o coeficiente global de transferência de calor da superfície limpa [$\text{kW/m}^2 \text{ K}$] e A_r é a área superficial de troca de calor [m^2]. Rearranjando a equação (7)

$$\frac{U^0}{U} = 1 + \frac{U^0 x}{\lambda_d} = 1 + Bi \quad (8)$$

onde $Bi = R_f U^0$.

Belmar-Beiny et al. (1993) fizeram uso da relação encontrada por Paterson e Fryer (1988), descrita anteriormente e chegaram a seguinte equação

$$\frac{dBi}{dt} = \frac{k_d^*}{\text{Re}} \exp\left[-\frac{E}{R T_{fi}}\right] - k_r Bi \quad (9)$$

onde, k_d^* é a constante da taxa de deposição [s^{-1}] e k_r é a constante da taxa de remoção [s^{-1}].

O primeiro termo da equação (9), é idêntico ao modelo de Paterson e Fryer (1988). A constante k_d^* do modelo de Belmar-Beiny et al. (1993) inclui a probabilidade de adesão do precursor. No entanto, Belmar-Beiny et al. (1993) acrescentaram um termo de remoção de incrustante em seu modelo. De uma forma geral, o modelo de Belmar-Beiny et al. (1993) é idêntico ao modelo de Fryer e Slater (1986), exceto pelo termo de deposição, onde Belmar-Beiny et al. (1993) fizeram uso da razão entre a constante de deposição e o número de Reynolds. Nota-se que o termo de deposição é feito inversamente proporcional ao número de Reynolds.

MODELOS BASEADOS NA RESISTÊNCIA TÉRMICA

✓ **MODELO DE EBERT E PANCHAL (1995)**

Ebert e Panchal (1995) avaliaram os modelos de incrustação de outros autores e chegaram à conclusão que os modelos não conseguiam prever a condição para o início da incrustação, o chamado *threshold condition*. Desta forma, Ebert e Panchal (1995) desenvolveram um modelo que conseguia prever a temperatura de início da incrustação, baseados em dados de simulação de incrustação de Scarborough et al. (1979). Segundo Scarborough et al. (1979), a taxa de deposição de incrustação é reduzida com o aumento da velocidade, quando a temperatura de filme (média aritmética entre a temperatura da interface depósito–fluido, T_{fi} , e a temperatura da parede, T_w) é considerada constante.

A primeira correlação proposta por Ebert e Panchal (1995) para prever a taxa de incrustação é definida por

$$\frac{dR_f}{dt} = \alpha' \text{Re}^\beta \exp\left(-\frac{E}{R T_{film}}\right) - \gamma \tau_w \quad (10)$$

onde dR_f/dt é a taxa líquida de resistência devido à incrustação [$\text{m}^2 \text{K/W h}$], T_{film} é a temperatura de filme [K], α' é uma constante do termo de deposição [$\text{m}^2 \text{K/W h}$], β é uma constante adimensional e γ é uma constante do termo de remoção [$\text{m}^2 \text{K/kW h Pa}$].

Na equação (10), observa-se que a incrustação é controlada por dois termos. O primeiro termo envolve a reação química que promove a incrustação e o segundo termo está relacionado à tensão de cisalhamento na superfície que atua para remover a incrustação. A incrustação ocorre se o termo de reação química for maior do que o termo de tensão de cisalhamento. O equilíbrio dos dois termos ocorrerá quando a taxa líquida for zero, ou seja, a incrustação nula, ou quando um valor assintótico é alcançado.

O modelo apresentado por Ebert e Panchal (1995) não chegou a ser testado com dados experimentais, pois logo em seguida, foi aperfeiçoado pelos mesmos autores.

✓ **MODELO DE EBERT E PANCHAL ET AL. (1997)**

O modelo de Ebert e Panchal (1997) para previsão do processo de incrustação por coque é definido por

$$\frac{dR_f}{dt} = \alpha'' \text{Re}^\beta \text{Pr}^{-0,33} \exp\left(-\frac{E}{R T_{film}}\right) - \gamma \tau_w \quad (11)$$

onde, Pr é o número de Prandtl [adimensional] e α'' é uma constante de deposição [$\text{m}^2 \text{K/W h}$].

Observa-se na equação (11) que Ebert e Panchal (1997) acrescentaram o número de Prandtl (razão entre as difusividades térmicas e hidrodinâmica do fluido) no termo de deposição de incrustante. Com exceção do termo exponencial, o termo de deposição do modelo de Ebert e Panchal (1997), assemelha-se ao número de Nusselt para escoamentos internos (tubo). O número de Nusselt considera um gradiente de temperatura adimensional na superfície de troca térmica. Assumiram também que a reação química de incrustação ocorre na superfície da parede do tubo, onde através da velocidade ocorre uma transferência de incrustante da camada limite para a região de completa turbulência.

Em seu estudo, Ebert e Panchal (1997) sugeriram que a localização do ponto inicial da incrustação em um tubo depende de dois fatores: da temperatura de filme e da tensão de cisalhamento na superfície.

✓ **MODELO DE POLLEY ET AL. (2002)**

Polley et al. (2002) observaram que o modelo de Ebert e Panchal (1997) possuía as seguintes restrições:

- O termo de deposição da equação (11) foi derivado com base na reação química que ocorre somente em um filme próximo a parede, portanto, baseado na tensão de cisalhamento;
- a taxa de reação era função da temperatura de filme.

Desta forma, Polley et al. (2002) fizeram as seguintes modificações no modelo de Ebert e Panchal (1997), como mostra a equação (12):

$$\frac{dR_f}{dt} = \alpha''' \text{Re}^{-0,8} \text{Pr}^{-0,33} \exp\left(\frac{-E}{R T_w}\right) - \gamma' \text{Re}^{0,8} \quad (12)$$

onde, γ' é uma constante do termo de remoção [$\text{m}^2 \text{K/W h}$] e α''' é uma constante do termo de deposição [$\text{m}^2 \text{K/W h Pa}$].

Observa-se na equação (12) que o termo de deposição de incruste é agora função da temperatura de parede e não mais da média aritmética entre a temperatura da interface depósito–fluido e da temperatura de parede. O termo de deposição passou a ser dependente do número de Reynolds à potência -0.8 .

3. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção são apresentadas as simulações realizadas com os modelos matemáticos utilizando as propriedades do GOR e dados geométricos do distribuidor. As simulações procuram investigar qual a temperatura de início da incrustação no distribuidor, o comportamento das constantes de deposição e remoção, da energia de ativação, da velocidade média do escoamento, e do período de tempo à partir do qual certo trecho do distribuidor de GOR terá um aumento expressivo da camada incrustada. Também é realizada a comparação entre os modelos que prevêm a

incrustação em termos do número de Biot e da resistência térmica devido à incrustação. Como investigação, através de um rearranjo nos modelos, fez-se algumas simulações para verificar o crescimento da camada incrustada. ao longo do tempo.

3.1 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS UTILIZADOS NOS MODELOS

As simulações realizadas levaram em consideração as variáveis que têm maior influência no processo de formação de coque, dentre elas, a velocidade do fluido, a temperatura da região de completa turbulência, a temperatura de parede e a energia de ativação. Também são apresentados os valores das propriedades consideradas e as hipóteses feitas, uma vez que alguns modelos não apresentam os valores das constantes empregadas para a simulação, como é o caso do valor da constante β_5 no modelo de Paterson e Fryer (1986) e das constantes de deposição e remoção dos demais modelos. Os valores das constantes e dos parâmetros utilizados na análise dos modelos, estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Constantes de propriedades utilizadas nas simulações do distribuidor de GOR

Propriedade	Valor	Constantes	Valor
D [m]	0,254	k_d [s^{-1}]	16
\bar{u} [m/s]	0,763	k_r [s^{-1}]	$1,38 \cdot 10^{-4}$
T_f [K]	665	β_5 [m/s^2]	$2,88 \cdot 10^{-4}$
T_w [K]	670	β	-0,66
T_{fi} [K]	667	k_d^* [s^{-1}]	$2,10 \cdot 10^6$
ρ [kg/m^3]	790	α' [$m^2/W h$]	$1,88 \cdot 10^1$
μ [Pa.s]	$1,14 \cdot 10^{-3}$	α'' [$m^2/W h$]	$7,04 \cdot 10^1$
E [kJ/mol]	48	α''' [$m^2/W h$]	$4,84 \cdot 10^4$
λ_d [W/mK]	0,9	γ [$m^2K/W h$]	$1,45 \cdot 10^{-7}$
		γ' [$m^2K/W h$]	$1,45 \cdot 10^{-8}$

A Tabela 1 mostra as propriedades e constantes do fluido de trabalho GOR e os dados geométricos do distribuidor. Utilizou-se a energia de ativação determinada experimentalmente por Asomaning et al. (2000) para um gasóleo. Vale salientar, que cada petróleo possui uma cinética química específica e para se ter resultados confiáveis na simulação dos modelos, faz-se necessária a determinação da energia de ativação para a respectiva substância, no caso, o gasóleo. Os valores das constantes $k_d, k_r, k_d^*, \beta_5, \alpha', \alpha'', \alpha''', \gamma, \gamma'$ foram estimados. A estimativa dos valores foi feita através do conhecimento da espessura final da camada incrustada.

3.2 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

✓ DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE INÍCIO DA INCRUSTAÇÃO

Considerando a taxa de variação de Biot igual a zero, utilizou-se o modelo de Belmar-Beiny et al. (1993) para avaliar a temperatura de início de incrustação, que é o emprego principal do modelo. A temperatura de início da incrustação foi analisada para diferentes condições de velocidade. As velocidades mostradas na Figura 2 são as encontradas no ramal principal do distribuidor de GOR. No cálculo da T_{fi} , considerou-se, para as diferentes velocidades as mesmas constantes de deposição e remoção. Observa-se que, à medida que a velocidade do fluido aumenta ao longo do tempo, a incrustação inicia-se em temperaturas mais elevadas, ou seja, a velocidade retarda o aparecimento do coque. Por exemplo, para condições de velocidades baixas, cerca de $u = 0,11 m/s$, a incrustação tem início na temperatura de aproximadamente $270^\circ C$. Este ponto é interessante, pois segundo Schabron et al. (2001), a reação de pirólise ou decomposição térmica tem início em temperaturas acima de $340^\circ C$.

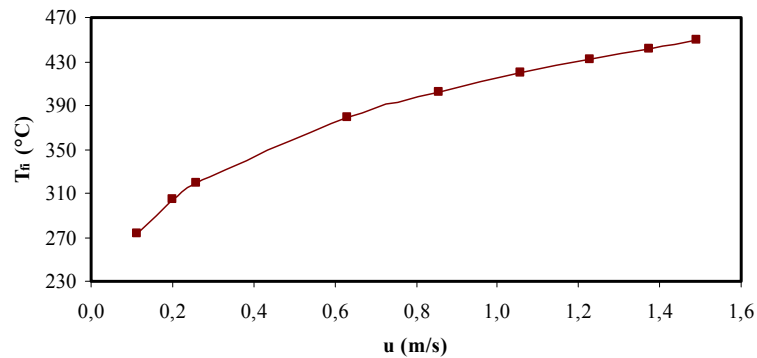


Figura 2 Temperatura de início da incrustação versus a velocidade

Uma possível explicação para a incrustação ter início na temperatura de aproximadamente 270°C é encontrada no estudo realizado por Schabron et al. (2001). O problema da incrustação devido à deposição ocorre quando óleos pesados são aquecidos, misturados ou pirolizados em processos de destilação a vácuo. A deposição por aquecimento induzido, pode resultar na formação de flocos de asfaltenos quando o óleo for aquecido em temperaturas na qual a polaridade do material intermediário não mais proteja o núcleo do asfalto polar. Em outras palavras, o asfalto é um composto polar que está envolvido pelas resinas (material intermediário), que possuem uma parte polar, ligada ao asfalto e outra apolar suspensa no óleo. A função da resina é fazer a ligação entre o asfalto (polar) e o óleo (apolar). Quando se tem um aumento de temperatura, pressão, ou mudança de carga de petróleo a estabilidade dos asfaltenos pode ser afetada e então se inicia o processo de deposição, onde os asfaltenos se depositam na parede do tubo, formando um depósito. A deposição dos asfaltenos pode acontecer em temperaturas abaixo de 340°C . Em termos especulativos, se o ramal principal do distribuidor de GOR, tivesse a velocidade média em todos os trechos de $\bar{u} = 0,85\text{ m/s}$, a incrustação por coque teria início em uma temperatura em torno de $T_{fi} = 402^{\circ}\text{C}$. Logo, o modelo de Belmar-Beiny et al. (1993) sugere que existe uma velocidade mínima do escoamento do fluido, onde é possível ter o início da formação de coque em temperaturas mais elevadas.

✓ **COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS BASEADOS EM BIOT E NA RESISTÊNCIA TÉRMICA.**

Na seção 2.2, os modelos foram separados em dois grupos: os modelos que prevêm a incrustação em termos do número de Biot e os que prevêm a incrustação em termos da resistência térmica. No entanto, como mostrado na equação (8), ambos os modelos são idênticos.

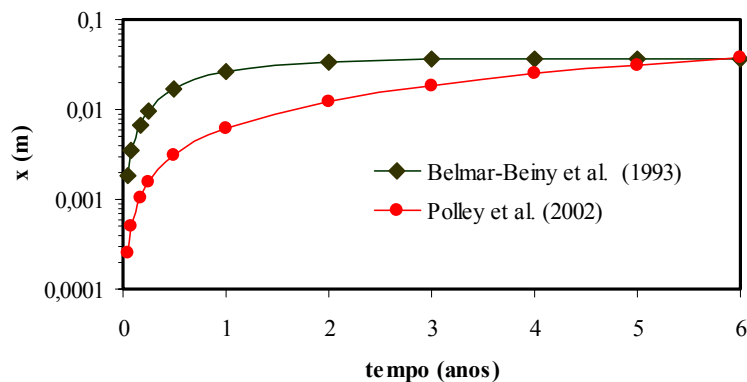


Figura 3 Comparação dos modelos baseados no número de Biot e na resistência térmica

A Figura 3 mostra a comparação entre os modelos de Belmar-Beiny et al. (1993) e Polley et al. (2002). O modelo de Polley et al. (2002) prevê agora a temperatura de início da incrustação em termos do número de Biot. Observa-se que o modelo de Belmar-Beiny et al. (1993) apresenta um crescimento acentuado nos primeiros dois anos. Durante o período analisado, a curva do modelo tende para um valor assintótico, pois o número de Biot é praticamente constante após 2 anos. O do modelo de Polley et al. (2002) apresenta comportamento sempre crescente da camada incrustada.

✓ **ESTIMATIVA DO AUMENTO DA ESPESSURA DA CAMADA INCRUSTADA AO LONGO DE TODOS OS TRECHOS DO RAMAL PRINCIPAL**

Os autores apresentam seus modelos para prever a temperatura de início da incrustação e para avaliar o número de Biot ou a resistência térmica em relação ao tempo. Nenhum dos artigos estudados discute a possibilidade de utilizar os modelos matemáticos para tentar prever o crescimento da camada incrustada, x , ao longo do tempo. Em caráter especulativo, são apresentadas algumas simulações de como seria o comportamento da espessura da camada incrustada em função do tempo. A Figura 4 mostra uma estimativa do crescimento da camada incrustada ao longo de todos os trechos do ramal principal do distribuidor de GOR no período de vários anos de operação da TDV. Note que até o trecho L3 do ramal principal do distribuidor, o crescimento da camada incrustada permanece praticamente constante e aproximadamente igual a $0,003\text{ m}$. A partir de L3, inicia-se um crescimento acentuado da camada incrustada, até o final do ramal principal. O modelo utilizado para esta simulação foi o de Belmar-Beiny et al. (1993).

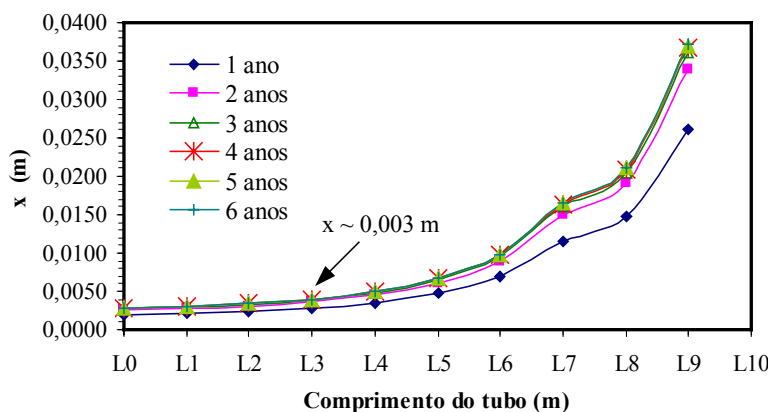


Figura 4 Comportamento da camada incrustada ao longo dos trechos do ramal principal.

A velocidade no ramal principal do distribuidor de GOR até o trecho L3, é maior do que 1 m/s , variando de $1,49$ a $1,06\text{ m/s}$. A partir do trecho L3, a velocidade sofre uma redução para $0,853\text{ m/s}$, quando inicia-se o aumento progressivo da camada incrustada no ramal principal do distribuidor de GOR, chegando ao final do trecho L9, com uma espessura de depósito de $0,0370\text{ m}$, mostrado na Figura 4. Esta simulação mostra que se a velocidade média no ramal principal do distribuidor de GOR fosse mantida maior ou igual a $1,0\text{ m/s}$, a camada incrustada permaneceria em patamares aceitáveis. Para isto, seria necessário uma mudança na geometria do ramal principal.

✓ **AValiação DO CRESCIMENTO DA CAMADA INCRUSTADA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE**

A Figura 5 mostra a mesma simulação realizada na Figura 4, no entanto avaliando o crescimento da camada incrustada em função do aumento da velocidade do fluido. A avaliação é realizada em cada trecho do ramal principal do distribuidor de GOR. Nesta análise considerou-se que o coeficiente de transferência de calor convectivo varia com a velocidade. As constantes de deposição e remoção foram mantidas as mesmas para as diferentes velocidades. Observa-se que, à medida que se tem um aumento da velocidade do fluido, aumenta-se à taxa de remoção de incrustante e diminui-se a taxa de deposição. Nota-se que para velocidades acima de $1,0\text{ m/s}$, a espessura da camada incrustada é muito pequena, mas toma proporções significativas muito rapidamente à medida que a velocidade é reduzida.

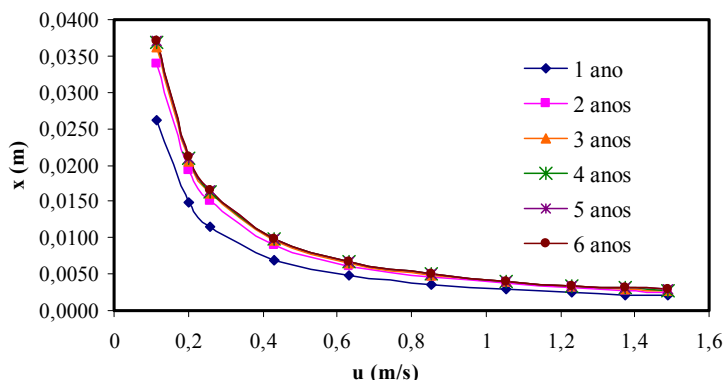


Figura 5 Comportamento da camada incrustada com o aumento da velocidade do fluido

✓ PROPOSTA DE NOVA GEOMETRIA PARA O DISTRIBUIDOR DE GOR.

Baseado nos resultados das simulações realizadas nos modelos, propõe-se uma nova geometria para evitar a formação de incrustação principalmente no ramal principal do distribuidor de GOR. A Figura 6 mostra a geometria atual, onde se tem o ramal principal com um diâmetro constante e a nova geometria, onde o diâmetro diminui ao longo do distribuidor. A diminuição no diâmetro é necessária para manter a velocidade média do fluido em torno de 1,0 m/s .

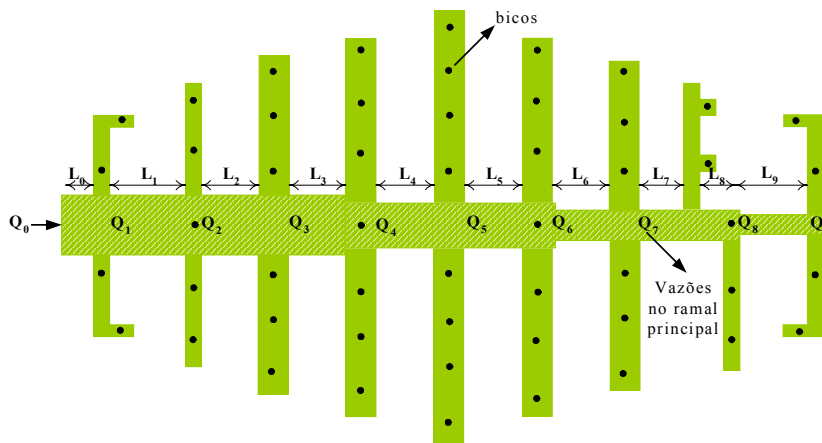


Figura 6 Geometria sugerida para o ramal principal do distribuidor de GOR

Na Figura 6, o diâmetro do ramal principal é reduzido gradativamente até o final do trecho L₉. Esta diminuição do diâmetro do ramal deve ser de tal forma que a velocidade média em todos os trechos se mantenha uniforme e maior que 1,0 m/s . Uma relação entre a velocidade média do escoamento e o diâmetro do tubo é dada por

$$D = 2 \sqrt{\frac{Q_n}{u \pi}} \tag{13}$$

onde Q_n é a vazão volumétrica em cada trecho do ramal principal, [m³/s].

Na equação (13), mantém-se o valor da velocidade média constante como sendo 1,0 m/s e calcula-se o diâmetro necessário para cada trecho utilizando o valor da vazão em cada trecho do ramal principal do distribuidor de GOR. Relembrando, estes resultados são obtidos com uma série de restrições dos modelos, as quais foram mencionadas em seções anteriores. Quando for possível ter-se o valor da energia de ativação e uma estimativa confiável das constantes, este resultado de mudança de geometria poderá ser melhor investigado. Para fazer uma mudança na geometria do distribuidor, através da redução da seção transversal do tubo, é necessário atentar para o aumento expressivo da perda de carga.

4. CONCLUSÃO

Um dos maiores problemas enfrentados na indústria petrolífera é o processo de incrustação que ocorre em vários equipamentos de troca térmica, intensificado devido à necessidade de processar petróleos brutos cada vez mais pesados. Um destes equipamentos é a destilação a vácuo, principalmente a região de fundo da torre, que possui elevada temperatura e compostos de alto peso molecular, os quais tendem a produzir uma maior quantidade de resíduos.

Através do estudo dos modelos matemáticos que prevêm o processo de incrustação por coque em tubos, percebeu-se que as constantes de deposição e remoção possuem grande influência no valor e comportamento das curvas. A energia de ativação também é um fator que deve ser determinado de forma precisa para cada tipo de petróleo estudado. Verificou-se que a velocidade realmente influencia no processo de incrustação diminuindo a taxa de deposição do precursor. À medida que se aumenta a velocidade de escoamento do fluido, tem-se um aumento na temperatura de início de incrustação. A velocidade também atua para remover parte da incrustação na superfície, pois nem todo o incrustante ficará aderido. Uma simplificação feita pelos autores nos modelos, é a não previsão do período de indução, pois o coque não surge imediatamente após o precursor ser aderido na superfície. Há um período de indução que pode ser de segundos, minutos ou até mesmo meses. Segundo o que é apresentado na literatura, há muito o que ser investigado sobre o que acontece neste período.

Através dos modelos matemáticos e da previsão da espessura da camada incrustada, sugeriu-se uma nova geometria para o ramal principal de forma que fosse possível reduzir o processo de deposição de precursor a níveis aceitáveis para as características de funcionamento ininterrupto do processo. Na nova configuração sugerida a velocidade média do fluido no ramal principal deveria ser mantida acima de 1,0 m/s. Para velocidades abaixo de 1,0 m/s como mostrado nas simulações, o crescimento da camada incrustada torna-se acentuada.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT (PRH10-CEFET-PR) e ao convênio com a Petrobrás/UN-Repar (PR) pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

Asomaning, S.; Panchal, C.B.; Liao, C.F., 2000, “Correlating field and laboratory data for crude oil fouling”. In: Heat Transfer Engineering Progress, v. 21, p. 17-23.

Belmar-Beiny, M.T.; Gotham; S.M, Paterson; Fryer, P.J., 1993, “The effect of Reynolds number and fluid temperature in whey protein fouling .” In: Journal of Food Engineering, v.19, p.119-139.

Bombardelli, C., Fiorentin, L.D., Negrão, C.O.R., Almabrouk, M.A., Franco, A.T., 2004, “Processo de incrustação por coque na indústria de petróleo: uma revisão”, 10th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences, Vol.1, Rio de Janeiro, Brasil, p. 1-12.

Crittenden, B.D.; Hout, S. A.; Alderman, N.J.,1987a. “Model experiments of chemical reaction fouling.” In: Chemical Engineering Resources Development, v. 65, p. 165.

Crittenden, B.D.; Kolazkowski, S. T., Hout, S. A.,1987b. “Modelling hydrocarbon fouling.” In: Chemical Engineering Resources Development, v. 65, p. 171.

Crittenden, B.D., 1988, “Chemical Reaction Fouling of Heat Exchangers.” In Fouling Science and Technology, p. 315-332,

ESDU, Heat exchanger fouling in the preheat train of a crude oil distillation unit, ESDU Data Item No. 00016m ESDU International plc, London, 2000.

Ebert, W.A.; Panchal, C.B., 1997, “Analysis of Exxon Crude-Oil-Slip stream coking data” In: Engineering Conference on Fouling Mitigation of Industrial Heat Exchange, 18-23 de junho, p. 451-460.

Fryer, P.J.; Slater, N.K.H., 1986, “A direct simulation procedure for chemical reaction fouling in heat exchangers.” The Chemical Engineering Journal, v. 31, p. 97-107.

Kern, D.Q.; Seaton, R.E., 1959a, “A theoretical analysis of thermal surface fouling.” Chemical Engineering Progress., V. 4, p. 258-262.

Kern, D.Q.; Seaton, R.E., 1959b, “Surface fouling: how to calculate limits.” British Chemical Engineering., V. 55, nº 6, p. 71-73.

Lalande, M; Rene, F., 1988, “Fouling by milk and dairy product and cleaning of heat exchangers”. In Fouling Science and Technology, p. 557-574.

Paterson, W.R.; Fryer, P.J.,1988, “A reaction engineering approach to the analysis of fouling.” Chemical Engineering Science, v. 43, p. 1714-1717.

Polley, G.T.; Wilson, D.I.; Yeap, B.L.; Pugh, S.J., 2002, “Evaluation of laboratory crude oil threshold fouling data for application to refinery pre-heat trains.” Applied Thermal Engineering, v. 22, p. 777-788,.

Scarborough C.E.; Cherrington D.C.; Diener R., Golan, L.P.,1979, “Coking of crude-oil at high heat-flux levels.” Chemical Engineering Progress, v. 75, nº 7, p. 41-46.

Schabron, J.F.; Pauli, A.T.; Rovani, J.F.; Miknis, F.P., 2001, "Predicting coke formation tendencies." *Fuel*, v. 80, p. 1435-1446.

Schabron, J.F.; Pauli, A.T.; Rovani, J.F., 2001, "Non-pyrolytic heat induced deposition from heavy oils." *Fuel*, v. 80, p. 919-928.

Taborek, J.; Aoki, T.; Ritter, R.B.; Palen, J.W.; Knudsen, J.G., 1972, "Chemical Engineering Progress." v. 7, p. 68-69.

Wiehe, I.A., 1992, "Process engineering and design: A solvent-resid phase diagram for tracking residue conversion." *Industrial Engineering Chemical Resources*, v. 31, p. 530-536.

STUDY OF MATHEMATICAL MODELS TO PREDICT COKE FOULING IN – APPLICATION TO RESIDUAL GASOIL DISTRIBUTOR OF A VACUUM DISTILLATION UNIT

Leila Denise Fiorentin (*)
leiladeniseff@hotmail.com

Clóvis Bombardelli (*)
Cb_kxt@hotmail.com

Admilson Teixeira Franco(*)
admilson@cefetpr.br

Cezar Otaviano Ribeiro Negrão(*)
negrão@cefetpr.br

(*) Federal Center of Technological Education of Paraná – CEFET-PR
Pos-graduate Program in Mechanical and Materials Engineering – PPGEM
Av. 7 de Setembro, 3165 – CEP 80230-901 – Curitiba/Pr

ABSTRACT

One of the challenges of the oil industry is to control the occurrence of fouling on equipment surfaces. The discovery of new fields of heavier oil makes the study of the coke fouling an important issue. In vacuum distillation units, this problem is critical mainly in the residual gasoil distributors, where the fouling impairs the fluid to flow. Consequently, the beds are not wetted and coking process is intensified. In this work, a study of mathematical models to predict coke fouling in pipes is presented. In general, the models are composed of two terms: a deposition term that is function of the Arrhenius' equation and a removal term. After an operation time, a certain level of fouling is verified inside the distributor, above the limits for appropriate performance of the process. Besides, the possibility to control and to identify the variables that influence the coke formation may allow an increase of unit bottom temperature, resulting in higher amount of noble products. The application of mathematical models helped to define a new geometry for the distributor, which may minimize fouling. The proposed geometry was based on a minimum flow velocity that prevents conditions fouling.

Keywords: fouling, coke, residual gasoil distributor.