



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DO PARANÁ  
UNIDADE DE CURITIBA  
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
E DE MATERIAIS - PPGEM**

**CLOVIS BOMBARDELLI**

**PROPOSTA DE MODELO MATEMÁTICO  
PARA O PROCESSO DE INCRUSTAÇÃO  
POR COQUE  
EM EQUIPAMENTOS DE DESTILAÇÃO  
DE PETRÓLEO**

**CURITIBA  
MARÇO 2005**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**CLOVIS BOMBARDELLI**

**PROPOSTA DE MODELO MATEMÁTICO  
PARA O PROCESSO DE INCRUSTAÇÃO  
POR COQUE  
EM EQUIPAMENTOS DE DESTILAÇÃO  
DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração: Engenharia Térmica, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, da Unidade de Curitiba, do CEFET-PR.

**Orientador:** Prof. Admilson Teixeira Franco, Dr.

**Co-orientador:** Prof. Mabrouk Mansour Abugderah, Dr.

**CURITIBA  
MARÇO – 2005**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do CEFET-PR – Unidade Curitiba

B695p Bombardelli, Clovis

Proposta de modelo matemático para o processo de incrustação por coque em Equipamentos de destilação de petróleo / Clovis Bombardelli – Curitiba : CEFET-PR, 2005.

Xviii, 141 f. : il. ; 30 cm

Orientador : Prof. Dr. Admilson Teixeira Franco

Dissertação (Mestrado) – CEFET-PR. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Curitiba, 2005.

1. Petróleo. 2. Gasóleo. 3. Incrustação por coque – modelo matemático – destilação. 4. Tecnologia do petróleo. I. Franco, Admilson Teixeira. II. CEFET-PR. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. III. Título.

CDD: 665.6

**TERMO DE APROVAÇÃO**  
CLOVIS BOMBARDELLI

**PROPOSTA DE MODELO MATEMÁTICO  
PARA O PROCESSO DE INCRUSTAÇÃO  
POR COQUE  
EM EQUIPAMENTOS DE DESTILAÇÃO  
DE PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração: Engenharia Térmica, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, da Unidade de Curitiba, do CEFET-PR, pela seguinte banca examinadora:

**Orientador:** Prof. Admilson Teixeira Franco, Dr.

Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, CEFET/PR.

Prof. Marcelo Risso Errera, PhD.

Departamento de Engenharia Ambiental, UFPR.

Prof. Cezar O. R. Negrão, PhD.

Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, CEFET/PR.

Prof. Rigoberto E. M. Morales, Dr.

Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, CEFET/PR.

Curitiba, 22 de março de 2005.

*Dedico este trabalho a minha esposa Gledi  
e aos meus filhos Fernando e Felipe.*

## AGRADECIMENTOS

A DEUS. A Deus por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho e estar finalizando agora;

Aos meus pais e a minha família. Aos meus pais pela formação que me deram, e a minha família, pelo apoio e incentivo diário amenizando as dificuldades inerentes e próprias do estudo;

Ao Prof. Dr. Admilson Teixeira Franco, pela dedicação, respeito e incentivo e pela disponibilidade de atender aos questionamentos e discussões em relação ao trabalho. Ao Co-orientador Prof. Dr. Almabrouk Mansor Abogderah, por me convencer a realizar esta jornada;

À colega de trabalho Leila Denise Fiorentin, pela sua colaboração na pesquisa bibliográfica e nos trabalhos experimentais, permitindo a obtenção de resultados conclusivos, e aos demais colegas do LACIT - Laboratório de Ciências Térmicas, pelo companheirismo durante todo o período deste trabalho;

Ao CEFET e mais especificamente aos professores do PPGEM, que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho;

Um agradecimento especial à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Livia Mari Assis, pelo apoio e concessão de uso do laboratório de pesquisas DAQBI / CEFET-PR;

À PETROBRAS, em especial ao Eng<sup>o</sup> Aristides Saito e Eng<sup>o</sup> Helio Gil Moraes, que sempre que possível, nos auxiliaram no estudo do problema;

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, à Agência Nacional do Petróleo, ANP/MCT, e à Financiadora de Estudos e Projetos, FINEP, através do Programa de Recursos Humanos para o setor de Petróleo e Gás (PRH).

## RESUMO

Um dos desafios atuais na indústria do petróleo é controlar a deposição de materiais incrustantes nas superfícies dos equipamentos, reduzindo o tempo de parada para limpeza e manutenção ou mesmo evitando paradas desnecessárias do equipamento, resultando em maior competitividade e economia. Embora os maiores problemas encontrem-se nas baterias de pré-aquecimento do petróleo cru e nos fornos de aquecimento do resíduo atmosférico, outro local crítico é a bandeja de gasóleo residual na destilação a vácuo. A incrustação na bandeja de gasóleo residual provoca entupimentos generalizados no sistema de aspensão e elementos de recheio, reduzindo a eficiência global do equipamento. O estudo proposto pretende apresentar uma revisão sobre a físico-química do processo de formação de coque e suas relações com a incrustação e promover uma discussão sobre os modelos matemáticos característicos existentes atualmente, considerando a possível aplicação na previsão de incrustação em equipamentos de destilação. Como resultado do estudo, se propõe um modelo matemático alternativo, mais específico para os equipamentos de destilação a vácuo, que considera principalmente, a composição do óleo, a cinética química e a hidrodinâmica existente no interior do equipamento. Simulações usando o modelo proposto mostram resultados condizentes com padrões de incrustação observados na indústria, tornando-o promissor em estimar o grau de incrustação, com ênfase na determinação do patamar de temperatura de início da incrustação, necessitando apenas ter suas constantes devidamente ajustadas para a referida situação.

**Palavras chaves:** petróleo, gasóleo, incrustação por coque, modelo matemático, destilação.



## ABSTRACT

One of the current challenges on the oil industry is to control the deposition of fouling materials in equipments, reducing the time spend in mitigation and maintenance or avoiding unnecessary shutdown, resulting in better process competitiveness and economy. Although the major problems are found in crude preheat furnaces or exchangers trains, another important fouling site is located at the residual gasoil tray of the vacuum distillation unit, where this problem is becoming critical, mainly in the residual gasoil distributors. The fouling blocks the spray nozzles. When the bed below the nozzles is not wetted, the coking process is intensified, reducing the global equipment efficiency. The purpose of this study is to review the physical and chemical aspects related to the coke formation process and its relations with fouling, beyond promote new discussions about some fouling mathematical models and its applications in distillation units. As a result of this study is suggested a specific and alternative model for the distillation process, taking into account the oil composition, the chemical kinetics and the fluid flow effect on the fouling layer. Mathematical simulations using the proposed model showed good results compared to the ones observed in the oil refineries, indicating the model as a promising tool for fouling prediction in distillation process and the threshold fouling condition, depending on the adjustment from its constants for each specific situation.

**Keywords:** petroleum, gasoil, coke fouling, mathematical model, distillation.

## NOMENCLATURA

$A, A_i$	Área [ $m^2$ ];
$a, b, c$	Constantes;
$Bi$	Número de Biot [ <i>adimensional</i> ];
$C, C_{min}$	Concentração simples [ $g/ml$ ];
$C_i$	Concentração do agente incrustante [ $kg_i/kg_f$ ];
$C_A, C_p, C_b, C_w$	Concentração do precursor [ $kg_i/kg_f$ ];
$C_1, C_2, \dots, C_j$	Concentração dos componentes do precursor [ $kg_i/kg_f$ ];
$CI$	Índice de coqueificação [ <i>adimensional</i> ];
$D$	Diâmetro da tubulação [ $m$ ];
$d$	Diâmetro médio de partícula [ $m$ ];
$E$	Energia de ativação da reação [ $kJ/mol$ ];
$e$	Espessura da subcamada viscosa ou camada limite térmica [ $m$ ];
$F_a, F_{rep}$	Força [ $N$ ];
$F_g$	Fator geométrico [ $m^3/m^2$ ];
$FR$	Índice de floculação [ <i>adimensional</i> ];
$f$	Fator de atrito [ <i>adimensional</i> ];
$H$	Entalpia [ $J$ ];
$H/C$	Relação carbono-hidrogênio [ <i>adimensional</i> ];
$h$	Coeficiente de troca térmica [ $W/(m^2.K)$ ];
$L$	Comprimento [ $m$ ];
$K$	Constante;

$k_{dif}$	Constante de difusão [ $s^{-1}$ ];
$k'_{dif}$ , $k'_{dif1}$ , $k'_{dif2}$	Constantes de difusão [ $kg_f/(m^2.s)$ ];
$k_0$ , $k_{lim}$ , $k_w$	Constantes de cinética química de referência [ <i>variável, depende da ordem do processo</i> ];
$k_i$	Constante de incrustação [ <i>variável</i> ,];
$k_{dep}$	Constante de deposição [ $m^{-2}$ ];
$k_{rem}$	Constante de remoção [ $m^{-2}$ ];
$k'_{dep}$	Constante de deposição [ $s^{-1}$ ];
$k'_{rem}$	Constante de remoção [ $s^{-1}$ ];
$k_r$ , $k'_r$ , $k''_r$	Constantes da cinética de reação química [ <i>variável</i> ];
$m_a$	Massa de amostra, [g];
$\hat{m}_i$	Massa depositada por unidade de superfície [ $kg/m^2$ ];
$m_i$ , $m_f$	Massa [kg];
$\dot{m}_f$ , $\dot{m}_v$	Vazão mássica [ $kg/s$ ];
$G_f$	Vazão mássica superficial [ $kg/(m^2.s)$ ];
Nu	Número de Nusselt [ <i>adimensional</i> ];
$n$	Ordem de reação ou valor numérico de expoente [ <i>adimensional</i> ];
$P$	Probabilidade de adesão [ <i>adimensional</i> ];
Pr	Número de Prandtl [ <i>adimensional</i> ];
$p_A$	Índice de peptização da fração asfalteno [ <i>adimensional</i> ];
$p_M$	Índice do poder solvente da fração malteno [ <i>adimensional</i> ];
$Q$	Vazão de fluido [ $m^3/s$ ];

$q$	Calor [ $J$ ];
$\dot{q}$	Taxa de transferência de calor [ $W$ ];
$q''$	Fluxo de calor [ $W/m^2$ ];
$R$	Constante universal dos gases perfeitos [ $8,314 J/(mol.K)$ ];
$R_t, R_i, R_c, R_D$	Resistência térmica [ $K.m^2/W$ ];
$R_B$	Medida da resistência da incrustação sobre o fluido [ $N$ ];
$Re$	Número de Reynolds [ <i>adimensional</i> ];
$r_c, r_D$	Raio interno de tubulação [ $m$ ];
$r_1, r_2$	Velocidade de conversão química [ $kg_i/(kg_f.s)$ ];
$s$	Fração de área unitária [ <i>adimensional</i> ]
$T$	Temperatura absoluta do meio [ $K$ ];
$T_b$	Temperatura da região de escoamento completamente desenvolvido [ $^{\circ}C$ ];
$T_{bf}$	Temperatura da região de amortecimento [ $^{\circ}C$ ];
$T_{fi}$	Temperatura média do fluido na película ou filme da subcamada viscosa [ $^{\circ}C$ ];
$T_i$	Temperatura da interface entre o fluido e a parede [ $^{\circ}C$ ];
$T_w$	Temperatura da parede [ $^{\circ}C$ ];
$t, t_a, t_r, t_{ind}$	Tempo [ $s$ ];
$V$	Volume [ $m^3$ ];
$V_{sol}, V_{tit}$	Volume de reagente analítico [ $ml$ ];
$\dot{W}$	Potência [ $W$ ];
$U_C, U_D$	Coefficiente global de troca térmica, [ $W/(m^2.K)$ ],
$u_f$	Velocidade do fluido [ $m/s$ ];

$x_i$	Espessura da incrustação [ $m$ ];
$Z$	Comprimento ou nível [ $m$ ];

### **Letras gregas**

$\alpha, \beta, \gamma$	Constantes;
$\rho_f$	Massa específica do fluido [ $kg/m^3$ ];
$\rho_i$	Massa específica da incrustação [ $kg/m^3$ ];
$\lambda_i$	Condutividade térmica da incrustação [ $W/(m.K)$ ];
$\theta_{dep}$	Taxa superficial de deposição [ $kg_i/(m^2.s^1)$ ];
$\theta_{rem}$	Taxa superficial de remoção [ $kg_i/(m^2.s)$ ];
$\theta_d$	Taxa superficial de transferência de massa [ $kg_i/(m^2.s)$ ];
$\theta_r$	Taxa superficial de conversão química [ $kg_i/(m^2.s)$ ];
$\theta_{evap}$	Taxa superficial de evaporação [ $kg_i/(m^2.s)$ ];
$\varphi, \phi$	Funções diversas;
$\xi_f$	Entalpia específica [ $J/kg$ ];
$\tau_w$	Tensão de cisalhamento [ $N/m^2$ ];
$\zeta$	Fator de solubilidade [ $m^{-3}$ ];
$\mu$	Viscosidade dinâmica do fluido [ $kg/(m.s)$ ];
$\delta$	Parâmetro de solubilidade [ $kg_i/kg_f$ ];
$\eta$	Eficiência de remoção [ <i>adimensional</i> ];
$g$	Velocidade de atrito [ $m/s$ ];
$\nu$	Viscosidade cinemática [ $m^2/s$ ];
$\sigma$	Rugosidade da parede [ $m$ ];

**Subscritos:**

0	Condição inicial ou de referência;
1, 2, 3... <i>j</i>	Seqüência da uma mesma variável;
<i>A</i>	Fração asfalteno ou um reagente genérico;
<i>a</i>	Relativo à adesão;
<i>B</i>	Efeito <i>bursting</i> ;
<i>b</i>	Região de escoamento desenvolvido;
<i>C</i>	Condição limpa (superfície sem incrustação);
<i>D</i>	Condição suja (superfície com incrustação);
<i>dep</i>	Deposição;
<i>dif</i>	Difusão do meio fluido para a parede;
<i>ent</i>	Entrada;
<i>evap</i>	Evaporação;
<i>ex</i>	Valor que excede um valor de referência;
<i>ext</i>	Relativo à parte externa;
<i>f</i>	Relativo ao fluido;
<i>GOR</i>	Gasóleo residual;
<i>H</i>	Fração malteno;
<i>HITS</i>	Fração n-heptano insolúvel, tolueno solúvel;
<i>i</i>	Incrustação;
<i>ind</i>	Indução;
<i>int</i>	Parte interna;
<i>lat</i>	Superfície das paredes internas de uma tubulação;
<i>M</i>	Fração malteno;
<i>max</i>	Valor máximo;
<i>min</i>	Valor mínimo;

<i>op</i>	Relativo a um ponto operacional;
<i>p</i>	Precursor da incrustação;
<i>r</i>	Reação química;
<i>rem</i>	Remoção;
<i>rep</i>	Repulsão;
<i>s</i>	Relativo ao soluto, sólidos ou sedimentação;
<i>sai</i>	Saída;
<i>sol</i>	Solvente;
<i>T</i>	Total;
<i>TI</i>	Fração tolueno insolúvel;
<i>TS</i>	Fração tolueno solúvel;
<i>tit</i>	Substância titulante;
<i>w</i>	Relativo à parede;
<i>V</i>	Fração volátil;
*	Relativo a uma situação singular;
$\infty$	Relativo a um valor assintótico ou tendência;
538– <i>HS</i>	Fração n-heptano solúvel isenta de voláteis até a temperatura de 538°C;

### ***Símbolos nas reações químicas***

$V^*$	Voláteis [ <i>mol</i> ];
<i>TI</i>	Insolúveis em tolueno, (coque) [ <i>mol</i> ];
$A^+, A^*$	Asfaltenos [ <i>mol</i> ];
$H^+, H^*$	Maltenos [ <i>mol</i> ];
$a, m, n, y$	Coeficientes estequiométricos [ <i>adimensionais</i> ];

***Abreviaturas e siglas***

FCC	Unidade de craqueamento catalítico;
GLP	Gás liquefeito do petróleo;
GOL	Gasóleo leve;
GOL	Gasóleo pesado;
GOR	Gasóleo de reciclo;
HS	Classe de substâncias solúveis em n-heptano ou parafinas leves;
HITS	Classe de substâncias insolúveis em n-heptano, mas solúveis em tolueno;
HITSCS	Classe de substâncias insolúveis em n-heptano, mas solúveis em tolueno e em ciclohexano;
QI	Classe de substâncias insolúveis em quinolina;
QS	Classe de substâncias solúveis em quinolina;
TI	Classe de substâncias insolúveis em tolueno;
TIQS	Classe de substâncias insolúveis em tolueno, mas solúveis em quinolina;
TIQI	Classe de substâncias insolúveis em tolueno e em quinolina;
RAT	Resíduo da destilação atmosférica;
RV	Resíduo de vácuo;
TDV	Torre de destilação a vácuo;
UN-REPAR	Unidade de Negócios Refinaria Presidente Getúlio Vargas - Paraná;
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da unidade de destilação atmosférica e a vácuo. ....	4
Figura 2 - Esquema da região em estudo na torre de destilação a vácuo (TDV). ....	6
Figura 3 – Vista de topo do distribuidor .....	8
Figura 4 – Perfil de temperaturas através da incrustação em superfícies com troca de calor. ....	14
Figura 5 – Método Wilson para determinação gráfica da resistência térmica da incrustação (Somerscales, 1990).....	18
Figura 6 – A incrustação como uma reação.....	30
Figura 7 – Esquema das reações possíveis que podem ocorrer num fenômeno de incrustação (Watkinson e Wilson, 1997). ....	31
Figura 8 – Modelo de reator tubular (Takatsuka et al., 1989a).....	36
Figura 9 – Diagrama das reações na decomposição térmica (Wiehe, 1992).....	38
Figura 10 – Coque produzido por craqueamento térmico (Wiehe, 1993).....	38
Figura 11 – Quantidade de coque obtida no craqueamento de resíduo de vácuo integral a 400°C (Wiehe, 1993).....	39
Figura 12 – Resultados da titulação de Heithaus em três amostras (Schabron et al., 2001a).....	44
Figura 13 – Coque × índices de coqueificação (CI), (Schabron et al. 2001c). ....	45
Figura 14 – Reação de desalquilação (Abadie, 1997). ....	47
Figura 15 – Reação de transferência de hidrogênio (Abadie, 1997). ....	48
Figura 16 – Reação de condensação entre aromático e íon carbonium aromático (Abadie, 1997). ....	49
Figura 17 – Incrustação linear. ....	54
Figura 18 – Incrustação assintótica. ....	55
Figura 19 – Comparação entre o modelo de Kern e Seaton (1959) e o modelo de Konak (1973).....	59
Figura 20 – Curvas para o modelo de incrustação não assintótica.....	60

Figura 21 – Taxa de incrustação tubular (Takatsuka et al., 1989a). .....	71
Figura 22 – Esquema de fluxo da bandeja de GOR.....	84
Figura 23 – Diagrama esquemático do ramal distribuidor (vista de topo). ....	85
Figura 24 – Relação entre probabilidade de adesão × tempo de adesão (Vatistas, 1989). .....	97
Figura 25 – a) Desenvolvimento da incrustação ao longo do tempo de operação, $u_f = 1,0m/s$ ; b) Taxas de incrustação.....	109
Figura 26 – a) Desenvolvimento da incrustação para temperaturas mais baixas, $u_f = 1,0m/s$ ; b) Taxas de incrustação.....	109
Figura 27 – Influência da velocidade do fluido sobre o crescimento da incrustação. ....	110
Figura 28 – Variação da incrustação com a temperatura e a velocidade do fluido. ....	111
Figura 29 – Detalhe ampliado da Figura 28.....	112
Figura 30 – Relação entre a velocidade e a temperatura do fluido para início da incrustação. ....	113
Figura 31 – Incrustação no ramal principal do distribuidor após uma campanha de 6 anos.....	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados gerais usados nas simulações.....	100
Tabela 2 – Dados de incrustação obtidos nas simulações.....	105
Tabela 3 – Análise de composição química de GOR.....	128
Tabela 4 – Curva de destilação ASTM 1160.....	129

## SUMÁRIO

### Capítulo 1

1.1- Apresentação do problema .....	5
1.2- Relevância do problema .....	8
1.3- Objetivos do trabalho .....	9
1.4- Forma de apresentação do trabalho .....	10

### Capítulo 2

2.1- O Processo de processo de incrustação por coque (Definições e aspectos físico-químicos) .....	12
2.2- Principais mecanismos de deposição .....	18
2.3- Principais mecanismos de remoção .....	22
2.4- Variáveis que influenciam o fenômeno .....	22
2.5- As reações químicas da incrustação por coque no processamento de petróleo .....	29
2.6- Conclusões sobre a revisão bibliográfica da formação de coque ....	51

### Capítulo 3

3.1- Modelos de incrustação básicos .....	53
3.2- Modelos específicos para processos de incrustação com reações químicas .....	62
3.3. Conclusões sobre os modelos de incrustação .....	81

### Capítulo 4

4.1- Particularidades encontradas em equipamentos de destilação .....	83
4.2- Discussão preliminar para o desenvolvimento do modelo .....	86
4.3- Teoria de Vatistas (1989) sobre a adesão .....	92
4.4- Hipóteses simplificadoras .....	97
4.5- Desenvolvimento do modelo .....	100

**Capítulo 5**

- 5.1 Solução numérica do modelo em tubo com vazão constante..... 106
- 5.2 Aplicação do modelo ao ramal principal do distribuidor de gor  
da T-2105 ..... 113

**Capítulo 6**

- 6.1. Conclusões..... 115
- 6.2- Sugestões para trabalhos futuros ..... 117

**Apêndice A**

- Determinação do tempo de residência médio na T-2105..... 127

**Apêndice B**

- Metodologia de análise química ..... 130

**Apêndice C**

- Análise físico-química de GOR..... 132

- Glossário**..... 134

- Biografia** ..... 141

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O petróleo é uma matéria-prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico de mais de 6.000 produtos. Dele se produz a gasolina, o combustível de aviação, o gás de cozinha, os lubrificantes, as borrachas, os plásticos, os tecidos sintéticos, as tintas e até mesmo, a energia elétrica. O petróleo é responsável ainda por cerca de 34% da energia utilizada no Brasil (Petrobrás, 2005).

Um acontecimento notável fez do petróleo o combustível que move o mundo: a invenção dos motores de combustão interna, que passaram a movimentar os veículos, até então puxados por tração animal ou movidos a vapor.

Dessa forma, os hábitos e os costumes foram se transformando, conduzidos pelas inovações que o petróleo proporcionou com seus inúmeros derivados, até chegar aos dias atuais, quando se tornou um produto quase indispensável à sociedade moderna.

Todo petróleo em estado natural é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, composta de diversos tipos de moléculas formadas em sua maior parte por hidrocarbonetos e em proporções bem menores, derivados oxigenados, nitrogenados e sulfurados. Esses átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre se combinam de forma infinitamente variável. Aos componentes mais viscosos e pesados correspondem moléculas contendo grande número de átomos de carbono, enquanto que os componentes mais leves e voláteis apresentam número menor de átomos de carbono, formando cadeias menores (Petrobrás, 2005).

O petróleo bruto armazena em seu interior muitas impurezas, tornando o seu uso e valor limitados. Para ser aproveitado, o petróleo deve passar por uma série de processamentos de refino, promovendo a separação de frações

com propriedades físicas e químicas estáveis, consistindo cada fração em um derivado do petróleo.

Entre todas as frações possíveis de serem obtidas, as mais valorizadas são as frações líquidas chamadas “leves”, constituídas de hidrocarbonetos de massa molecular média, os quais têm empregos importantes como combustível e como solvente, tais como o gás liquefeito do petróleo (GLP), a gasolina, as naftas e o óleo diesel.

As frações gasosas têm pouca utilidade prática devido às dificuldades de transporte e de manuseio, e devem ser consumidas nas proximidades da refinaria ou dentro dela, sendo normalmente usadas como fonte de calor para alimentar os fornos e todo o processo de destilação. Qualquer excesso de hidrocarbonetos gasosos gera desperdício, pois são descartados para o sistema de eliminação de resíduos gasosos (sistema de tochas ou *flares*).

Outra fração de pouco valor é o resíduo que sobra do processo da destilação. Um petróleo classificado como “leve” produz uma quantidade de resíduo da ordem de até 15% de sua massa inicial, enquanto que um petróleo “pesado” pode chegar a produzir até ou mais que 50% de sua massa inicial. Os termos “leves” e “pesados” são a principal e mais freqüente forma de classificar um petróleo ou derivado, os quais são associados à densidade, normalmente expressa em graus API. Um petróleo leve corresponde à faixa de 30 a 45°API e o petróleo pesado, está entre 10 e 20°API. Um resíduo de vácuo tem uma densidade entre 2 a 8°API (Speight, 1991).

Os resíduos pesados podem ser parcialmente convertidos em produtos leves, graças ao fenômeno químico do craqueamento, onde algumas substâncias presentes na borra têm suas moléculas “quebradas” gerando produtos mais “leves”, enquanto outras têm suas moléculas aumentadas. Tanto o aumento como a diminuição da massa das moléculas depende da severidade do craqueamento. Os produtos que têm a massa molecular aumentada tornam-se progressivamente mais próximos e semelhantes ao coque (Wiehe, 1993).

Os processos de craqueamento disponíveis atualmente são o térmico e o catalítico. No processo térmico, o craqueamento ocorre simplesmente pelo

aquecimento das frações pesadas a temperaturas acima do ponto onde iniciam as reações de craqueamento, estimadas como sendo entre 340°C a 350°C (Schabron et al., 2001b). O processo catalítico utiliza um catalisador para atenuar as condições térmicas durante o craqueamento, diminuindo a geração de coque e aumentando os rendimentos específicos em algumas frações consideradas importantes, dependendo da qualidade do catalisador.

Entretanto, nem todos os componentes das borras podem ser aproveitados no craqueamento. Existem algumas substâncias, que devido a sua constituição, geram muito mais coque do que produtos voláteis, tornando antieconômico o processo de craqueamento. Portanto, estes componentes devem ser separados para melhor desempenho dos equipamentos.

A separação dos componentes destinados ao craqueamento, dada à própria natureza e ao alto ponto de ebulição, é feita normalmente com o emprego da destilação a vácuo, para baixar a temperatura de vaporização dos componentes e diminuir as reações de craqueamento que tendem a ocorrer durante as operações de destilação, devido às altas temperaturas do processo.

A destilação a vácuo consiste num processo físico de separação de substâncias através de mudanças de estado, em equilíbrio termodinâmico entre a evaporação e a condensação. Os fatores físicos que influenciam estas mudanças são temperatura e pressão.

A destilação a vácuo é realizada em condições de pressão sempre abaixo da pressão atmosférica com o objetivo de diminuir a temperatura de ebulição da mistura. Esta precaução é adotada sempre que existe o perigo de ocorrer reações de decomposição térmica nas substâncias sendo destiladas, com a conseqüente incrustação produzida pela carbonização dos subprodutos da decomposição térmica.

A Figura 1 ilustra esquematicamente as instalações de destilação da Refinaria Getúlio Vargas de Araucária, Paraná, de propriedade da UN-REPAR/PETROBRAS. Uma unidade típica de destilação contém várias torres de destilação, entre as quais se destaca a torre de destilação atmosférica e no final do processo se encontra a torre de destilação a vácuo. A torre de

destilação a vácuo (TDV) tem a finalidade de separar do resíduo da destilação atmosférica (RAT), as frações de gasóleos leves (GOL) e pesados (GOP), os quais constituem a carga para a unidade de craqueamento catalítico (FCC) desta refinaria.

A destilação a vácuo é realizada na torre conhecida abreviadamente como TDV, a qual é segmentada em cinco regiões coletoras de produtos, a saber, de cima para baixo: o topo, a bandeja coletora de gasóleo leve (GOL), a bandeja coletora de gasóleo pesado (GOP), a bandeja coletora de gasóleo residual, às vezes chamando de gasóleo de reciclo (GOR) e o fundo (RV). Quanto maior for a temperatura do RAT, e menor for a pressão na TDV, maior será a quantidade de GOL e GOP obtidos, devido a maior vaporização do RAT em seu interior.

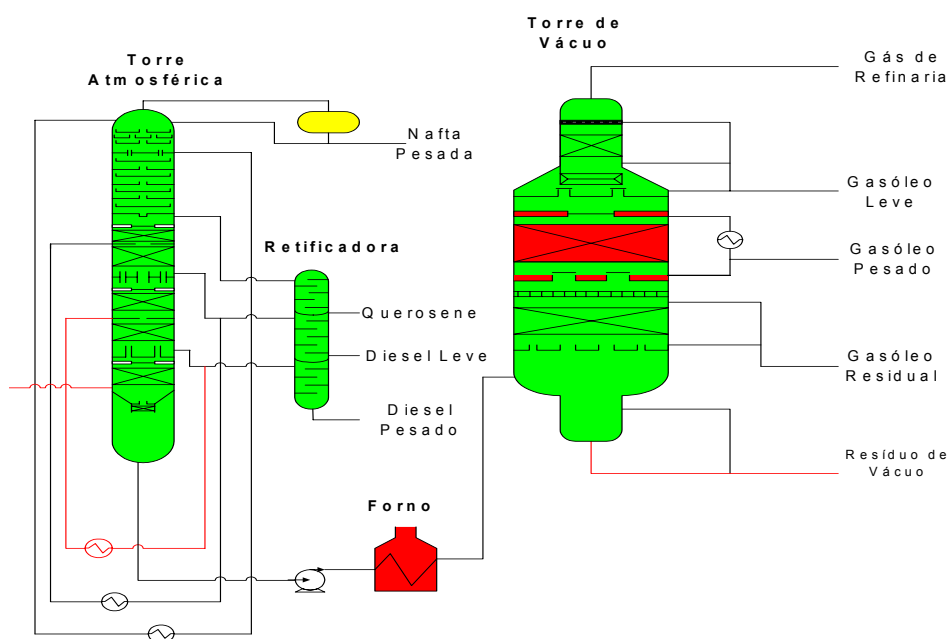


Figura 1 – Esquema da unidade de destilação atmosférica e a vácuo.

A alimentação da TDV é realizada um pouco abaixo da bandeja de gasóleo residual, onde o óleo alimentado é admitido atualmente a 395°C. Neste ponto, a alimentação sofre uma vaporização por *flash*. Os gases formados ascendem a TDV, e a fração líquida desce para o fundo. Os gases são coletados por condensação seletiva em uma das três bandejas existentes, sendo que os mais leves irão para a panela mais elevada enquanto os mais



pesados irão constituir o GOR. Os gases não condensáveis são retirados pelo topo e agregados ao vapor condensado injetado nos ejetores responsáveis pela formação do vácuo. Entretanto, essa vazão deve ser muito pequena e considerada desprezível se comparada com as vazões nas demais saídas.

Na base da coluna de fracionamento, fica o resíduo de vácuo conhecido como RV, constituído pelos componentes com ponto de ebulição superior à temperatura de alimentação da TDV.

### **1.1- APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA**

De uma maneira geral, em uma coluna de destilação os componentes mais voláteis (substâncias mais leves), de baixo ponto de ebulição, ascendem continuamente pela coluna de fracionamento em direção ao topo, que é a parte mais fria. Os componentes condensam-se em diferentes alturas da coluna e tendem então a descer, entrando em contato com os gases ascendentes, estabelecendo-se um equilíbrio termodinâmico entre evaporação e condensação. Os componentes condensados são coletados pela bandeja, e, através de um controle de nível, são retirados de maneira a manter constante o nível de óleo na bandeja.

Devido às altas temperaturas, este processo é passível de incrustação por coque formado devido às reações de decomposição térmica, mesmo com o emprego de pressões reduzidas. Parte do coque formado permanece nas paredes do equipamento (interior da TDV e tubulações) provocando problemas de entupimentos, elevação da pressão nas descargas das bombas e formação de caminhos preferenciais nos elementos de recheio devido ao acúmulo de coque nas partes mais quentes.

O ponto mais susceptível de incrustação neste tipo de equipamento é a região conhecida como bandeja de gasóleo residual (GOR), por ser a região de maior temperatura interna de todo o equipamento e a de maior tempo de permanência do óleo nas temperaturas altas do processo. Esta região fica logo acima dos bocais de alimentação da carga na TDV, e é onde irá condensar as

frações mais pesadas originadas pelo *flash* da alimentação, podendo inclusive receber partículas líquidas (aerossóis) arrastadas pela turbulência do *flash*.

O reciclo de GOR é feito através da retirada de líquido da bandeja, impulsionado por uma bomba, passando por um conjunto de três filtros e retornando ao sistema de distribuição. A função do reciclo é manter o leito completamente molhado para se ter melhor eficiência no contato líquido-vapor e evitar a formação de pontos ou locais mais quentes que poderiam originar coque com maior intensidade.

Na TDV, a temperatura do gasóleo residual está em torno de 390°C e a TDV opera a uma pressão absoluta de 15mmHg. O ponto de ebulição do corte mais pesado obtido na pressão atmosférica está limitado em torno de 340°C de temperatura, porque a partir deste ponto começa a sofrer a decomposição térmica ou o craqueamento térmico (Schabron et al., 2001b). No entanto, é comum manter a temperatura do GOR no processo de destilação entre 380°C a 385°C.

A Figura 2 mostra um esquema da região mais susceptível à formação de coque, a qual é todo o interior da bandeja de GOR. Neste setor estão presentes:

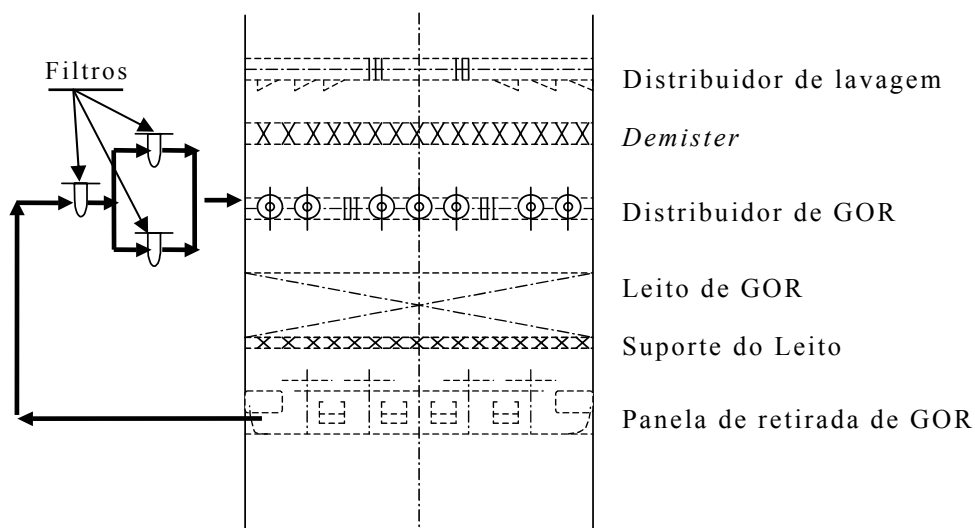


Figura 2 - Esquema da região em estudo na torre de destilação a vácuo (TDV).

- *Demister*. Tem a finalidade de reter resíduos sólidos que podem ser arrastados pelos vapores de hidrocarbonetos ascendentes. O *demister* é continuamente lavado com gasóleo pesado (GOP);
- *Distribuidor de GOR*. Tem por finalidade quebrar a fração líquida do gasóleo residual em gotículas tão pequenas quanto possível para facilitar a saída de bolhas de substâncias voláteis imersas neste gasóleo. Tem função também de molhar continuamente os elementos de recheio para aumentar a eficiência do contato líquido / vapor entre a fração líquida do gasóleo e os gases ascendentes;
- *Elementos de recheio randômico*, do tipo IMTP#50, AISI 316, compondo o leito de GOR com a finalidade de promover a área de contato entre os gases ascendentes e a fração líquida de hidrocarbonetos condensados e os provenientes da recirculação de GOR;
- *A bandeja de coleta*. Destina-se ao recebimento e retirada do GOR da TDV;
- *Filtros, I, II e III*. Possuem a finalidade de reter e retirar da corrente as partículas sólidas que possam existir no GOR e que possam provocar entupimentos nos bicos aspersores do distribuidor.

A região de GOR possui uma área transversal de  $95 m^2$  e uma vazão mássica de alimentação de aproximadamente  $600 m^3/h$ , dos quais  $230 m^3/h$  são retirados na forma de GOP,  $54 m^3/h$  na forma de GOL e  $316 m^3/h$  saem na forma de RV. A retirada de GOR é da ordem de  $20 m^3/h$ , os quais estão incluídos ao RV. A taxa de reciclo de GOR através do distribuidor é da ordem de  $185 m^3/h$ .

O distribuidor de GOR, mostrado numa vista de topo na Figura 3, é composto por 52 bicos aspersores, sendo que quatro 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 secundários laterais são de  $0,0508 m$  e dos

ramais secundários centrais são de  $0,0635\text{ m}$ . A vazão de fluido no distribuidor é alimentada em uma das extremidades do ramal principal.

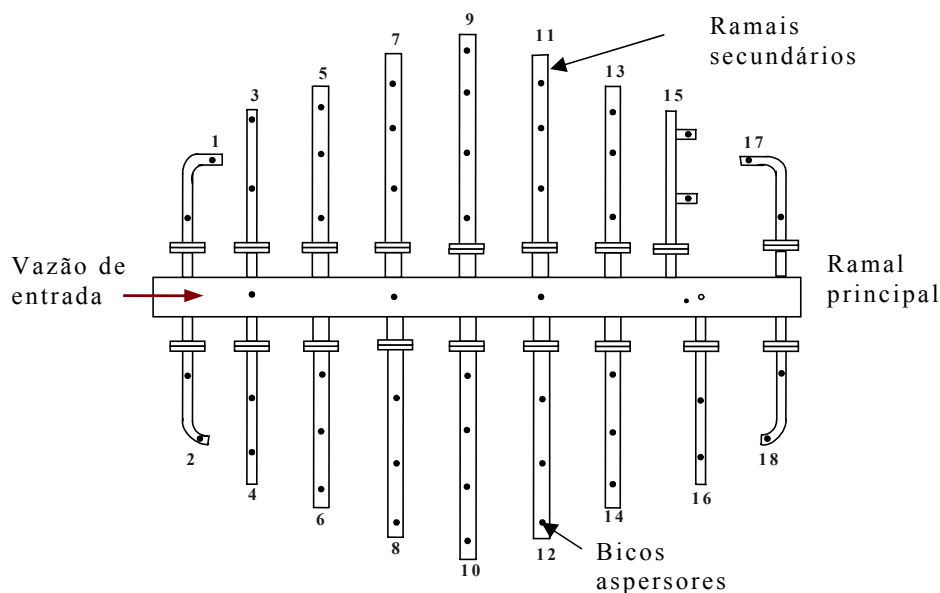


Figura 3 – Vista de topo do distribuidor

## 1.2- RELEVÂNCIA DO PROBLEMA

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.

Um possível aumento na temperatura no processo de destilação a vácuo permitiria ganhos de produtividade em gasóleo, tornando o processo mais econômico e competitivo, desde que fossem resolvidos os problemas de incrustação advindos com este procedimento. Segundo dados fornecidos pela UN-REPAR/PETROBRAS, para cada metro cúbico de gasóleo a mais produzido, tem-se um ganho de US\$ 60,00. 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, um aumento de temperatura nem sempre é possível, pois pode desencadear um processo de coqueamento no distribuidor de GOR e no leito logo abaixo,

resultando em incrustação a níveis acima do tolerável para um período de campanha. (Fiorentin et al., 2004).

A incrustação representa também um problema muito sério para a indústria porque causa prejuízos devido à queda de produtividade e ao tempo despedido em operações de limpeza do equipamento. A incrustação causada durante o processamento do petróleo é um assunto estudado com maior interesse recentemente, principalmente nos últimos 20 anos, pois as indústrias petrolíferas estão processando petróleos cada vez mais densos, os quais apresentam maiores teores de compostos de alta massa molecular e tendem a produzir uma quantidade cada vez maior de resíduos pesados. A tentativa de aproveitar melhor os resíduos pesados intensifica os problemas de incrustação (Bombardelli et al., 2004).

Considerando que o petróleo está se tornando escasso e que o obtido atualmente é mais pesado em relação aos petróleos obtidos num passado não muito distante, percebe-se facilmente a tendência da indústria petrolífera em processar petróleos cada vez mais pesados (Andersen e Speight, 1999). Justifica-se assim, a preocupação com a incrustação, pois esta tende a aumentar na mesma proporção com que se reduz a qualidade do petróleo.

Essa tendência de qualidade do petróleo requer novas técnicas para o seu processamento e um melhor entendimento de todo o processo de incrustação.

### **1.3- OBJETIVOS DO TRABALHO**

Este trabalho tem como objetivo principal, propor um modelo matemático para a previsão do processo de incrustação por coque no distribuidor de GOR, que contemple as características específicas da TDV. Este modelo terá como base os modelos de incrustação existentes e disponíveis na literatura.

Como objetivos específicos pretende-se realizar uma revisão sobre a físico-química do processo de formação de coque e suas relações com a

incrustação e promover uma discussão sobre os modelos matemáticos existentes para a incrustação.

#### **1.4- FORMA DE APRESENTAÇÃO DO TRABALHO**

O trabalho encontra-se organizado em seis capítulos os quais estão dispostos da seguinte forma:

##### ***Capítulo 1 – Introdução***

Este capítulo refere-se à introdução do trabalho. O problema em estudo é apresentado com a justificativa do estudo, sua importância e seus objetivos.

##### ***Capítulo 2 – Revisão bibliográfica sobre a formação de coque***

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura mostrando os principais fatores que influenciam a formação do coque e suas inter-relações com o processo de incrustação.

##### ***Capítulo 3 – Revisão bibliográfica sobre os modelos aplicáveis à incrustação por coque***

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os principais modelos matemáticos existentes sobre o processo de incrustação.

##### ***Capítulo 4 – Proposta de um modelo específico para a incrustação na destilação a vácuo***

Neste capítulo é apresentada e discutida uma proposta de modelo matemático para incrustação em equipamentos de destilação. A metodologia a ser empregada consiste em adaptar um dos modelos encontrados na literatura ao processo da destilação, usando premissas físico-químicas consideradas válidas.

##### ***Capítulo 5 – Resultados***

Neste capítulo são apresentados os resultados de simulação do modelo proposto.

### ***Capítulo 6 – Conclusões e sugestões***

Este capítulo é reservado à apresentação das conclusões e às sugestões para os trabalhos futuros.

### ***Apêndices e anexos***

Todos os materiais bibliográficos secundários são apresentados em apêndices, dispostos com numeração alfanumérica crescente.

### ***Glossário***

Para maior clareza, este apêndice apresenta uma sucinta definição para cada termo técnico relacionado com química ou processo químico.

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A FORMAÇÃO DE COQUE**

Neste capítulo será apresentada uma revisão dos principais trabalhos publicados até o momento sobre a formação de coque no processamento do petróleo para entender como se inicia o processo de incrustação, além de procurar conhecer os mecanismos responsáveis pela agregação das partículas e quais são os principais reagentes que influenciam na formação do coque.

Equation Chapter 2 Section 1

#### **2.1- O PROCESSO DE INCRUSTAÇÃO POR COQUE (DEFINIÇÕES E ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS)**

O acúmulo de partículas inorgânicas e orgânicas, microorganismos, macromoléculas e produtos de corrosão sobre superfícies aquecidas produzem o fenômeno conhecido como incrustação. A grande maioria das indústrias sofre com os efeitos nocivos da incrustação (Oliveira, 1997). Ela causa problemas com implicações técnicas e econômicas, provocando queda de produção e entupimentos que resultam sempre em maiores custos de manutenção e diminuição da vida útil de um equipamento.

A incrustação afeta principalmente os trocadores de calor, os quais possuem geralmente tubulações internas de pequeno diâmetro, onde qualquer incrustação tem um grande efeito, reduzindo a taxa de transferência de calor e aumentando os custos operacionais, por perda de produção ou por custos diretos da limpeza destas incrustações. Outro grande problema surge quando tais unidades operam de maneira ininterrupta, forçando uma parada geral do processo produtivo para permitir as operações de limpeza, produzindo prejuízos maiores ainda.



A incrustação é um fenômeno físico que ocorre no interior de corpos que contém líquido tais como tanques e tubulações, por deposição e adesão de produtos sólidos que inicialmente estavam solubilizados ou dispersos no fluido. O desenvolvimento da incrustação pode ser entendido como um processo que acontece em múltiplas etapas, onde a principal etapa consiste na adesão do agente incrustante sobre a superfície. As forças gravitacionais em todos os casos são geralmente desprezíveis. Isto significa dizer que somente partículas de tamanho coloidal (dimensões da ordem de 1µm ou menores) serão adsorvidas por superfícies sólidas imersas no meio fluido. Partículas maiores dificilmente são aderidas, pois as forças gravitacionais e hidrodinâmicas são fortes o suficiente para removê-las e arrastá-las (Oliveira, 1997).

A incrustação pode ser percebida em termos de:

- Aumento da resistência de troca térmica provocada pelo aumento da espessura da parede entre a fonte de calor e o fluido;
- Aumento da perda de carga provocada pela redução do diâmetro útil das tubulações por onde escoar o fluido.

A incrustação por coque pode ser definida como sendo formada por um material carbonoso aderido às superfícies dos equipamentos. O coque é definido na indústria petrolífera, como sendo um material insolúvel em solventes aromáticos como benzeno ou tolueno (Rahmani et al., 2003) conhecido pelo termo abreviado TI (do inglês, *toluene insoluble*). Pode se apresentar sob duas formas diferentes. Uma forma branda, solúvel em quinolina, conhecido pelo nome genérico *carbenos*, tratado como QS (do inglês, *quinoline soluble*) e outra forma mais dura e compacta, conhecido pelo nome genérico *carbóides* tratado como QI (do inglês, *quinoline insoluble*), (Speight, 1984).

O processo de formação de coque ocorre com substâncias orgânicas de alta massa molecular quando submetidas a condições de temperaturas muito altas. Quimicamente, o coque é originado pela combustão incompleta de

substâncias orgânicas. Dependendo do fluido, o processo pode se apresentar como extremamente complexo, envolvendo várias reações químicas simultâneas. Os resíduos de petróleo começam a sofrer decomposição já a partir de 340°C (Schabron et al., 2001b). Entretanto, o aparecimento do coque só ocorre após um tempo, conhecido como *tempo de indução*, o qual varia conforme a severidade da situação (Savage et Klein, 1985). As reações envolvidas podem ser consideradas similares às reações de craqueamento térmico. Entre elas, a *cisão beta*, a *isomerização* e a *desalquilação* resultam em produtos de menor massa molecular, enquanto a *ciclização*, a *transferência de hidrogênio* e a *condensação* resultam em produtos de maior massa molecular (Abadie, 1997).

Atkins (1962) cita a incrustação formada por coque, constituída por duas camadas, uma junto à parede, velha e dura, e a outra mais recente e porosa colocada sobre a primeira, indicando que a camada recente sofre um processo de reação química que tem como produto o coque final duro. Os gases ou vapores formados durante as reações que ocorrem neste material se despreendem para o meio fluido e resultam numa estrutura porosa como observadas e mostradas na Figura 4.

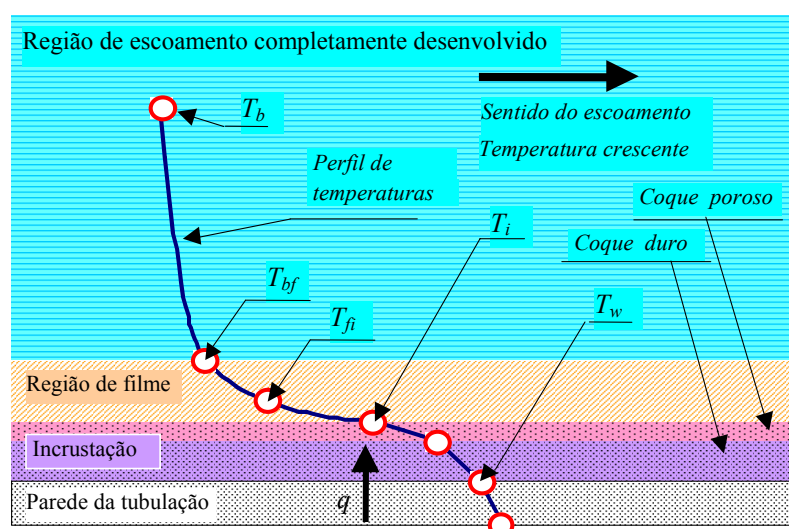


Figura 4 – Perfil de temperaturas através da incrustação em superfícies com troca de calor.

Na Figura 4, encontra-se definido o perfil da incrustação composto pelas duas camadas: o coque duro e o coque poroso. Sobre a camada de coque poroso existe o meio fluido. Este por sua vez, devido ao escoamento, também possui duas regiões distintas. A região de filme é a camada de fluido onde o perfil de temperatura tem uma variação significativa. Esta região é conhecida pelo nome de camada limite térmica. A espessura da camada limite térmica é dependente das condições do escoamento, portanto, relacionada com a camada limite hidrodinâmica. A outra é a região de escoamento completamente desenvolvido. Esta região é onde o fluido tem, em todo o perfil, uma velocidade praticamente constante se o escoamento for do tipo turbulento, ou um perfil parabólico, se o escoamento for do tipo laminar. Nesta região, também não existe uma variação significativa de temperatura no fluido, podendo a temperatura ser considerada constante, sendo esta região normalmente designada pelo termo inglês *bulk*. Os pontos marcados com círculo correspondem a pontos de temperaturas de referência, a serem usados nos modelos de incrustação. Assim,  $T_b$  é a temperatura do fluido na região de escoamento completamente desenvolvido, também chamada simplesmente de temperatura do meio fluido ou temperatura *bulk*, considerada como um valor constante ao longo de todo o perfil desta região.  $T_{bf}$  é a temperatura da interface entre a região de escoamento completamente desenvolvido e a região de filme.  $T_i$  é a temperatura da interface do fluido com a camada incrustada, ou seja, a temperatura sobre a superfície incrustada em contato com o fluido. A temperatura de filme  $T_{fi}$  corresponde à temperatura média entre  $T_b$  e  $T_i$ . A temperatura na parede,  $T_w$  é considerada como sendo constante entre a superfície externa e a interna, por ser normalmente medida através de termopares imersos na parede, os quais medem a temperatura média local.

O efeito térmico da incrustação pode ser observado visualmente na Figura 4, na forma da diminuição da temperatura de troca térmica que o fluido teria se estivesse em contato diretamente com a parede da tubulação. Esta diminuição da temperatura deve-se ao aumento da resistência térmica que a superfície impõe à passagem do calor. Matematicamente pode-se representar a taxa de incrustação por qualquer um dos termos da eq. (1).

$$\frac{dBi}{dt} = \frac{d(R_i \cdot h_{int})}{dt} = \frac{d\left(\frac{x_i \cdot h_{int}}{\lambda_i}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{\hat{m}_i \cdot h_{int}}{\lambda_i \cdot \rho_i}\right)}{dt} \quad (1)$$

Na eq. (1),  $\hat{m}_i$  é a massa depositada sobre a superfície incrustada [ $kg/m^2$ ],  $\lambda_i$  é a condutividade térmica da incrustação [ $W/(m.K)$ ],  $\rho_i$  é a massa específica da camada incrustada [ $kg/m^3$ ] e  $x_i$  é a espessura da camada incrustada [ $m$ ].  $Bi$  é o Número de Biot [*adimensional*],  $h_{int}$  é o coeficiente de troca térmica [ $W/(m^2.K)$ ],  $R_i$  é a resistência térmica atribuída à incrustação [ $K.m^2/W$ ];

A variação do Número de Biot, num equipamento de troca térmica pode indicar a existência de um processo de incrustação. O número de Biot fornece uma comparação que permite identificar num processo de troca térmica, envolvendo a condução e a convecção, qual delas é o fator limitante na troca. Também condensa intrinsecamente a variação do coeficiente de troca térmica interno da tubulação, em função do aumento da velocidade do fluido devido à camada incrustada. Fisicamente é a razão entre a resistência térmica devido à condução e a resistência térmica devido à convecção.

Outra maneira de medir a incrustação é através da resistência térmica  $R_i$ . A resistência térmica é a oposição que um meio faz à passagem do calor através de sua superfície. O emprego da resistência térmica é a forma mais comum de expressar a incrustação, por ser facilmente deduzida num trocador de calor em função das temperaturas e das vazões de entrada e saída do trocador.

As outras duas formas de interpretar a incrustação, porém mais difíceis de serem medidas são a espessura e a massa da incrustação.

Quando o diâmetro da tubulação for muito grande em relação à espessura da incrustação, pode-se considerar o coeficiente interno de troca térmica  $h_{int}$  praticamente constante, de forma que se pode simplificar o conceito da incrustação, adotando a equivalência dada pela expressão da eq. (2).

$$\frac{dBi}{dt} = h_{int} \left( \frac{dR_i}{dt} \right) = \frac{h_{int}}{\lambda_i} \left( \frac{dx_i}{dt} \right) = \frac{h_{int}}{\lambda_i \cdot \rho_i} \left( \frac{d\hat{m}_i}{dt} \right) \quad (2)$$

O desenvolvimento da incrustação é uma função do tempo e das condições operacionais, envolvendo fatores como a composição química, a temperatura, a pressão e a velocidade do fluido. Em termos matemáticos pode-se expressar o crescimento da camada incrustada como uma função mostrada na eq. (3), onde  $x_i$  é a espessura de incrustação [m] ou na eq. (4) na forma de resistência térmica  $W/(m.K)$ .

$$x_i = \phi(t) \quad (3)$$

$$R_i = \frac{x_i}{\lambda_i} = \frac{1}{\lambda_i} \phi(t) = \frac{1}{\lambda_i \cdot \rho_i} \varphi(m_i, t) \quad (4)$$

A função  $\phi$  pode ser decomposta nos fatores que influem no processo, tais como: temperatura de operação, velocidade do fluido, ou fatores relacionados com a composição, enquanto alguns outros podem permanecer constantes, gerando modelos específicos para cada aplicação.

Um método quantitativo usado para a *determinação da resistência térmica em trocadores de calor* é o *método Wilson*, o qual aplica o conceito de que a resistência térmica total é igual à soma da resistência térmica que o equipamento apresenta quando limpo,  $R_C$ , e a resistência térmica imposta pela incrustação,  $R_i$ . Baseado na premissa de que  $R_C$  é inversamente proporcional à velocidade do fluido  $u_f$ , elevada a uma potência qualquer  $n$ , (McAdams et al., 1926), resulta na eq. (5).

$$R_T = R_i + \frac{\varphi(T_i, T_b)}{u_f^n} = R_i + R_C \quad (5)$$

onde  $R_T \rightarrow R_i$  quando  $u_f^n$  se tornar um valor muito grande. O processo é feito na prática medindo-se a resistência térmica total para diferentes velocidades do fluido e ajustando-se os dados obtidos apropriadamente, obtêm-se os valores para  $\varphi(T_i, T_b)$  e  $R_i$ , como mostra a Figura 5 (Somerscales, 1990).

Ligando-se os valores das resistências medidas obtêm-se uma reta, que estendida por extrapolação até o eixo das ordenadas fornece o valor da resistência térmica devida ao conjunto parede e incrustação.

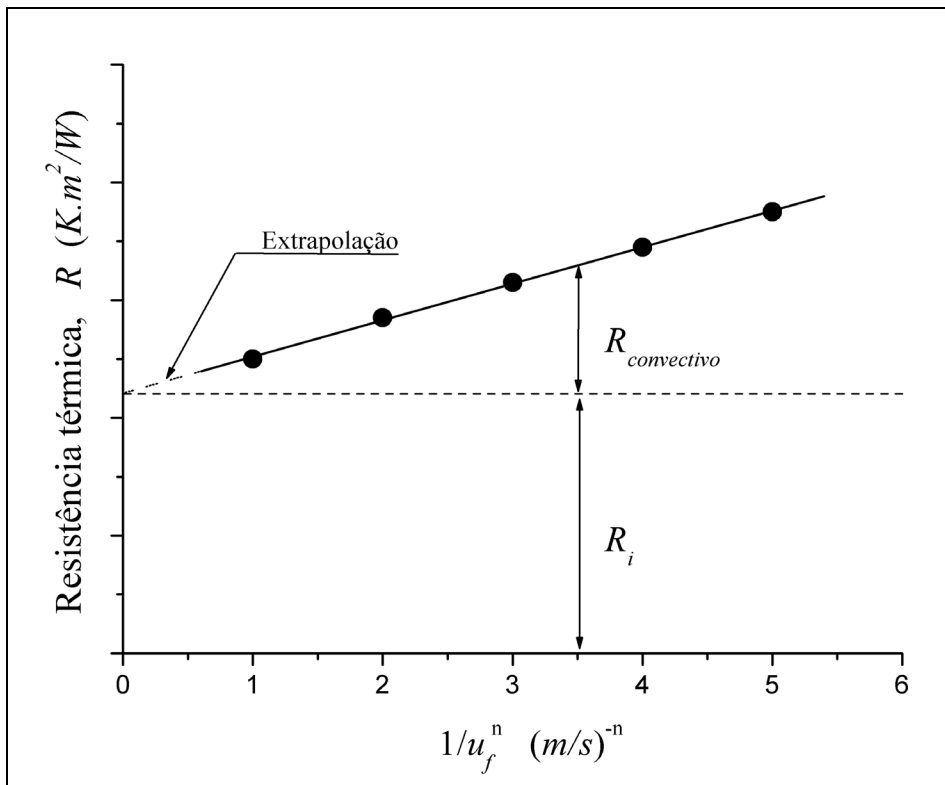


Figura 5 – Método Wilson para determinação gráfica da resistência térmica da incrustação (Somerscales, 1990).

## 2.2- PRINCIPAIS MECANISMOS DE DEPOSIÇÃO

A idéia que a incrustação, de uma forma geral, pode ocorrer de forma assintótica em diferentes processos industriais vem do conceito da existência de dois processos que se opõem entre si: a deposição e a remoção, como mostra a eq. (6). O final do processo ou equilíbrio provém do balanço entre ambos os termos (Kern e Seaton, 1959).

$$\frac{d\hat{m}_i}{dt} = \theta_{dep} - \theta_{rem} \tag{6}$$

Na eq. (6),  $\hat{m}_i$  é a massa de incrustação depositada por unidade de superfície [ $kg_i/m^2$ ],  $\theta_{dep}$  é a taxa superficial de deposição [ $kg/m^2.s$ ] e  $\theta_{rem}$  é a taxa superficial de remoção [ $kg/m^2.s$ ]. Os fatores que podem contribuir para o processo, como um todo, são numerosos e complexos. Simplificadamente pode-se entender a incrustação como um processo formado por três etapas (ESDU, 1986):

- Transporte de material ou do agente incrustante ou do precursor da incrustação, do meio fluido para a parede;
- Adesão ou adsorção do material incrustante sobre a superfície da parede;
- Transferência do material aderido da superfície de volta ao meio fluido (parte do material).

O primeiro passo é estritamente relacionado com a dinâmica do fluido e pode envolver aspectos físico-químicos de colóides. O processo de adesão requer conhecimentos da química dos materiais envolvidos e também aspectos sobre a ciência dos colóides. Em alguns casos outros fatores podem se tornar relevantes como, por exemplo, os aspectos relacionados com o metabolismo de micro-organismos. A etapa de remoção é geralmente considerada dependente da hidrodinâmica do fluido e da interface fluido/incrustação, mas também é relacionada às condições da própria incrustação, como por exemplo, a espessura e a idade.

O mecanismo de deposição depende da situação em estudo. Os principais mecanismos encontrados são (ESDU, 1986):

- Deposição controlada por reação química;
- Deposição controlada por difusão;
- Deposição controlada por sedimentação;
- Deposição controlada por evaporação.

**Deposição controlada por reação química.** Um processo de incrustação dependente de reação química tem a velocidade de incrustação relacionada com a cinética da formação do agente incrustante. No caso, o fator limitante é a cinética da reação. Este mecanismo é aplicável aos processos de incrustação onde ocorre cristalização, polimerização, corrosão ou qualquer outro processo químico. A expressão matemática para este mecanismo é dada pela eq. (7)

$$\theta_{dep} = c.k_r.C_p^n \quad (7)$$

$$k_r = k_0.\exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

onde  $c$  é uma constante [ $kg_f/m^2$ ],  $k_r$  é a constante de cinética [ $s^{-1}$ ], e é dependente da temperatura do meio onde ocorre a reação, conforme mostra a eq. (8) (Lei de Arrhenius).  $C_p$  é a concentração do precursor da incrustação [ $kg_i/kg_f$ ] e  $n$  é a ordem da reação. Na eq. (8),  $k_0$  é também uma constante com a mesma unidade de  $k_r$  e corresponde à constante de cinética para uma temperatura infinitamente grande. Seu valor é determinado experimentalmente juntamente com o valor de  $E$ , que é a energia de ativação da reação [ $J/mol$ ].  $R$  é a constante universal dos gases perfeitos [ $J/(mol.K)$ ] e  $T$  é a temperatura do meio reacional [ $K$ ]. Nos casos de incrustação é levada em conta a temperatura da interface fluido-incrustação. A eq. (8) implica dizer que um gráfico que contrapõe  $\ln(k_r/k_0)$  com  $1/T$ , deve fornecer uma reta de onde se obtém os valores de  $E$  e  $k_0$  (ESDU, 1986).

**Deposição controlada por difusão.** A difusão pode ser o fator limitante em certas situações de incrustação, como quando as velocidades do fluido são baixas e partículas muito pequenas ou espécies químicas de baixa difusividade estiverem presentes. Em termos matemáticos o mecanismo de incrustação por difusão é expresso pela eq. (9), onde  $c$  é uma constante [ $kg_f/m^2$ ],  $k_{dif}$  é o coeficiente de transferência de massa [ $s^{-1}$ ],  $C_b$  e  $C_w$  são, respectivamente, as concentrações do precursor na região de escoamento completamente desenvolvido e junto à parede [ $kg_i/kg_f$ ].



$$\theta_{dep} = c.k_{dif} \cdot (C_b - C_w) \quad (9)$$

O coeficiente de transferência de massa num sistema fluido em movimento é dependente do Número de Reynolds e do Número de Schmidt. Altos valores para o Número de Reynolds podem resultar em altas taxas de deposição. Em alguns casos, acima de certos limites de velocidade alguns outros mecanismos diferentes de transferência de massa podem controlar o mesmo processo de incrustação.

**Deposição controlada por sedimentação.** A incrustação por sedimentação pode ocorrer em sistemas onde o fluido apresenta baixa velocidade e as partículas ou sedimentos são relativamente grandes, pois a sedimentação deve-se exclusivamente à ação do empuxo e da gravidade sobre as partículas em suspensão no fluido. A expressão matemática para este mecanismo é dada pela eq. (10), onde  $c$  é uma constante [ $m/s$ ],  $\rho_s$  e  $\rho_f$  são a densidade das partículas que sedimentam e a densidade do fluido [ $kg/m^3$ ].

$$\theta_{dep} = c \cdot (\rho_s - \rho_f) \quad (10)$$

**Deposição controlada por evaporação.** A incrustação controlada pela evaporação pode levar a formação de depósitos de solutos não voláteis nas superfícies do equipamento de evaporação. Isto ocorre quando os solutos encontram-se próximos ao limite de solubilidade e uma pequena evaporação faz o soluto atingir a saturação. Em termos matemáticos este mecanismo é expresso pela eq. (11), onde  $c$  é uma constante [*adimensional*],  $C_s$  é a concentração do soluto [ $kg_i/kg_f$ ] e  $\theta_{evap}$  é a taxa de evaporação [ $kg_f/(m^2 \cdot s)$ ].

$$\theta_{dep} = c \cdot C_s \cdot \theta_{evap} \quad (11)$$

**Outros.** Outros fenômenos físico-químicos podem gerar mecanismos de deposição tais como a eletroforese ou a termoforese, aplicáveis no caso de soluções coloidais, porém são menos importantes na indústria.

### 2.3- PRINCIPAIS MECANISMOS DE REMOÇÃO

Os mecanismos de remoção são controlados pela dinâmica dos fluidos. Taborek et al. (1972) concluíram que todos os mecanismos de remoção podem ser expressos em termos de um balanço de forças entre o atrito que o fluido impõe sobre o incruste e a resistência que esse impõe sobre o fluido, de forma a respeitar a eq. (12), onde  $c$  é uma constante [ $kg_i/s$ ],  $\tau_w$  é a tensão de cisalhamento [ $N/m^2$ ] e  $R_B$  é uma medida da resistência que a incrustação impõe sobre o fluido [ $N$ ]. O atrito que o fluido impõe sobre o incruste depende da velocidade do fluido e da densidade do incruste. Ambos  $\tau_w$  e  $R_B$  são dificilmente determináveis, o que torna os cálculos a partir deles impraticáveis (ESDU, 1986).

$$\theta_{rem} = c \left( \frac{\tau_w}{R_B} \right) \quad (12)$$

### 2.4- VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM O FENÔMENO

De uma forma geral e resumida pode-se dizer que os fatores que facilitam ou aumentam a tendência de incrustação são:

- ***Temperatura;***
- ***Presença de catalisadores;***

Os fatores que diminuem a tendência de incrustação são:

- ***Velocidade do fluido;***
- ***Presença de substâncias solventes.***

Outros fatores influenciam o processo de incrustação, entre os quais se encontram outras particularidades da composição do fluido, o fluxo de calor, o regime de escoamento e a pressão além dos quatro fatores acima citados como foi considerado por Takatsuka et al. (1989a) em seu modelo.

***Influência da composição.*** O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, onde predomina a presença de hidrocarbonetos. Além da complexidade de sua composição, não existem dois petróleos idênticos, e essas diferenças influenciam de forma decisiva o seu aproveitamento quanto aos rendimentos e qualidades de seus produtos.

É impossível classificar um petróleo por todas as suas substâncias constituintes. Para facilitar esta tarefa, as diversas substâncias que existem no petróleo são enquadradas em classes químicas de acordo com suas propriedades físicas e químicas. A fração inorgânica constitui uma mistura de sais minerais dissolvidos no petróleo, os quais devem ser retirados antes do refino, para evitar problemas maiores com a incrustação mineral. Entre as substâncias orgânicas, ocorrem as classes de hidrocarbonetos, as resinas e os asfaltenos (Speight, 1991).

Os hidrocarbonetos são os compostos orgânicos formados simplesmente por carbono e hidrogênio, com massa molecular bastante variável, desde baixos valores (*leves*) até massas moleculares significativamente altas (*pesados*), também designados pelo termo *óleos*, que representam a fração apolar do petróleo (McCain Jr., 1990). Os hidrocarbonetos podem ser de cadeia carbônica aberta, os quais recebem o nome genérico de *parafinas*; de cadeia cíclica saturada, que recebem o nome genérico de *naftas*, ou de cadeia cíclica aromática, que recebem o nome genérico de *aromáticos*. Os diferentes teores entre estas classes de hidrocarbonetos caracterizam o tipo de petróleo em: parafínico, naftênico ou aromático (Speight, 1991).

As demais substâncias, de natureza orgânica, existentes no petróleo constituem as *resinas* e os *asfaltenos*. Ambas representam a fração polar do petróleo (McCain Jr., 1990). Os asfaltenos e as resinas são moléculas grandes, formadas por carbono, hidrogênio e outros elementos, entre eles, o enxofre, o oxigênio e o nitrogênio. As estruturas básicas dos asfaltenos e das resinas são similares, e podem ser obtidas da oxidação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. As resinas também podem ser convertidas em asfaltenos por oxidação. A redução das resinas e asfaltenos pelo hidrogênio resulta nos produtos: hidrocarbonetos pesados, gás sulfídrico e água. Há, entretanto,

algumas diferenças importantes. As resinas se dissolvem rapidamente no petróleo enquanto que os asfaltenos não se dissolvem, mas formam suspensões coloidais. Os asfaltenos puros são sólidos, não voláteis, enquanto que as resinas são líquidas e são tão voláteis quanto os hidrocarbonetos de mesma massa molecular. Quando o petróleo é fracionado por destilação, as resinas se distribuem em todas as frações de acordo com a volatilidade conferindo cor à fração, enquanto que os asfaltenos permanecem no produto de fundo. Os teores de resinas e asfaltenos conferem a cor característica de cada petróleo (McCain Jr., 1990). Por definição, os asfaltenos compõem uma classe de solubilidade, que é precipitada do petróleo e de suas frações pesadas pela adição de um excesso de hidrocarbonetos líquidos parafínicos (Speight, 1991). A fração solúvel, contendo todos os óleos e as resinas, recebe o nome genérico de *maltenos* (Savage et Klein, 1985) ou *petrolenos* (ASTM, 1991). Os asfaltenos têm massas moleculares variáveis (Speight, 1991) e uma tendência natural de se aglomerarem quando são dissolvidos em solventes não-polares (Speight, 1999).

A estabilidade e o grau de dispersão entre as frações polar e apolar dependem da composição química do petróleo (Kawanaka et al., 1991). A taxa polar/apolar e a taxa leves/pesados são os fatores responsáveis pela estabilidade das misturas e frações do petróleo (Mansoori, 1997).

O aproveitamento do petróleo ocorre pelo seu fracionamento, o qual é feito através de destilação. Os teores de compostos pesados irão determinar as quantidades de resíduos resultantes desta etapa. O processamento destes resíduos constitui a parte mais problemática da indústria de refino pela facilidade que apresentam em sofrer decomposição térmica e de produzir coque.

O problema da incrustação é devido à deposição que ocorre quando resíduos pesados de petróleo são aquecidos, misturados ou pirolizados em processos de viscosidade ou na destilação a vácuo (Schabron et al., 2001b). As frações leves do petróleo são facilmente destiláveis enquanto que as frações pesadas sofrem decomposição térmica antes de volatilizarem, se transformando, parte em produtos mais voláteis, e parte em coque, que

provoca incrustação e entupimentos nos equipamentos. Este fato tem levado a vários estudos e pesquisas para determinar os mecanismos responsáveis pelo fenômeno, principalmente para determinar as constantes de cinética das reações e quais as melhores composições de resíduos de petróleo para se obter o coque siderúrgico, usado na indústria siderúrgica, e o coque para emprego industrial destinado à fabricação de grafite, largamente utilizada na indústria de alumínio e indústrias eletroquímicas (Martinez-Escandell et al., 1999). Por outro lado, estes mesmos estudos podem ser usados para prevenir e diminuir a influência deste fenômeno nos processos onde não se deseja a formação do coque (Bombardelli et al., 2004).

Avaliando os trabalhos encontrados na literatura, verifica-se a relativa importância da composição do resíduo no processo da formação de coque. A presença de hidrogênio facilmente substituível aumenta o período de indução e reduz os valores de cinética de forma bastante significativa. Outro fato muito conhecido é a característica coloidal que os asfaltenos conferem ao petróleo e aos fatores qualitativos que provocam sua desestabilização (Mansoori, 1997).

Muitos trabalhos foram realizados com o objetivo de elucidar os mecanismos de decomposição térmica das frações pesadas do petróleo e em particular dos asfaltenos, porém alguns são mais relevantes. Entre eles, os trabalhos de Savage et Klein (1985, 1988), onde se procurou levantar os valores de cinética na decomposição dos asfaltenos, com e sem a presença de solventes doadores de hidrogênio, de forma a medir a influência dos maltenos durante as reações de craqueamento e Banerjee et al. (1986), que submeteu várias amostras de resíduo pesado, separado em frações, a reações de craqueamento entre 395°C e 510°C, com o objetivo de determinar as constantes de cinética. Os trabalhos de Savage et Klein (1985, 1988) foram completados por Wiehe (1992, 1993) sendo o primeiro a associar a formação de coque com a precipitação dos asfaltenos e onde ficou explícita a influência dos maltenos sobre o período de indução na formação do coque. Assumindo reações de primeira ordem, Wiehe (1992, 1993) apresenta um modelo matemático baseado no balanço material e na interpretação do resíduo como

formado por duas classes químicas: os maltenos e os asfaltenos, que permite determinar as constantes de cinética da conversão destes reagentes em produtos finais, com 4 produtos considerados: voláteis, maltenos não-reagentes, asfaltenos não-reagentes e coque.

Alguns trabalhos consideram apenas a questão da estabilidade do petróleo e aos fatores responsáveis pela desestabilização (Speigth, 1999; Kawanaka et al., 1991; Mansoori, 1997) enquanto outros consideram a influência do enxofre como fator que aumenta a cinética de formação de coque (Zhao et Gray, 2001; Rahmani et al., 2002).

Entre os trabalhos mais pertinentes às operações de destilação a vácuo e o processo de coqueificação estão os trabalhos de Schabron et al. (2001a, 2001b, 2001c, 2002), onde é apresentado um modelo baseado na utilização dos parâmetros de Heithaus (1962) para prevenir a deposição dos asfaltenos durante a destilação, de forma a minimizar o coqueamento do resíduo conjuntamente com a otimização na obtenção de destilados. Entretanto, este modelo é qualitativo e serve para predizer quando se inicia a formação de coque, nada informando a respeito da quantidade do coque formado.

***Influência do fluxo de calor e da temperatura.*** O aumento da velocidade do fluido retira ou arrasta as partículas sólidas depositadas pela ação do atrito junto às paredes (Paterson e Fryer, 1988). Se a incrustação for considerada como resultado de uma reação química, então o aumento da temperatura acelera este efeito visto que um aumento de temperatura normalmente implica num aumento da velocidade de reação (Watkinson e Wilson, 1997). A influência da temperatura é expressa pela Lei de Arrhenius, mostrada na eq. (8). Nos locais onde o fluido tenha um sobreaquecimento pode resultar em craqueamento em maior grau pelo excesso de temperatura, produzindo como subprodutos, substâncias que aderem fortemente à superfície do recipiente. Em alguns casos a temperatura pode diminuir a tendência de incrustação, como nos casos de cristalização mineral, quando um aumento da temperatura pode favorecer a dissolução dos sais cristalizados (Bott, 1997).

Em sistemas reacionais de fluxo contínuo, a variação de energia é dada pelo balanço energético, representado pela eq. (13).

$$\frac{dE}{dt} = \dot{q} - \dot{W} + \sum_{ent} \left( \xi_{ent} + \frac{u_f^2}{2g_0} + \frac{g_0}{g} \cdot Z_{ent} \right) m_{ent} - \sum_{sai} \left( \xi_{sai} + \frac{u_f^2}{2g_0} + \frac{g_0}{g} \cdot Z_{sai} \right) m_{sai} \quad (13)$$

esta equação apresenta um balanço entre o calor fornecido ao sistema reacional,  $\dot{q}$  [ $J/s$ ], o trabalho desenvolvido pelo sistema,  $\dot{W}$  [ $J/s$ ], o total de energia que entra com o fluido, fornecida pelo somatório da 3ª parcela e o total de energia que deixa o sistema, fornecida pela 4ª e última parcela, e que resulta na variação de energia do sistema em função do tempo, o qual para condições de regime permanente, deve ser obrigatoriamente nulo. Considerando a massa depositada desprezível em relação à massa total do fluido, pode-se aceitar que a massa de fluido na entrada é aproximadamente igual à massa de fluido na saída. O trabalho desenvolvido pelo sistema reacional, a energia cinética e a energia potencial mecânicas também podem ser desprezados, de forma que a eq. (13) assume a forma da eq. (14) (Hill Jr., 1977),

$$\dot{q} = \sum_{sai} \xi_f \cdot \dot{m}_f - \sum_{ent} \xi_f \cdot \dot{m}_f \approx \Delta H \quad (14)$$

onde  $\dot{q}$  é o calor fornecido ao sistema [ $J$ ],  $\xi_f$  é a entalpia do fluido [ $J/kg$ ],  $\dot{m}_f$  é a vazão mássica do fluido [ $kg/s$ ] e  $H$  é a entalpia total do sistema [ $J$ ]. Esta equação informa que a quantidade de produtos a ser obtida numa reação química depende da energia fornecida ou retirada do sistema. Como a variação de energia do sistema deve ser nula, a diferença é suprida pelo fornecimento ou retirada de calor.

***Influência da velocidade do fluido e tipo de escoamento.*** Geralmente em trocadores de calor, a incrustação diminui com o aumento da velocidade do fluido. Isto ocorre porque o aumento da velocidade do fluido aumenta a taxa de transferência de calor e diminui a temperatura da parede, na interface com a incrustação. Entretanto, alguns pontos importantes abaixo descritos devem ser observados (ESDU, 1986):

- Se a taxa de *incrustação* for controlada por transferência de massa da região *bulk* para a parede, então um aumento da velocidade aumenta a taxa de difusão, podendo resultar num aumento da incrustação;
- Se o depósito é fracamente aderido à parede, então a tensão de cisalhamento do fluido junto à parede (interface do fluido com a incrustação) pode provocar erosão e diminuir a incrustação;
- Se o material incrustante é formado na camada limite adjacente à superfície aquecida, onde a taxa de conversão pode ser bastante elevada devido à alta temperatura, então a massa de material incrustante formada pode voltar ao meio fluido, por difusão. Um aumento da velocidade tende a diminuir a espessura da camada limite e com isto pode aumentar a transferência de massa do material incrustante de volta à região de escoamento completamente desenvolvido, reduzindo a taxa de incrustação;

A influência do tipo de escoamento está relacionada à espessura da camada limite. Nos trocadores de calor, é a região onde ocorrem as reações que originam a incrustação devido à temperatura (Paterson e Fryer, 1988). No modelo sugerido por Paterson e Fryer (1988), a incrustação é formada proporcionalmente à espessura do filme produzido pela camada limite térmica sendo este o volume reacional usado para efeito de cálculo do montante de material incrustante gerado.

Segundo Paterson e Fryer (1988), quanto à influência da velocidade do fluido, pode-se classificar as incrustações em três classes distintas:

- *Classe 1.* Incrustação controlada pela fase fluida, onde a taxa de incrustação diminui com o aumento da velocidade do fluido;
- *Classe 2.* Aquelas em que a taxa de incrustação independe da velocidade do fluido, então são tipicamente controladas por uma reação entre o precursor e a superfície da tubulação;



- *Classe 3.* Aquelas em que a taxa de incrustação aumenta com o aumento da velocidade do fluido. Estas são controladas por reações de superfície combinadas com transferência de massa para a superfície.

***Influência da pressão.*** A pressão influencia a temperatura de ebulição, de tal forma que a diminuição da pressão faz com que o fluido mude de estado de líquido para vapor em temperaturas menores, reduzindo a possibilidade de craqueamento. O emprego da destilação a vácuo aproveita esta propriedade, destilando muitas das substâncias que se decomporiam se fossem destiladas nas condições atmosféricas. A aplicação do princípio de Le Chatelier mostra, porém, que a diminuição da pressão tende a favorecer as reações de craqueamento. O aumento da produção de voláteis tende a diminuir a pressão do sistema, de forma que o uso de baixas pressões tem aplicação restringida a um ponto ótimo.

***Outras influências.*** Outras propriedades que podem influenciar as reações químicas em um fluido, além das acima citadas, são a atividade e a seletividade catalítica da parede sobre o fluido (Hill Jr., 1977). A parede metálica dos tubos pode exercer a função de catalisador ou exercer atração por polaridade (Mansoori, 1997; Oliveira, 1997). Como exemplo pode-se citar a presença do níquel dos aços inox, o qual possui atividade catalítica nas reações de decomposição térmica envolvendo o hidrogênio. A presença de substâncias solventes facilita a retirada das partículas por dissolução (Watkinson e Wilson, 1997). A presença de substâncias de caráter químico redutor pode diminuir a tendência de incrustação, se esta resultar de um processo de oxidação (Watkinson e Wilson, 1997).

## **2.5- AS REAÇÕES QUÍMICAS DA INCRUSTAÇÃO POR COQUE NO PROCESSAMENTO DE PETRÓLEO.**

Analisando as incrustações do ponto de vista químico, de uma forma genérica Watkinson e Wilson (1997) apresentaram o fenômeno através do

esquema mostrado na Figura 6. O diagrama mostra que os precursores da incrustação são formados por reações químicas a partir de substâncias reagentes, que ocorrem no meio fluido devido, principalmente, ao efeito da temperatura.

Várias etapas são possíveis no processo de formação deste tipo de incrustação. As reações, os transportes dos reagentes, dos precursores solúveis e dos precursores insolúveis podem coexistir simultaneamente. A análise de incrustações onde estão envolvidas reações químicas implica em conhecer ou identificar os *reagentes* e os *precursores*, em determinar a cinética das reações envolvidas ( $r_1$ ,  $r_2$ ) e também determinar se a fase sólida da incrustação inicia-se no interior do meio líquido, na região de filme, ou na interface da superfície incrustada com o fluido. Quando estes fatores forem conhecidos, os modelos matemáticos disponíveis podem ser usados para descrever o processo de incrustação de forma quantitativa.



Figura 6 – A incrustação como uma reação.

Em contraste com outros tipos de incrustação, os casos de incrustação por substâncias orgânicas são governados principalmente pelo envelhecimento dos depósitos e a tarefa mais difícil é identificar a substância precursora.

De uma forma genérica, as reações possíveis que podem existir num processo de incrustação estão mostradas na Figura 7, onde se visualiza os caminhos prováveis, que podem ocorrer no meio fluido ou junto à superfície de incrustação. Resumidamente, pode-se entender o processo partindo de uma substância reagente **A**. Devido à temperatura ou a um outro fator qualquer a substância **A** reage quimicamente produzindo o agente incrustante ou o agente precursor da incrustação **B**. O fenômeno pode ocorrer no meio fluido e os produtos migram para a parede da tubulação agregando-se de forma sólida e cristalina **B\***. Alternativamente, o reagente **A** é afetado somente na região da

camada limite térmica, sofrendo uma deposição ou cristalização por causas físico-químicas induzidas pelo calor, formando  $A^*$ .  $A^*$  pode continuar reagindo e produzindo  $B^*$  o qual é a substância incrustada.  $A^*$  ou  $B^*$  podem sofrer com a ação do tempo um envelhecimento onde uma série de reações de polimerização pode acontecer gerando a incrustação final  $C$ . Nos casos mais simples, de deposição devido aos efeitos da gravidade, a substância  $B$  pode simplesmente flocular e se depositar sobre a parede.

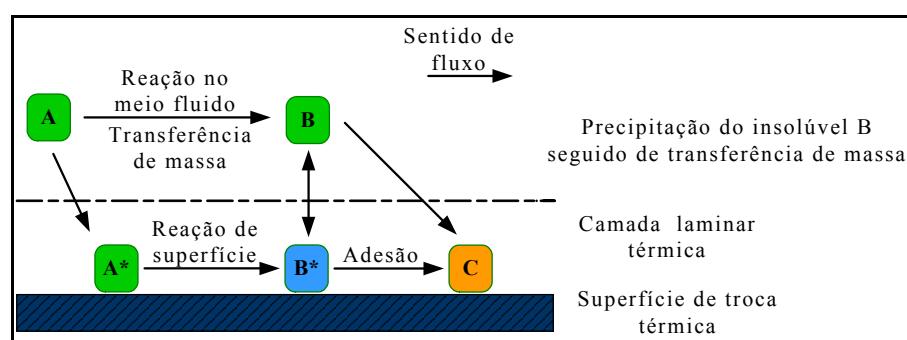


Figura 7 – Esquema das reações possíveis que podem ocorrer num fenômeno de incrustação (Watkinson e Wilson, 1997).

É conhecido desde meados do século XIX, que na destilação do petróleo, somente uma fração é retirada na forma de um hidrocarboneto límpido. As frações mais pesadas tendem a ser coloridas aumentando de intensidade até o negro intenso. Estas frações não conseguem ser destiladas porque nunca atingem o ponto da ebulição. Elas sofrem a decomposição térmica antes de destilar, produzindo uma mistura aleatória de substâncias voláteis e uma outra fração, que se deposita como um resíduo rico em carbono, conhecido como *coque*. Esta tendência foi desde cedo usada para aumentar a produção de produtos leves como GLP, gasolina e diesel, inicialmente através de um processo de craqueamento térmico e, posteriormente, através do uso de catalisadores específicos que tornaram este processo menos energético, mais econômico e mais seletivo quanto aos produtos obtidos. É conhecido também que entre os vários tipos de petróleo existentes, alguns são incompatíveis com outros e quando misturados sofrem uma desestabilização formando um depósito sólido. Estudos sobre a natureza destes depósitos indicaram tratar-se de um conjunto de substâncias de

estrutura química complexa em que se destacam as substâncias de cadeia cíclica contendo átomos diferentes do carbono (heterocíclicas). Estes depósitos compõem uma pseudo-substância (uma classe de solubilidade) conhecida como *asfalteno*. Os óleos separados dos asfaltenos recebem o nome genérico de *maltenos*, contendo todos os demais hidrocarbonetos existentes no petróleo, os quais podem ser separados em outras classes, segundo algumas propriedades físicas ou químicas. Entre as classes mais importantes destacam-se:

- As **parafinas**, fração formada por hidrocarbonetos saturados e insaturados de cadeia carbônica linear aberta com qualquer quantidade de átomos de carbonos;
- Os **naftenos**, fração formada por hidrocarbonetos de cadeia cíclica;
- Os **aromáticos**, fração formada por hidrocarbonetos que apresentam o anel benzênico em suas moléculas ou que apresentem aromaticidade;
- As **resinas**, fração de substâncias que têm moléculas do tipo linear, aberta e com átomos diferentes de carbono em suas estruturas, dando características polares a estas substâncias, diferentemente dos hidrocarbonetos que são apolares.

As parafinas, os naftenos, os aromáticos e as resinas compõem os maltenos identificados como HS (do inglês, *n-heptano soluble*). Os asfaltenos são tratados como HITS (do inglês, *n-heptano insoluble, tolueno soluble*). Os *carbenos* e *carbóides*, já foram descritos anteriormente e são considerados atualmente como componentes do coque. A separação do coque e dos asfaltenos do petróleo é simples e puramente gravimétrica, enquanto que a separação das demais frações dos maltenos resultantes envolve processos de destilação, extração ou cromatografia.

A estabilidade e as incompatibilidades entre os vários tipos de petróleo podem ser explicadas pela teoria dos colóides e pela teoria das misturas

ternárias (Speight, 1999). Pode-se considerar o equilíbrio do petróleo e suas composições como sendo 50% coloidal e 50 % em equilíbrio por solubilidade (Kawanaka et al., 1991).

O craqueamento térmico de resíduo de vácuo na presença de substâncias doadoras de hidrogênio, como a tetralina, um composto derivado do naftaleno parcialmente hidrogenado, ou frações de petróleo do tipo aromáticas hidrogenadas, fornecem produtos de melhor qualidade, com geração de coque muito pequena quando comparado aos resultados de um craqueamento térmico simples (Savage et Klein, 1985). Este fato mostra a dependência da formação do coque com a presença de hidrogênio facilmente transferível, o qual pode ser encontrado na *fração malteno* sob a forma de naftas.

Levinter et al. (1966), postularam que o coque é produzido como um subproduto da decomposição térmica de uma seqüência de polimerização/condensação, onde uma parte dos óleos constituintes do petróleo converte-se progressivamente em resinas, asfaltenos, carbenos e carbóides. Os *óleos*, compreendendo todas as classes de hidrocarbonetos, solúveis em n-heptano (HS) tendem a se converter progressivamente em *resinas*, também solúveis em heptano, e estas, na seqüência convertem-se em *asfaltenos*, classe considerada heptano insolúvel e tolueno solúvel (HITS). Com o progresso da reação, os asfaltenos vão se convertendo em *carbenos*, que constituem a fase inicial do coque e posteriormente ao coque com características de grafite, denominados de *carbóides*.

Muitos outros pesquisadores (Magaril et Aksenora, 1968; Takatsuka et al., 1989a) realizaram trabalhos semelhantes e verificaram a existência de um período de indução, não previsto pelo modelo acima. Magaril et Aksenora, (1968) ainda postularam que o coque é formado devido à separação de fase entre asfaltenos e maltenos, mas apresentaram dados que levam a cinética de ordem zero, quando em termólises, se esperam reações de primeira ordem (Wiehe, 1993). Outros pesquisadores (Yan, 1987; Sosnowski e Turner, 1980; Takatsuka et al., 1989b) também apresentaram um mecanismo onde o coque resultava de uma separação de fases entre maltenos e asfaltenos, mas não

incluíam nenhum modelo de cinética ou negligenciavam dados para estes modelos.

Savage et Klein (1985), realizando experimentos concentrados apenas em asfaltenos separados de resíduos pesados, verificaram períodos de indução variáveis com as temperaturas de reação, e que se tornavam nulos quando a temperatura chegava próximo de 450°C.

Nas reações realizadas por Savage et Klein (1988), observa-se aparente cinética de primeira ordem no desaparecimento dos asfaltenos resultando como produtos: gases, maltenos, asfaltenos residuais e coque. As reações de craqueamento ocorreram em experimentos laboratoriais, onde os asfaltenos foram submetidos a temperaturas de 350°C, 400°C e 450°C, por tempos de até 120 minutos, na forma pura e na forma misturada com tolueno ou tetralina, de onde se verificou a influência do meio sobre o período de indução. As reações dos asfaltenos puros e na presença de tolueno mostraram uma constante de cinética entre 0,025 e 0,030 min<sup>-1</sup>, enquanto que a cinética para as reações em tetralina mostrou uma constante aproximada de 0,008 min<sup>-1</sup>. As mesmas reações também foram executadas na presença de hidrogênio. Os resultados foram praticamente isentos de coque, e as reações em tolueno e tetralina apresentaram praticamente a mesma constante de cinética aproximada de 0,008 min<sup>-1</sup>. A pirólise dos asfaltenos em tetralina e a hidropirólise em tolueno tem menores taxas de produção de coque e períodos de indução maiores que a pirólise dos asfaltenos puros, onde os asfaltenos devem se comportar como doadores de hidrogênio (Savage et Klein, 1988). Aqui mais uma vez fica demonstrada a influência do hidrogênio e que a presença de substâncias doadoras de hidrogênio na fração maltenos irá determinar o período de indução para o aparecimento do coque.

Enquanto alguns autores consideram as reações de craqueamento como sendo de polimerização (Takatsuka et al., 1989a, b) e outros consideram como reações de redução de massa molecular e aumento de aromaticidade (Savage et Klein, 1989). Wiehe (1992) admite o processo como sendo uma combinação de ambos, enfatizando o fato de que as reações de polimerização são na

verdade um processo de oligomerização, onde a condensação pode envolver a combinação de 2 a 5 moléculas (Wiehe, 1992).

O modelo proposto por Takatsuka et al. (1989a) admite, no caso de incrustação, que devido à baixa conversão, apenas a fração malteno, representada pela letra  $C_1$ , reaja gerando os demais produtos  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$  e  $C_8$ , na seqüência.

$C_1$  é a concentração da fração malteno,  $C_2$  é a concentração da fração asfalteno presentes no óleo,  $C_3$  é a concentração da fração carbeno,  $C_4$  é a concentração da fração carbóide. Ambos  $C_3$  e  $C_4$  juntos constituem por definição os componentes do coque (produtos insolúveis ao tolueno).  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$  e  $C_8$  são produtos do craqueamento, constituídos principalmente por parafinas, estimados através do uso de curvas de destilação e da temperatura equivalente para as condições atmosféricas.  $C_5$  é a fração que vaporiza no intervalo de 370°C e 538°C,  $C_6$  é a fração que vaporiza no intervalo de 260°C a 370°C,  $C_7$ , é a fração que vaporiza no intervalo de 150°C a 260°C e  $C_8$  vaporiza a temperaturas abaixo de 150°C. Por ter sido usado como carga um resíduo pesado, admitiu-se que o mesmo nas condições iniciais não possuía nenhuma fração vaporizável abaixo de 538°C, antes de sofrer o processo de craqueamento.

Os valores de  $C_1$  a  $C_8$ , são obtidos pela resolução simultânea das equações originadas pelo balanço material sobre cada espécie, ao longo do deslocamento do fluido, empregando o método matemático de solução de equações não-lineares de Newton-Raphson. O balanço material resulta da equivalência imposta pela eq. (15), a qual aplica o princípio do Teorema de Gauss sobre o volume de controle de um reator tubular, mostrado na Figura 8, originando a expressão diferencial apresentada pela eq. (16).

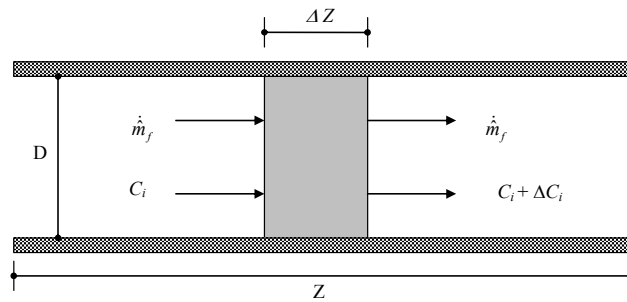


Figura 8 – Modelo de reator tubular (Takatsuka et al., 1989a).

$$A.G_f.dC_i = A.dZ.\rho_i.r_i \tag{15}$$

$$\frac{dC_i}{dZ} = \frac{\rho_i}{G_f} r_i \tag{16}$$

Do balanço material do volume de controle da Figura 8 resulta a eq. (16) que mostra que a variação da concentração de cada componente é diretamente proporcional à taxa de reação química,  $r_i$ , e inversamente proporcional à vazão mássica por unidade de área do fluido,  $G_f$  [ $kg_f/(m^2.s)$ ]. Os valores de  $r_i$  [ $kg_i/(kg_f.s)$ ] são considerados resultantes de reações químicas de cinética de 1ª ordem, conforme mostrado nas equações abaixo:

$$r_1 = -k^*C_1 \tag{17}$$

$$r_2 = k_{12}.C_1 - k_{23}.C_2 \tag{18}$$

$$r_3 = k_{23}.C_2 - k_{34}.C_3 \tag{19}$$

$$r_4 = k_{34}.C_3 \tag{20}$$

$$r_5 = k_{15}.C_5 \tag{21}$$

$$r_6 = k_{16}.C_6 \tag{22}$$

$$r_7 = k_{17}.C_7 \tag{23}$$

$$r_8 = k_{18}.C_8 \tag{24}$$



onde

$$k^* = k_{12} + k_{15} + k_{16} + k_{17} + k_{18} \quad (25)$$

Os valores das concentrações ao longo do tubo, determináveis através de ensaios químicos, fornecem os valores experimentais para as 8 constantes de cinética, tornando possível o emprego do modelo descrito.

Ao longo do tubo, a rigor, apenas as concentrações  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  são importantes e são usadas para prever o grau da incrustação.

Wiehe (1992), seguindo os passos de Savage et Klein (1988) e usando cromatografia, fracionou amostras de resíduos de vácuo em suas classes básicas, *óleos*, *resinas* e *asfaltenos*, e submeteu-as, separadamente, ao craqueamento a 400°C pelo período de 1 hora. Os resultados obtidos são mostrados no esquema da Figura 9, onde cada classe, após o craqueamento, tende a produzir substâncias de massa molecular menor e mais volátil simultaneamente com algumas com massa molecular maior e menos volátil. Na Figura 9, **S** é a fração das substâncias saturadas (basicamente parafinas) as quais ao serem craqueadas geram em sua totalidade apenas substâncias também parafínicas, mas mais voláteis que as reagentes. **AR** é a fração das substâncias aromáticas. A decomposição dos aromáticos gera saturados voláteis e não-voláteis molecularmente menores que os aromáticos originais, mas também aparece uma fração molecular maior, com propriedades físico-químicas típicas das resinas. Da mesma forma, as resinas, representadas pela letra **R**, geram na decomposição, aromáticos e saturados, voláteis e não voláteis também acompanhados de uma fração molecularmente maior, conhecida por asfaltenos e representados na Figura 9 pela letra **A**. O coque aparece apenas na decomposição térmica dos asfaltenos, representado pela letra **C**, o que levou a Wiehe (1992) concluir que é a fração asfaleno a responsável pela formação do coque.

Posteriormente, dividindo amostras de resíduo de vácuo nas suas duas classes principais, *asfaltenos* e *maltenos* e submetendo-as ao craqueamento a

400°C durante 60 minutos, Wiehe (1993) propõe um modelo de cinética baseado na separação de fase entre maltenos e asfaltenos.

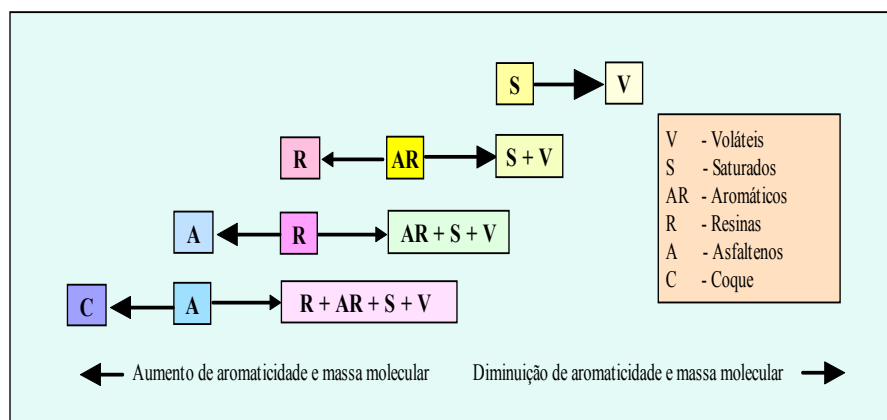


Figura 9 – Diagrama das reações na decomposição térmica (Wiehe, 1992).

A Figura 10 mostra os resultados do craqueamento das frações asfaltenos isolados, maltenos isolados e do resíduo integral. Pela análise pode-se verificar que a fração asfaltenos inicia imediatamente a produção de coque, enquanto que a fração maltenos apresenta um período de indução aproximado de 90 minutos e o resíduo integral apresenta o período de indução de 45 minutos.

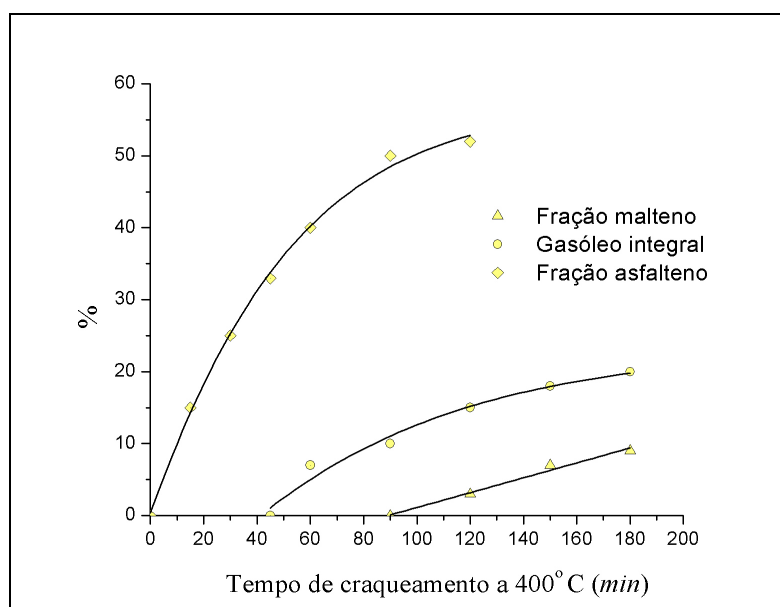


Figura 10 – Coque produzido por craqueamento térmico (Wiehe, 1993).

Se as reações de craqueamento dos maltenos e dos asfaltenos fossem paralelas, seria de se esperar que no craqueamento do resíduo de composição integral, o coque aparecesse desde o início da reação, com teores proporcionais à concentração de asfaltenos inicialmente presentes no resíduo (Wiehe, 1993). O craqueamento da fração malteno isolada mostrou outros resultados interessantes, apresentados na Figura 11. O decréscimo da fração malteno segue uma aparente cinética de primeira ordem, gerando produtos voláteis e mostrando inicialmente um aumento nos teores da fração asfalteno até atingir um limite máximo, que coincide com o final do período de indução.

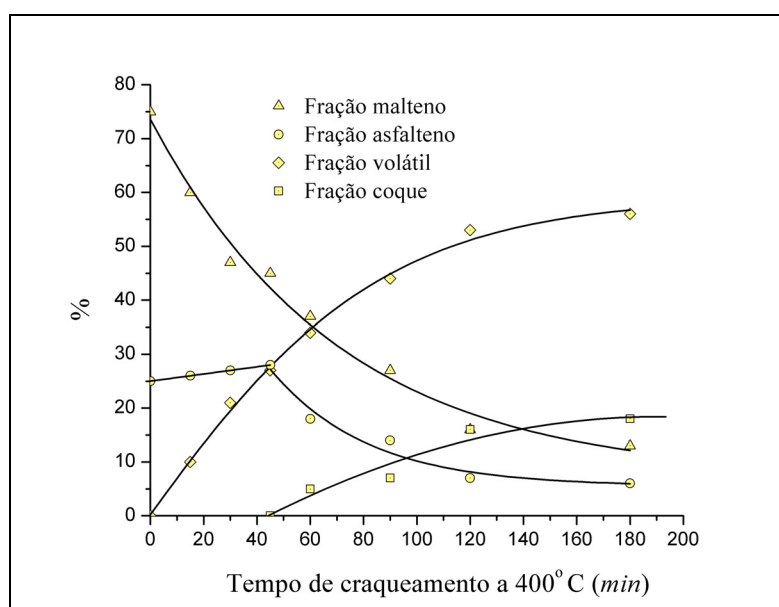


Figura 11 – Quantidade de coque obtida no craqueamento de resíduo de vácuo integral a 400°C (Wiehe, 1993).

O máximo de solubilidade dos asfaltenos nos maltenos é proporcional à quantidade total dos produtos heptano solúvel (Wiehe, 1993). Para justificar este comportamento, Wiehe (1993) apresentou o modelo de cinética baseada em duas reações ocorrendo em paralelo, representadas pelas Eq. (26) e (27).



onde  $a$ ,  $m$  e  $n$  são coeficientes estequiométricos,  $H^+$  é a massa da fração malteno reagente e  $A^+$  é a massa da fração asfalteno reagente.  $V^*$  é a massa da fração volátil,  $H^*$  é a massa da fração malteno produto, não voláteis e  $A^*$  é a massa da fração chamada de núcleos asfáltênicos, todos produzidos durante o transcorrer da reação de decomposição térmica.  $k_H$  e  $k_A$  são, respectivamente, as constantes de cinética da conversão da fração malteno e da fração asfalteno. As duas reações ocorrem de forma paralela e ambas apresentam uma cinética aparentemente de primeira ordem. Durante o período de indução, ou seja, o período pré-coque, a fração asfalteno reagente produz apenas substâncias de baixa massa molecular. Enquanto a fração asfalteno permanece dissolvida na fração malteno, existe hidrogênio transferível de forma suficiente para completar os radicais livres formados pelo craqueamento, de tal forma que a recombinação dos núcleos asfáltênicos é menos freqüente. À medida que a reação prossegue a concentração da fração asfalteno continua a aumentar enquanto que a concentração da fração malteno diminui, devido à transformação imposta pelas reações de craqueamento, que ocorre até ser atingido o limite de solubilidade da fração asfalteno na fração malteno.

Após atingir o limite de solubilidade  $A_{\max}^*$ , definido pela Eq. (28), toda fração asfalteno em excesso separa-se do meio fluido por precipitação, representada por  $A_{ex}^*$  na Eq. (29). Os núcleos asfáltênicos precipitados separam-se da fração malteno e constituem uma mistura empobrecida em hidrogênio transferível. Se as reações de craqueamento continuam, as recombinações entre núcleos asfáltênicos tornam-se mais freqüentes formando o coque e frações heptano-solúveis como produtos, mostrado conforme a reação química apresentada na Eq. (30).

$$A_{\max}^* = \zeta \cdot (H^+ + H^*) \quad (28)$$

$$A_{ex}^* = A^* - A_{\max}^* \quad (29)$$

$$A_{ex}^* \xrightarrow{\infty} (1-y)TI + yH^* \quad (30)$$

Nas Equações (28), (29) e (30),  $\zeta$  é o fator de solubilidade [ $m^{-3}$ ],  $TI$  é a quantidade de coque [ $mol$ ], tida como insolúveis em tolueno e  $y$  é o fator estequiométrico. Wiehe (1993) usa o conceito de reação com velocidade infinitamente grande para representar a conversão do precipitado por separação de fase em coque. A concentração de asfaltenos varia muito pouco no período de indução. Este fato se deve à alta reatividade na decomposição térmica que esta classe de substâncias possui. Em termos de massa, a quantidade de asfaltenos deveria aumentar, pois surge como produto da decomposição térmica da fração malteno, entretanto, a fração asfalteno original também sofre decomposição térmica, liberando frações voláteis e isso mantém a concentração total da fração asfalteno praticamente constante.

Comparando o mecanismo adotado por Wiehe (1993) com o modelo de Takatsuka et al. (1989a), percebe-se que Takatsuka et al. (1989a) adota um processo a duas reações acopladas sendo a primeira, uma reação de decomposição térmica que ocorre com a fração malteno e a segunda, uma reação de condensação da fração asfalteno. Wiehe (1993) adota duas reações paralelas de decomposição térmica, para ambas as frações malteno e asfalteno, até ser atingida a condição de saturação da fração núcleo asfalteno, quando inicia o processo de condensação resultando no coque como produto. Segundo o modelo de Wiehe (1993), quando os núcleos aromáticos encontram a saturação no meio fluido, inicia-se o processo de separação da fase líquida, formando precipitado. A ocorrência de novas reações com os núcleos precipitados, leva à condensação destes núcleos formando estruturas de grandes massas moleculares, as quais podem formar uma nova fase líquida separada, conhecida na literatura pelo nome *mesofase*. Esta diferença básica explica o período de indução existente no processo, que não é explicado pelo modelo de Takatsuka et al. (1989a).

Zhao et Gray (2001), conduziram experimentos de decomposição de asfaltenos influenciados pela massa molecular e pelo conteúdo inicial de enxofre das amostras. As conclusões apresentadas reforçam os modelos propostos por Wiehe (1993). Segundo Zhao et Gray (2001), os asfaltenos sofrem redução drástica da massa molecular durante o craqueamento e a

formação de coque se torna significativa somente após os asfaltenos terem a massa molecular reduzida por um fator de 5. Significa dizer que os asfaltenos não são os verdadeiros precursores do coque, se o processo é pensado como um processo de polimerização. A tendência que leva a formação do coque reside na qualidade dos intermediários formados durante o processo. Outro fato que tem uma importância significativa no processo de craqueamento é o enxofre presente no resíduo, o qual torna o processo mais rápido quanto maior for o seu conteúdo (Zhao et Gray, 2001).

Gentzis et al. (2001) trata da capacidade que particulados carbonáceos possuem em retardar a formação de coque durante as operações de craqueamento ou hidrocraqueamento. A presença de sólidos durante a formação da *mesofase* pode restringir o crescimento dos núcleos. De acordo com a teoria de nucleação, o tamanho que os núcleos podem assumir depende da quantidade de núcleos formados. Assim, se a quantidade de pontos iniciadores for grande, as partículas precipitadas tendem a permanecer pequenas, e no caso inverso, as partículas tendem a assumir grandes dimensões.

A adição de coque sólido reduziu o período de indução nas operações de craqueamento, enquanto que a adição de carvão adsorvente ou fuligem aumentou em mais de 10 minutos o tempo de indução. A explicação para a influência que os particulados têm sobre o período de indução encontra-se na capacidade de adsorção dos sólidos adicionados. A habilidade que o carvão adsorvente tem de reter os precursores do coque em sua estrutura porosa leva a um aparente aumento da viscosidade, a qual reduz o tamanho das partículas produzidas na *mesofase* e prolonga assim o tempo de indução. O aumento da viscosidade implica numa redução da taxa de difusão dos precursores da mesofase para os pontos de nucleação, levando a uma diminuição da taxa de crescimento dos núcleos e conseqüentemente, num aumento do período de indução.

Enquanto o coque adicionado possuía apenas  $1,65 m^2/g$ , o carvão adsorvente possuía algo em torno de  $150 m^2/g$ . Aumentando-se a área

superficial do carvão adsorvente de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $208 \text{ m}^2/\text{g}$  eleva-se em mais de 10 minutos o período de indução, além do incremento anteriormente verificado (Gentzis et al., 2001). Embora existam outras maneiras de aumentar o tempo de indução, entre elas, a adição de substâncias doadoras de hidrogênio, a adição de gasóleo aromático, ou realizar as operações de craqueamento em atmosfera de hidrogênio, a presença de carbono com elevada área superficial são efetivos na adsorção das moléculas mais polares e pesadas dos resíduos de vácuo, tais como as moléculas de asfaltenos, e os metais pesados (vanádio e níquel) (Gentzis et al. 2001).

Schabron et al. (2001a), com o objetivo de operar equipamentos livres do fenômeno da incrustação, mas com a máxima eficiência, sugere a adoção de índices de coqueificação, obtidos a partir dos parâmetros de Heithaus (1962), os quais medem a tendência do resíduo de formar coque. O emprego destes índices permite prever o início da formação de coque, mas não fornecem nenhuma informação quantitativa de quanto coque é formado.

Os parâmetros de Heithaus (1962) são baseados em dados de titulação de floculação de asfaltenos quando a amostra é titulada com um solvente fraco, tal como iso-octano. Geralmente três soluções de uma mesma amostra, em concentrações diferentes, são tituladas. A taxa de floculação  $FR$  é definida pela Equação (31), onde  $V_{sol}$  é o volume de tolueno [ $ml$ ] e  $V_{tit}$  é o volume do solvente [ $ml$ ] usado na titulação, o iso-octano. A concentração  $C$  de cada solução [ $g/ml$ ] é dada pela Equação (32), onde  $m_a$  é a massa de amostra usada na solução [ $g$ ].

$$FR = \frac{V_{sol}}{V_{sol} + V_{tit}} \quad (31)$$

$$C = \frac{m_a}{V_{sol} + V_{tit}} \quad (32)$$

A visualização dos resultados das titulações em gráfico fornece as interceptações com os eixos Y e X, respectivamente interpretadas como taxa de floculação máxima  $FR_{max}$  e concentração mínima  $C_{min}$ .  $FR_{max}$  é a medida do

parâmetro de solubilidade a uma diluição infinita na qual inicia a precipitação dos asfaltenos. Valores altos para  $FR_{max}$  indicam a presença de asfaltenos menos solúveis. A solubilidade dos asfaltenos depende da massa molecular ou do grau de polaridade. Assim, valores altos para  $FR_{max}$  indicam a presença de asfaltenos de elevada massa molecular ou grau de polaridade, ou ambos simultaneamente. O valor de  $C_{min}$  é a relação entre a massa de resíduo e o solvente, na qual, os asfaltenos têm iniciada a precipitação. Valores altos para  $C_{min}$  indicam sistemas menos estáveis. Na Figura 12 estão as curvas relativas a três amostras de resíduos de fundo de destilação obtidos à temperatura de, respectivamente, 275°C, 340°C e 370°C: **A**, **B** e **C**.

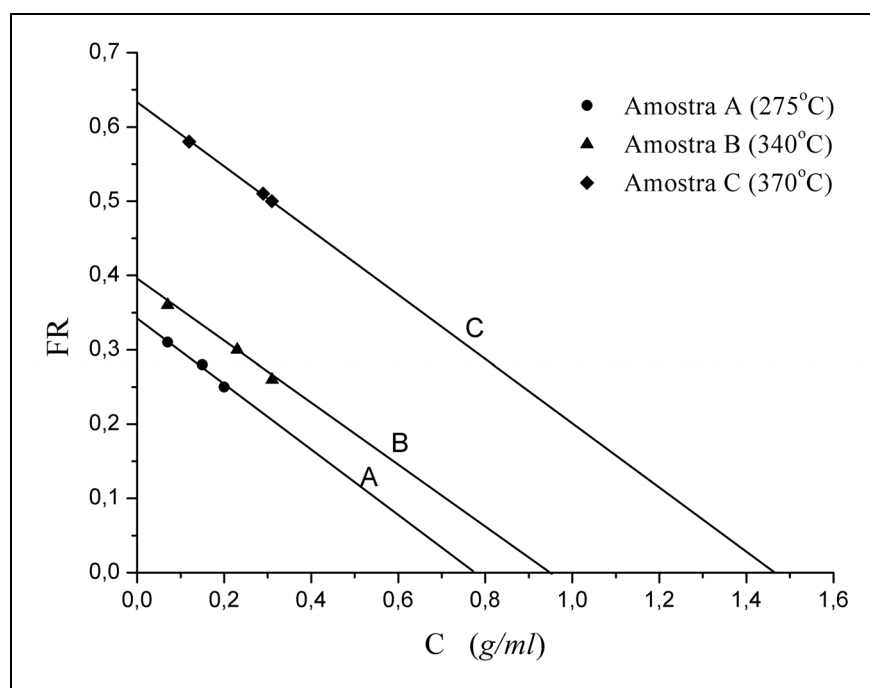


Figura 12 – Resultados da titulação de Heithaus em três amostras (Schabron et al., 2001a).

A partir destes dados, é definida a peptização dos asfaltenos  $p_A$ , pela expressão da eq. (33) e o poder solvente dos maltenos  $p_M$ , definido pela eq.(34) (Schabron et al., 2001a).

$$p_A = 1 - FR_{max} \quad (33)$$



$$p_M = FR_{max} \times \left( \frac{1}{C_{min}} + 1 \right) \tag{34}$$

O índice de coqueificação adotado por Schabron et al. (2001a), definido pela eq. (35), é razão entre a peptização dos asfaltenos  $p_A$  e a concentração mínima  $C_{min}$ , e este fato é baseado na observação que  $p_A$  diminui e  $C_{min}$  aumenta com o aumento da severidade do craqueamento.

$$CI = \frac{p_a}{C_{min}} \tag{35}$$

Valores próximos de 1 indicam resíduos praticamente estáveis, enquanto que valores próximos de zero, indicam as situações onde inicia a formação de coque, como mostra a Figura 13.

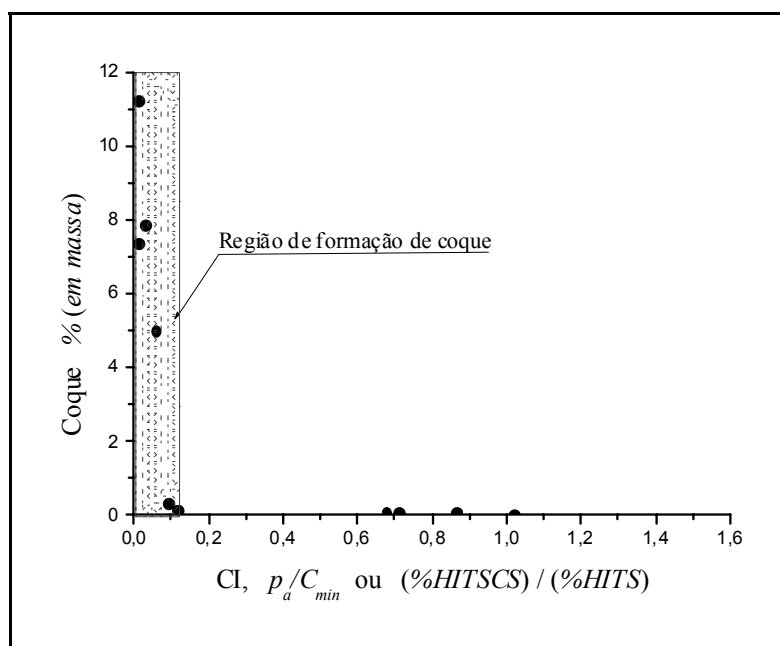


Figura 13 – Coque × índices de coqueificação (CI), (Schabron et al. 2001c).

Entretanto, o método de Heithaus (1962), para a obtenção dos índices é de difícil execução, causada pela falta de visualização do ponto onde inicia o processo de floculação, muito devido à cor da solução ser extremamente escura. Schabron et al. (2001a) sugere a adoção de outro índice, equivalente e obtido por via gravimétrica, definido como sendo a razão entre a quantidade

de asfaltenos insolúveis em n-heptano, mas solúveis em ciclohexano (HITSCS) e a quantidade total de asfaltenos insolúveis em n-heptano (HITS). Segundo Schabron et al. (2001c), ambas as relações fornecem valores comparáveis em magnitude e podem ser usados para estimar o início do processo de coqueificação.

Em termos químicos, a coqueificação resulta das reações de craqueamento das substâncias de alta massa molecular do petróleo e ocorrem como uma forma do sistema encontrar um equilíbrio químico-termodinâmico entre todas as substâncias existentes na mistura. Durante o processo de craqueamento, as moléculas mais pesadas quebram-se em moléculas menores e dão origem momentaneamente à formação de radicais livres, chamados de íons carbonium. Os íons carbonium de carbono terciário e os aromáticos são os mais estáveis. Quanto maior o tamanho da cadeia ou mais complexo for o núcleo aromático, mais estável será o íon carbonium (Abadie, 1997). Os tipos de reações que ocorrem durante um processo de craqueamento descritas sucintamente abaixo são: divisão beta, isomerização, desalquilação, ciclização, transferência de hidrogênio e a condensação (Abadie, 1997).

**Divisão beta.** A divisão beta é a reação de craqueamento propriamente dita. Ocorre sempre nas ligações C-C simples existentes nas parafinas saturadas. Não ocorrem nas ligações duplas ou triplas, nem em anéis aromáticos. Cada divisão gera dois radicais livres, capazes de seqüestrar átomos de hidrogênio de outras substâncias através da transferência de hidrogênio ou condensação. Esses radicais livres quando não compensados dão lugar a olefinas correspondentes.

**Isomerização.** A isomerização consiste no deslocamento de um radical (grupo  $H^+$  ou  $CH_3^+$ ) para outro átomo de carbono da molécula, de modo a encontrar uma conformação energética mais estável. Este rearranjo estrutural sempre tende para uma maior formação de hidrocarbonetos de cadeia ramificada os quais tem uma menor energia interna que os homólogos lineares e, portanto, mais estáveis.

**Desalquilação.** A desalquilação consiste na retirada das cadeias lineares laterais ligadas a núcleos aromáticos. Quanto maior a cadeia lateral mais fácil será a reação de desalquilação. A Figura 14, mostra um exemplo de reação deste tipo, onde um ramo lateral de um composto aromático sofre inicialmente uma ionização, convertendo-se num íon carbonium. O íon carbonium formado encontra seu ponto de melhor estabilização dividindo-se numa olefina e num íon carbonium exclusivamente aromático. Este íon carbonium embora sendo o mais estável entre todos os íons carbonium possíveis pode eventualmente ficar em equilíbrio com outro íon carbonium de carbono linear terciário.

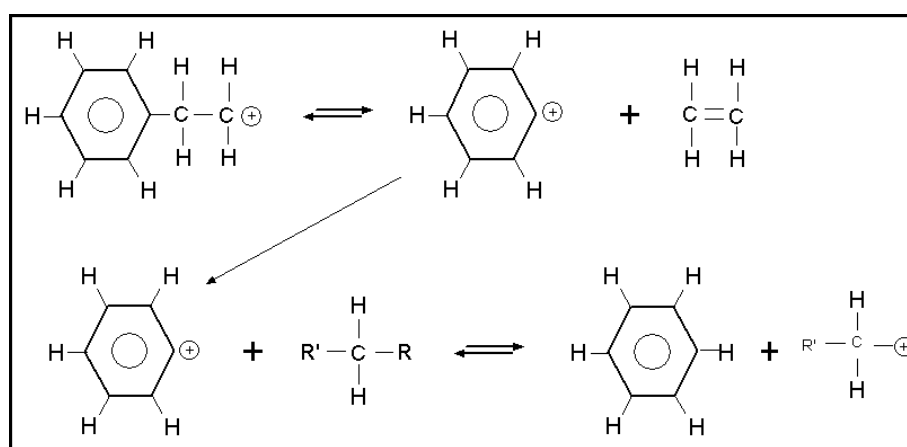


Figura 14 – Reação de desalquilação (Abadie, 1997).

**Ciclização.** A ciclização consiste no fechamento de um hidrocarboneto insaturado, contendo uma ligação dupla num dos extremos da cadeia, a qual se desfaz com o fechamento da cadeia, gerando um composto cíclico saturado (nafta), também mais estável que seu homólogo insaturado em termos energéticos.

**Transferência de hidrogênio.** A transferência de hidrogênio ocorre nas naftas, as quais têm seus hidrogênios retirados, convertendo-se progressivamente em hidrocarbonetos aromáticos. A Figura 15 mostra um exemplo típico de uma reação de transferência de hidrogênio. Elas ocorrem sempre entre compostos naftênicos e olefinas. À medida que a reação prossegue o composto naftênico converte-se gradualmente num composto

aromático e as olefinas reagentes convertem-se em compostos saturados (parafinas).

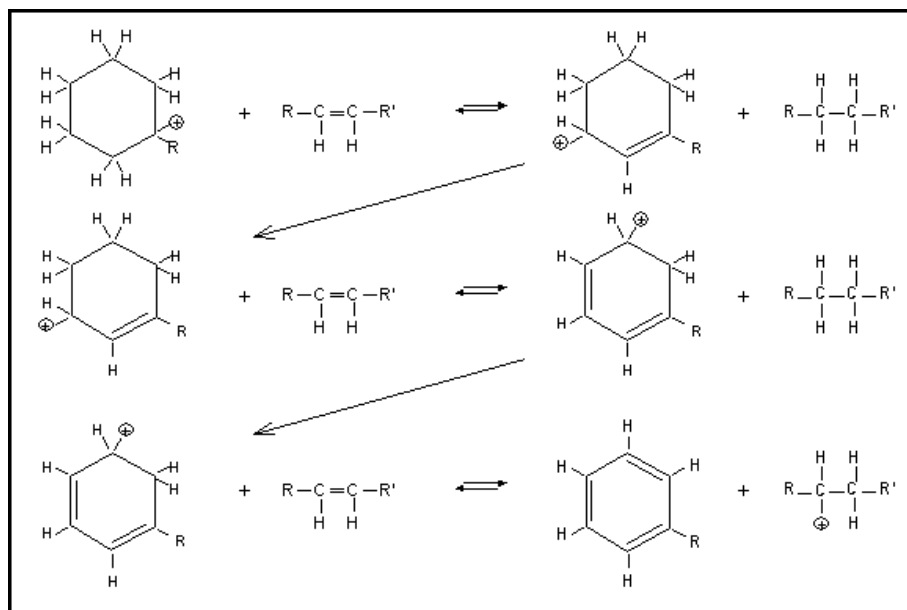


Figura 15 – Reação de transferência de hidrogênio (Abadie, 1997).

**Condensação.** A condensação ocorre entre núcleos aromáticos e hidrocarbonetos insaturados ou somente hidrocarbonetos aromáticos. A literatura cita três tipos de condensações conhecidas: i) a condensação entre um composto aromático contendo uma cadeia lateral olefínica e uma olefina, ii) a condensação entre uma diolefina e um aromático (condensação de Diels-Alder) e, iii) a condensação entre aromáticos e íons carbonium aromáticos.

A Figura 16 ilustra um exemplo do último tipo citado. Pode-se perceber o agrupamento dos anéis aromáticos com a liberação de seis átomos de hidrogênio, os quais são absorvidos pelas outras reações, formando um íon carbonium de maior massa molecular, portanto, mais estável.

A retirada forçada de átomos de hidrogênio dos núcleos aromáticos provocada pelas reações de craqueamento e desalquilação tem como consequência a condensação dos núcleos aromáticos. Isto força os núcleos aromáticos a se agruparem gerando hidrocarbonetos aromáticos cada vez maiores em termos de massa molecular, com estrutura cada vez mais próxima

da estrutura da grafite, tendendo a assumir as propriedades da classe conhecida por coque.

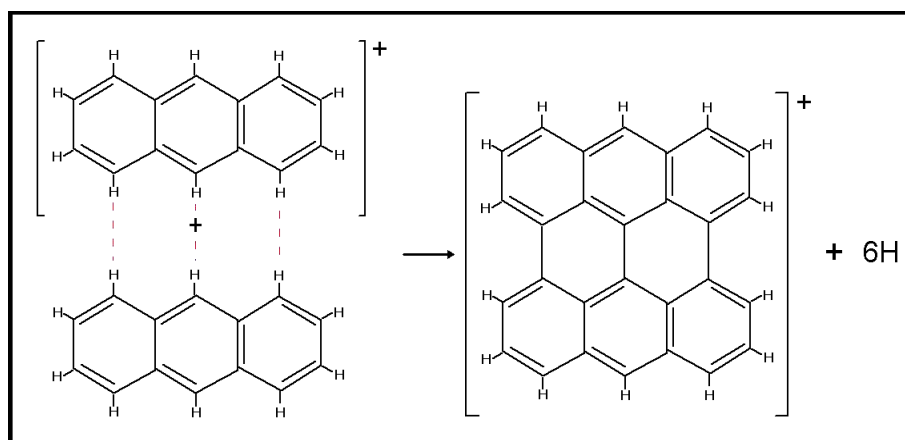


Figura 16 – Reação de condensação entre aromático e íon carbonium aromático (Abadie, 1997).

As reações que conduzem à formação de coque são as menos conhecidas nos processos de craqueamento. O coque consiste tipicamente de uma estrutura aromática polinucleada, com características semelhantes a da grafite. A velocidade de formação de coque decresce de acordo com a composição da carga, no sentido: aromáticos polinucleados, 2 anéis aromáticos, 1 anel aromático, olefinas, naftênicos e parafinas. Outro ponto interessante é a aromaticidade do coque formado em relação ao tipo de carga. Se a carga for tipicamente aromática, o coque terá alta aromaticidade. Para cargas naftênicas, a aromaticidade é intermediária. E, para cargas tipicamente olefínicas e parafínicas, o coque formado terá baixa aromaticidade, que indica que as reações de ciclização são muito lentas e que sem a presença de aromáticos, o coque formado será mais um depósito polimérico, não grafitico, amorfo e de alta massa molecular. Na ausência de aromáticos, as olefinas são necessárias para a formação de coque, tanto como precursores bem como receptores de hidrogênio dos precursores do coque. Cargas misturadas contendo aromáticos e olefinas são as que mais produzem coque em qualquer um dos dois isoladamente (Abadie, 1997).

Analisando a decomposição térmica, em conformidade com as reações químicas mostradas no item 2.5, verifica-se que elas ocorrem sempre

estabelecendo uma transferência de hidrogênio das moléculas mais pesadas para outras mais leves e mais voláteis que os hidrocarbonetos originais reagentes. Estabelece-se um equilíbrio termodinâmico, com a formação de outras substâncias de maior massa molecular, e que a partir de certo ponto começam a se precipitar do meio fluido iniciando a formação do coque. O processo como um todo se comporta de forma semelhante a uma reação química do tipo auto óxido-redução, mas a rigor, consiste de múltiplas reações ocorrendo simultaneamente e acopladas, algumas com caráter químico redutor, os seja, de aumento de energia interna, e outras com caráter químico oxidante, ou seja, com diminuição da energia interna. O coque depositado inicialmente apresenta uma estrutura esponjosa que vai endurecendo à medida que envelhece.

Alguns autores utilizam este conceito, admitindo que as reações de craqueamento ocorram na fração malteno enquanto as reações de condensação ocorrem com a fração asfalteno (Takatsuka et al., 1989a). Entretanto, Wiehe (1993) demonstrou que isto não ocorre. Tanto a fração malteno como a fração asfalteno sofre craqueamento, gerando produtos voláteis e um produto que ele chamou de núcleo ou caroço asfaltênico, que vão se concentrando na fração malteno que se degrada até ser atingido o ponto de saturação, quando haveria uma separação de fase dos núcleos asfaltênicos, condensando-se na forma de coque.

Se analisarmos o processo sob o aspecto químico, usando como exemplo as equações citadas por Abadie (1997), percebe-se claramente que as reações de decomposição térmica é um conjunto de reações envolvendo um reposicionamento do hidrogênio. Enquanto existirem substâncias que possuem hidrogênio facilmente substituível, tais como os cicloalcanos e outras substâncias com caráter químico redutor, não se formará coque, porque este surge sempre através da condensação de núcleos benzênicos (ver Figura 16).

## 2.6- CONCLUSÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA FORMAÇÃO DE COQUE

A revisão da literatura mostrou que não existe uma bibliografia consolidada sobre a incrustação produzida pelo coque. Observou-se que o fenômeno não ocorre somente na superfície de transferência de calor, mas também nas zonas próximas, onde há temperatura suficientemente alta para iniciar a reação de pirólise, a qual se inicia em temperatura acima de 340°C. Atualmente a classe dos asfaltenos é considerada a precursora da incrustação, embora seja questionada por alguns autores mais recentes. De uma forma geral, os principais fatores que influenciam no processo de incrustação por coque, são:

- A composição, onde a quantidade de hidrogênio disponível ou a presença de substâncias quimicamente redutoras diminuem a formação de coque, enquanto que o oxigênio, o enxofre e outras substâncias oxidantes aumentam a quantidade de coque. Substâncias sólidas com alta área superficial e com características esponjosas também diminuem a formação de incrustação, pois agem como pontos de nucleação no meio fluido, atraindo para si os grânulos de coque que de outra forma seriam direcionados às paredes. Em termos químicos, todo petróleo contendo aromáticos ou hidrocarbonetos insaturados é aquele que mais produz incrustação. Entre as substâncias aromáticas, a classe dos asfaltenos é o maior agente de incrustação, chegando a um coeficiente de 50% de coque produzido sobre a massa convertida. O GOR por ser um produto destilado não deveria conter asfaltenos, porque esta classe não é destilável, (McCain, 1990) mas análises químicas confirmam a presença de asfaltenos, indicando a possibilidade da existência de início das reações de decomposição térmica e incrustação;
- A temperatura está entre os fatores físicos mais significativos, pois ela afeta diretamente a cinética do craqueamento e o processo de incrustação;

- A variação das condições físico-químicas como mistura entre tipos diferentes de petróleo (mistura de petróleos parafínicos e asfáltênicos) causa incrustação por desestabilização dos asfaltenos;
- Pode-se acompanhar o processo de incrustação através de um controle realizado por análises laboratoriais químico-analíticas das cargas processadas. Um método de previsão foi desenvolvido por Heitauss (1962) e posteriormente melhorado por Schabron et al. (2001a,b,c). Entretanto para serem efetivos, esses métodos exigem equipamentos laboratoriais de alto custo operacional.



## CAPÍTULO 3

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE OS MODELOS APLICÁVEIS À INCRUSTAÇÃO POR COQUE

Neste capítulo, se pretende abranger uma discussão sobre os diversos modelos de incrustação encontrados na literatura, sobre suas particularidades e limitações. Os primeiros modelos surgiram de forma genérica e não incluíam um mecanismo específico para o processo da incrustação, apenas forneciam a variação expressa em espessura ou em termos de resistência térmica. Esses modelos constituem a classe dos modelos considerados básicos. Atualmente, a tendência é se usar um modelo específico para cada caso. Esta última classe recebe o nome de modelos mecanicistas, pois incluem o mecanismo físico-químico que rege o processo de incrustação.

#### 3.1- MODELOS DE INCRUSTAÇÃO BÁSICOS

Os modelos básicos não se prendem a nenhum dos mecanismos de deposição citados no item 2.2. São empregados quando todos os fatores que afetam o fenômeno da incrustação podem ser considerados constantes ou irrelevantes, e servem para ajustar dados experimentais sob a forma de uma função específica, pois estes modelos não envolvem a causa da incrustação, mas apenas determinam a variação da camada incrustada ao longo do tempo. Entre os modelos básicos existentes na literatura estão o modelo linear, os modelos assintóticos e os modelos não-assintóticos.

**Modelo Linear.** O modelo linear, mostrado na Figura 17, é o mais simples de todos os modelos possíveis. É expresso matematicamente pela eq. (36), onde  $k_i$  é a constante de incrustação [ $m/s$ ] e  $t_{op}$  é o tempo de operação do equipamento [ $s$ ]. Neste caso, a constante de incrustação engloba todos os fatores que regulam o processo de forma bastante simplificada. O tempo de indução  $t_{ind}$  pode ser incluído no modelo, mostrado na eq. (37). A constante

de incrustação  $k_i$ , neste caso pode ser entendida como sendo a razão entre a taxa de deposição e a massa específica da incrustação, conforme a eq. (38).

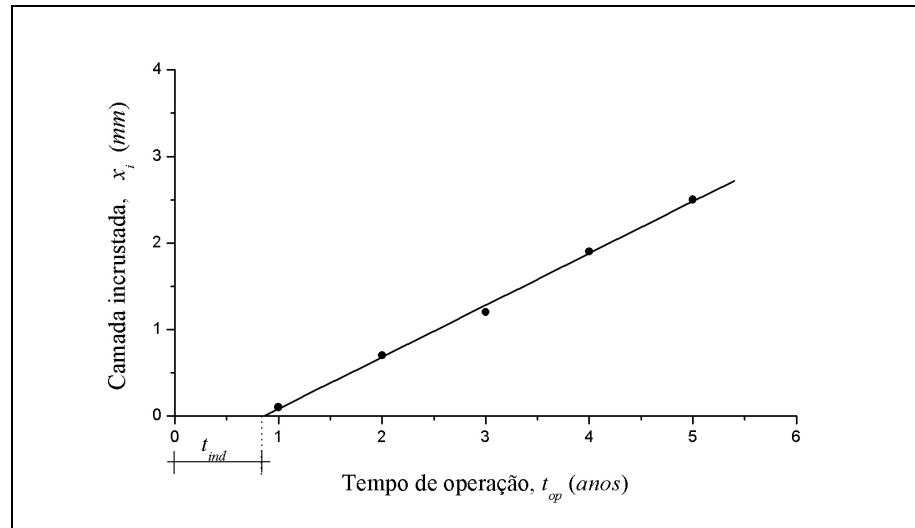


Figura 17 – Incrustação linear.

$$x_i = k_i \cdot t_{op} \quad (36)$$

$$x_i = k_i (t_{op} - t_{ind}) \quad (t_{op} > t_{ind}) \quad (37)$$

$$k_i = \frac{\theta_{dep}}{\rho_i} = \frac{dx_i}{dt} \quad (38)$$

Por ser a incrustação, às vezes, um processo demorado pode-se empregar unidades mais condizentes a cada situação, tais como usar *anos* em lugar de *segundos* e *milímetros* no lugar de *metro* (Bott, 1995).

Uma relação freqüentemente empregada para determinação do efeito da temperatura sobre a taxa de incrustação é do tipo Lei de Arrhenius como mostrado na eq. (39), onde  $a$  é um parâmetro de ajuste [ $m^2.K/J$ ],  $E$  é a energia de ativação [ $J/mol$ ],  $R$  é a constante dos gases perfeitos e  $T_w$  é a temperatura absoluta da interface entre o fluido e o depósito [ $K$ ] (ESDU, 2001).

$$\frac{dR_i}{dt} = a \cdot \exp\left(\frac{E}{R.T_w}\right) \quad (39)$$

O emprego da eq. (39) denota uma incrustação do tipo linear quando a temperatura  $T_w$  for mantida constante.

**Modelos assintóticos.** O primeiro modelo assintótico, mostrado na Figura 18, foi proposto por Kern e Seaton (1959), tomando por base a expressão da eq. (6), onde a massa depositada ao longo do tempo depende de uma taxa de deposição superficial, proporcional à concentração do agente incrustante e à vazão mássica do fluido, e de uma outra taxa também superficial, de remoção, proporcional à espessura do incruste e à tensão de cisalhamento. Na Figura 18, a incrustação tende para um valor máximo,  $x_{i\infty}$ , chamado de valor assintótico (Bott, 1995).

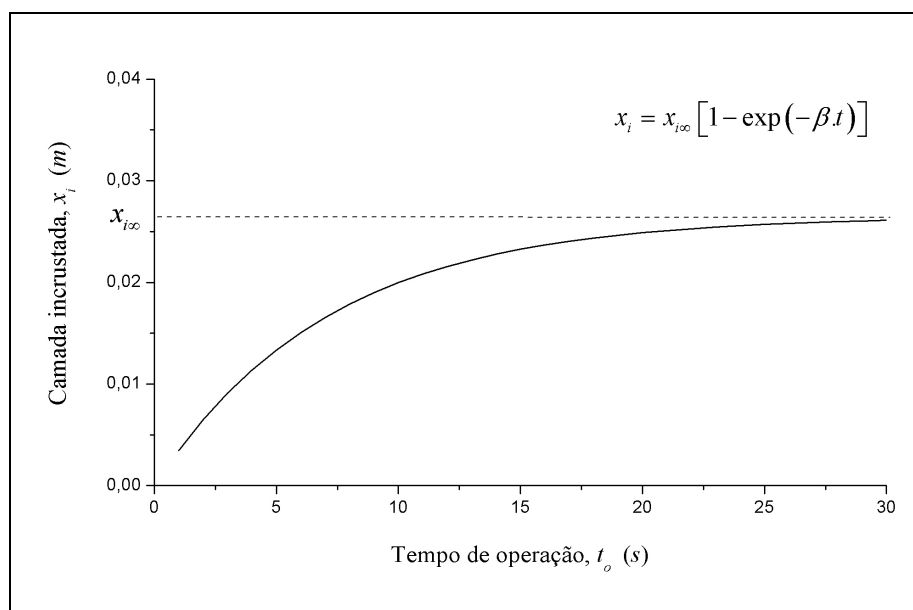


Figura 18 – Incrustação assintótica.

A variação da massa depositada sobre uma área unitária, definida pela eq. (6), quando relacionada com a massa específica, fornece a expressão da espessura da incrustação, definida pela eq. (40).

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{\rho_i} \cdot \frac{d\hat{m}_i}{dt} = \frac{1}{\rho_i} \cdot (\theta_{dep} - \theta_{rem}) \quad (40)$$

A taxa de deposição superficial é admitida como semelhante a um processo químico de 1ª ordem, ou seja, ocorre proporcionalmente à concentração do reagente elevado à potência 1, representada pela eq. (41).

$$\theta_{dep} = k_{dep} \cdot C_i \cdot \dot{m}_f \quad (41)$$

onde  $C_i$  é a concentração do agente incrustante [ $kg_i/kg_f$ ];  $\dot{m}_f$  é a vazão mássica do fluido [ $kg_f/s$ ] e  $k_{dep}$  é a constante de proporcionalidade, a rigor é a constante de deposição superficial, [ $m^{-2}$ ].

A taxa de remoção superficial expressa pela eq. (42), foi admitida por Kern e Seaton (1959) como sendo proporcional à espessura do incruste e à tensão de cisalhamento.

$$\theta_{rem} = k_{rem} \cdot \tau_w \cdot x_i \quad (42)$$

onde  $x_i$  é espessura da camada incrustada, [ $m$ ],  $k_{rem}$  é a constante de remoção [ $s/m^2$ ] e  $\tau_w$  é a tensão de cisalhamento imposta pelo escoamento do fluido. A eq. (43) fornece uma aproximação para a tensão de cisalhamento, com unidade [ $kg/m \cdot s^2 = N/m^2 = Pa$ ]

$$\tau_w = \left( \frac{f}{2} \right) \rho_f \cdot u_f^2 \quad (43)$$

Na eq. (43)  $f$  é o fator de atrito,  $\rho_f$  é a massa específica do fluido [ $kg/m^3$ ] e  $u_f$  é a velocidade do fluido [ $m/s$ ].

Combinando as eq. (6) e (40), e substituindo-se os termos do lado direito da eq. (40) pelas eq. (41) e (42), obtem-se:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{k_{dep} \cdot C_i \cdot \dot{m}_f}{\rho_i} - \frac{k_{rem} \cdot \tau_w \cdot x_i}{\rho_i} \quad (44)$$

Integrando a expressão da eq. (44), considerando que tanto a concentração e a vazão mássica do fluido permaneçam constantes ao longo do

tempo de operação, o que é bastante razoável para um regime permanente, obtém-se a expressão da eq. (45).

$$x_i = \frac{k_{dep} \cdot C_i \cdot \dot{m}_f}{k_{rem} \cdot \tau_w} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_{rem} \cdot \tau_w}{\rho_i} \cdot t\right) \right] \quad (45)$$

Fazendo

$$x_{i\infty} = \frac{k_{dep} \cdot C_i \cdot \dot{m}_f}{k_{rem} \cdot \tau_w} \quad (46)$$

e

$$\beta = \frac{k_{rem} \cdot \tau_w}{\rho_i} \quad (47)$$

A equação (45) assume a forma apresentada por Kern e Seaton (1959), mostrada na eq. (48).

$$x_i = x_{i\infty} [1 - \exp(-\beta \cdot t)] \quad (48)$$

ou na forma de resistência térmica (eq. (49)).

$$R_i = R_{i\infty} [1 - \exp(-\beta \cdot t)] \quad (49)$$

onde  $x_{i\infty}$  é a incrustação máxima que o sistema pode ter, após transcorrido o tempo característico  $t_*$ ,  $\beta$  é um valor constante tal que o produto  $\beta \times t$  é igual a 1 quando  $t = t_*$ , ou seja,  $\beta = 1/t_*$ .  $R_i$  é a resistência térmica imposta pela superfície das paredes de troca térmica como já exposto na Figura 4. A taxa inicial de deposição pode ser obtida fazendo  $x_i = 0$  na eq. (44), assim

$$\left( \frac{dx_i}{dt} \right)_{t=0} = \frac{k_{dep} \cdot C_i \cdot \dot{m}_f}{\rho_i} \quad (50)$$

e para  $t = \infty$

$$x_i = x_{i\infty} [1 - \exp(-\infty)] = x_{i\infty} \quad (51)$$

ou seja, a taxa de incrustação é zero quando o tempo tender para um valor infinitamente grande. Este modelo é bastante prático para ajustar valores de incrustação verificados após um certo tempo de operação, admitindo-se que os valores intermediários enquadram-se perfeitamente à curva assintótica.

O modelo proposto por Kern e Seaton (1959) baseou-se numa cinética de deposição de primeira ordem. Uma outra equação mais genérica para o modelo de incrustação assintótica foi proposta por Konak (1973), considerando cinéticas de qualquer ordem e baseando-se no conceito de força diretora, tida como sendo a diferença entre a resistência assintótica  $R_{i\infty}$  e a resistência atual  $R_i$ . Obedecendo a lei de potencia, para incluir a possibilidade da incrustação ocorrer segundo cinéticas diferentes de 1ª ordem, a variação da resistência térmica ao longo do tempo assume a expressão apresentada pela eq. (52), (Bott, 1995).

$$\frac{dR_i}{dt} = k_i (R_{i\infty} - R_i)^n \quad (52)$$

onde  $k_i$  é a constante de incrustação [ $s^{-1}$ ] e  $n$  denota a ordem do processo de incrustação. A integração resulta nas formas finais, para  $n$  maior que 1:

$$\left[ 1 - \frac{R_i}{R_{i\infty}} \right]^{1-n} - 1 = k_i (n-1) t R_{i\infty}^{(n-1)} \quad (53)$$

e para  $n$  igual a 1:

$$-\ln \left[ 1 - \frac{R_i}{R_{i\infty}} \right] = k_i t \quad (54)$$

Ambas as equações satisfazem a condição  $R_i \rightarrow 1$  quando  $t \rightarrow \infty$ , e quando  $n=1$ , a eq. (54) é a forma logarítmica da expressão proposta por Kern e Seaton (1959). Rearranjando, a eq. (54) assume a forma mostrada na eq. (55). A comparação feita na Figura 19, entre o modelo de Kern e Seaton

(1959) e Konak (1973), mostra o modelo de Kern e Seaton (1959) como um caso particular do modelo de Konak (1973). As linhas pontilhadas são referentes ao modelo de Konak (1973), referentes aos vários valores para a ordem  $n$ , onde se verifica que quando  $n$  tende para 1, a curva gerada tende a reproduzir o resultado do modelo de Kern e Seaton (1959), mostrado pela linha cheia.

$$1 - \frac{R_i}{R_{i\infty}} = \exp(-k_i \cdot t) \rightarrow R_i = R_{i\infty} [1 - \exp(-k_i \cdot t)] \tag{55}$$

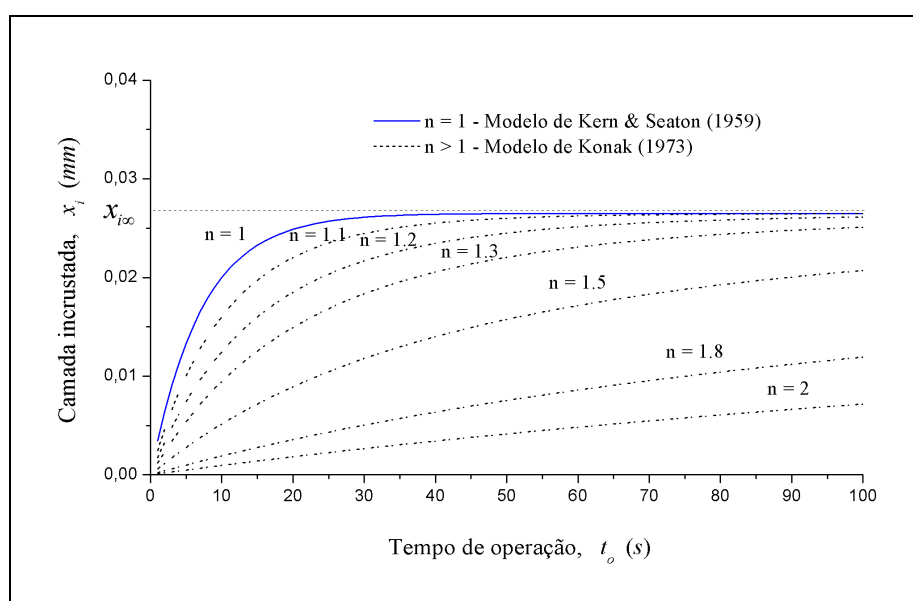


Figura 19 – Comparação entre o modelo de Kern e Seaton (1959) e o modelo de Konak (1973).

**Modelos não-assintóticos.** Um outro modelo de ordem genérica foi proposto por Epstein (1981), conhecido como “modelo de taxa de incrustação descendente”. Enquanto o modelo anterior considera a taxa de incrustação proporcional à diferença entre o valor assintótico e o valor atual, este usa o conceito de incrustação acumulada, onde a taxa de crescimento é inversamente proporcional à incrustação já existente, resultando na expressão final mostrada pela eq. (56) (Bott, 1995).

$$\left[ 1 + \frac{R_i}{R_C} \right]^{n+1} - 1 = k_i (n+1) t \cdot R_C^{-(n+1)} \tag{56}$$

a qual pode ser escrita também na forma da eq. (57)

$$(R_C + R_i)^{n+1} - R_C^{n+1} = k_i(n+1)t \tag{57}$$

O termo  $R_C$  é a resistência térmica que existe na superfície em estudo, na condição limpa ou também inicial, quando se apresenta isenta de incrustação.

O modelo de incrustação decrescente é baseado na hipótese de que a variação da resistência térmica é proporcional ao calor permutado através das paredes, obedecendo à lei de potencia, da mesma forma que o modelo anterior, para incluir a possibilidade da incrustação seguir uma cinética diferente da cinética de 1ª ordem. Matematicamente, a variação da incrustação, na forma de resistência térmica é expressa pela eq. (58), onde  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade,  $q''$  é o calor permutado através da parede incrustada [ $W/m^2$ ] e  $n$  é o expoente da lei de potencia (Bott, 1995). A variação decrescente da ordem fornece curvas que tendem a se aproximar do modelo de Kern e Seaton (1959), como pode ser observado na Figura 20.

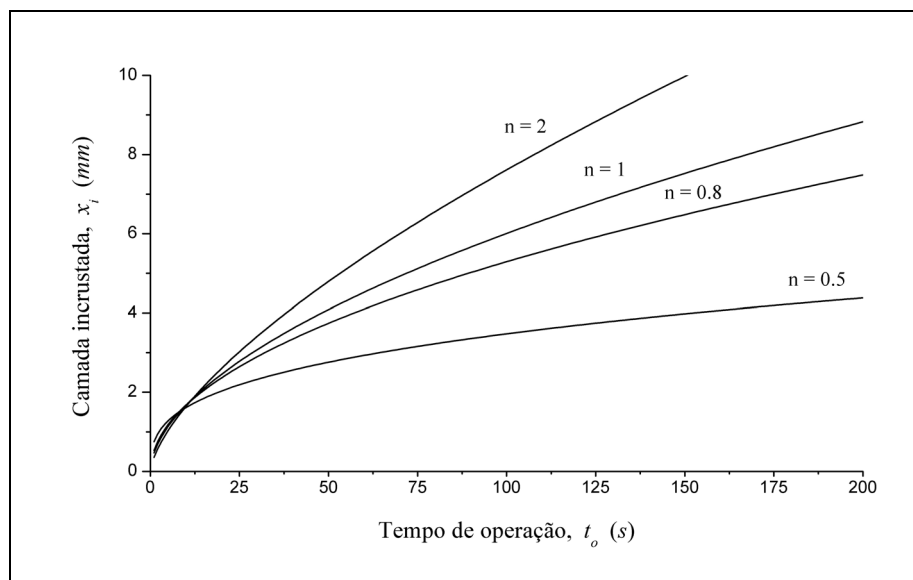


Figura 20 – Curvas para o modelo de incrustação não assintótica.

$$\frac{dR_i}{dt} = \alpha(q'')^n \tag{58}$$



Para um coeficiente de transferência de calor constante, o calor trocado através de uma superfície é dado pela expressão mostrada na eq. (59).

$$q'' = U_D \cdot \Delta T = \frac{\Delta T}{R_D} = \frac{\Delta T}{R_C + R_i} \quad (59)$$

Na eq. (59),  $q''$  é o calor que atravessa uma superfície qualquer [ $W/m^2$ ],  $U_D$  é o coeficiente global de troca térmica [ $W/(m^2.K)$ ],  $\Delta T$  é a diferença de temperatura entre ambos os lados da superfície [ $K$ ].  $R_C$  e  $R_i$  são, respectivamente, as resistências térmicas da superfície limpa e da incrustação. Ambas somadas representam a resistência térmica total  $R_D$  que a superfície impõe à passagem do calor.

Assumindo que a diferença global de temperatura não se altera ao longo do tempo, a expressão matemática para a variação da resistência térmica assume a forma da eq. (60), em que a influência da temperatura é tida como uma constante  $K$ , cuja integração leva à forma da expressão da eq. (56) (Bott, 1995).

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{K}{(R_C + R_i)^n} \quad (K = \alpha \cdot \Delta T^n) \quad (60)$$

Convém aqui considerar que nem sempre a diferença de temperatura permanece constante com o aumento da incrustação. Na realidade, ocorre um aumento gradual da temperatura das paredes ao aumentar a espessura da incrustação se for mantida a mesma temperatura do fluido junto à parte interna da tubulação, ou uma diminuição da temperatura do fluido se mantida a temperatura externa da parede constante.

Outro ponto importante a considerar é que todos estes modelos, com exceção do último são construídos sem levar em conta a causa da incrustação e representam apenas um possível comportamento no desenvolvimento da camada incrustada, tendo como base apenas o tempo e uma constante de cinética, a qual pode assumir uma ordem genérica nos modelos mais recentes (eq. (53) e eq. (57)) (Bott, 1995). O último modelo apresentado considera

como um dos fatores causadores da incrustação, o calor transferido através das paredes, mas não apresenta nenhum outro mecanismo mais esclarecedor sobre o fato.

Os dois últimos modelos citados procuraram generalizar a incrustação sob a ótica das reações químicas, as quais, dependendo da reação em específico, podem apresentar uma cinética diferente de 1, muitas vezes, fracionária. Sob este ponto de vista, pode-se admitir que em determinadas situações, a reação que controla a incrustação pode apresentar uma cinética de ordem qualquer, diferente de 1, portanto, o modelo da incrustação poderia seguir o mesmo comportamento. Entretanto, existe a dificuldade de se determinar a verdadeira ordem de um processo de incrustação, ou seja, o valor da variável  $n$  das eq. (53) e (57), tornando estes modelos pouco úteis.

### **3.2- MODELOS ESPECÍFICOS PARA PROCESSOS DE INCRUSTAÇÃO COM REAÇÕES QUÍMICAS**

Recentemente os modelos de incrustação genéricos (básicos) têm se tornados menos populares, pois cada mecanismo particular de incrustação exige um modelo específico. Entretanto, para o desenvolvimento de modelos específicos, existe a dificuldade de se visualizar os fenômenos de deposição e remoção ocorrendo simultaneamente. Segundo Taborek et al. (1972), este fato pode ser entendido sob dois pontos de vista: remoção de material já depositado ou supressão do mecanismo de deposição. Qual delas é a mais adequada ainda está em aberto para questionamentos, dependendo muito do mecanismo de adesão. O comportamento do fluido nas proximidades da interface fluido-incrustação também é um parâmetro importante. Tanto o processo de deposição como o de remoção ou mesmo de supressão da deposição são fenômenos físico-químicos complexos (ESDU, 1986).

Muitos modelos mecanicistas para a incrustação envolvendo reação química têm sido propostos. Os primeiros modelos foram propostos por Nelson (1934), Atkins (1962) e Nijssing (1964). O modelo proposto por Nelson

(1934) assumia que a taxa de incrustação no processamento de petróleo era dependente da espessura da camada limite térmica. Atkins (1962) observou que as incrustações por coque apresentavam duas camadas. Uma camada de coque poroso na interface com o fluido, e outra camada de coque duro abaixo da primeira (ver Figura 4). A interpretação dada por Atkins (1962) era que algum tipo de reação química ou decomposição acontecia junto ao coque poroso transformando-o lentamente em coque duro como mostrado na Figura 4. Os vapores ou gases resultantes da decomposição deixavam o coque superficial com o aspecto poroso. Nijssing (1964) assumiu que a incrustação era devida a uma reação quase instantânea e irreversível ocorrendo junto às paredes, resultando em produtos que rapidamente se depositavam em comparação à velocidade do processo de transferência de massa do reagente, do meio fluido para a interface fluido-parede (Bott, 1995). Alguns dos modelos atuais estão apresentados abaixo.

**Modelo de Watkinson e Epstein (1969).** Watkinson e Epstein (1969) propuseram um modelo baseado em três etapas, envolvendo transferência de matéria para a parede, adesão e remoção. Neste modelo, foi assumido que a deposição era causada por um fenômeno de transferência de massa das partículas suspensas do meio fluido para as paredes seguido de adesão de algumas dessas partículas e que a remoção era uma função de 1ª ordem com relação à espessura já depositada, como foi proposto originalmente por Kern e Seaton (1959). A taxa de incrustação para este modelo é dada pela expressão da eq. (61).

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{a(C_b - C_w) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{u_f \sqrt{f}} - b u_f^2 \cdot f \cdot x_i \quad (61)$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes de ajuste,  $f$  é o fator de atrito,  $C_b$  e  $C_w$  são respectivamente a concentração do precursor no meio fluido e junto à parede [ $kg_i/kg_f$ ],  $x_i$  é a espessura da incrustação [ $m$ ] e  $u_f$  é a velocidade média do fluido [ $m/s$ ]. Este modelo foi posteriormente contestado por Crittenden e Kolaczowski (1979), sugerindo que o mesmo não predizia a correta

dependência do fator de incrustação assintótico com relação ao escoamento do fluido (ESDU, 2001).

**Modelo de Fernandez-Baujin e Solomon (1976).** Outro modelo foi sugerido por Fernandez-Baujin e Solomon (1976) e desenvolvido em duas etapas: transferência de massa e uma cinética de reação para levar em conta a formação de coque em fornalhas de craqueamento. Na realidade, parte-se do princípio de que a taxa de transferência de massa que chega às paredes sofre reação química, convertendo-se em coque incrustado. Assumindo uma cinética de 1ª ordem, a taxa de incrustação neste modelo é dada pela expressão apresentada na eq. (62), onde  $C_b$  é a concentração do precursor existente no meio fluido [ $kg_i/kg_f$ ],  $k'_{dif}$  é o coeficiente de transferência de massa [ $kg_f/(m^2.s)$ ] e  $k'_r$  é a constante de cinética da reação [ $kg_f/(m^2.s)$ ]. A limitação deste modelo é que ele se aplica exclusivamente a superfícies planas (Bott, 1995; ESDU, 2001).

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{x_i}{\lambda_i} \right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\lambda_i \cdot \rho_i} \left( \frac{C_b}{\frac{1}{k'_{dif}} + \frac{1}{k'_r}} \right) \quad (62)$$

O modelo da eq. (62) é obtido considerando que a massa que é transferida por difusão do meio fluido para as paredes, expressa pela eq. (63), é igual à massa convertida pela reação química que ocorre junto à parede devido ao calor, expressa pela eq. (64).

$$N_d = k'_{dif} \cdot (C_b - C_w) \quad (63)$$

Na eq. (63),  $N_d$  é a taxa superficial de massa transferida do meio fluido para as paredes [ $kg_f/(m^2.s)$ ], onde  $k'_{dif}$  é a constante de difusão [ $kg_f/(m^2.s)$ ],  $C_b$  e  $C_w$  são, respectivamente, as concentrações do precursor da incrustação presente na composição do fluido na região *bulk* e junto à parede [ $kg_i/kg_f$ ].

$$N_d = N_r = k'_r \cdot C_w^n \quad (64)$$

Na eq. (64),  $k'_r$  é a constante de cinética [ $kg_f/(m^2.s)$ ].

Após isolar  $C_w$  e igualar as expressões resultantes, tem-se a eq. (65). Remanejando os termos e admitindo que a variação da resistência térmica seja proporcional à massa reagida  $r$ , chega-se à expressão da eq. (67) onde  $\alpha$  é um coeficiente originado pela estequiometria da reação.

$$C_b = \frac{N_r}{k'_{dif}} + \left( \frac{N_r}{k'_r} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (65)$$

Para uma reação de 1ª ordem,  $n=1$ , rearranjando, a eq. (65) assume a forma da eq. (66).

$$N_r = \frac{C_b}{\left( \frac{1}{k'_{dif}} + \frac{1}{k'_r} \right)} \quad (66)$$

Se a resistência térmica é dependente da reação e parte dos produtos pode retornar ao meio fluido, de forma que a massa incrustada corresponde apenas a uma fração da massa reagida, ajustada pelo coeficiente  $\alpha$ , a expressão para representar o crescimento da incrustação assume a forma da eq. (67).

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{dx_i}{\lambda_i} = \alpha \cdot N_r = \frac{\alpha}{\rho_i \cdot \lambda_i} \left( \frac{C_b}{\left( \frac{1}{k'_{dif}} + \frac{1}{k'_r} \right)} \right) \quad (67)$$

**Modelo de Crittenden e Kolaczowski (1979).** Crittenden e Kolaczowski (1979) melhoram o modelo da eq. (62), incluindo a convecção do agente incrustante de volta ao meio fluido, adicionando uma parcela relativa a um fenômeno de remoção. A expressão do modelo de Crittenden e Kolaczowski (1979) surge assumindo as hipóteses de simplificação abaixo:

- O fluxo de calor e a transferência de massa são mantidos constantes;
- O material da incrustação é formado através de uma reação irreversível do tipo:



e ocorrem na temperatura de filme, sendo algum valor entre a temperatura da interface parede/fluido e a temperatura do meio fluido (linha de centro da tubulação);

- A concentração do precursor no meio fluido pode ser considerada constante em relação à baixa taxa do fluxo de deposição.
- A difusão do precursor ocorre do meio fluido para a zona de reação considerada como sendo no instante inicial, a região de contato do fluido com as paredes limpas, e depois, a interface entre o fluido e a incrustação, mas os produtos originados pela reação (incrustantes) podem se difundir tanto para o meio fluido, como para as paredes. Desta forma, apenas parte dos produtos formados daria origem à incrustação, dependendo da quantidade difundida em direção às paredes;
- Não existe período de indução;
- As propriedades do material da incrustação não se alteram à medida que a incrustação prossegue e as propriedades do fluido permanecem constantes dentro do intervalo de temperaturas que ocorre o processo de incrustação;
- A taxa de incremento do depósito  $dx_i/dt$  é a diferença entre a massa transferida para a região de reação,  $N_r$  e a massa de incrustante que volta para o meio fluido,  $N_b$ , expresso matematicamente pela eq. (68).

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{\rho_i} (N_r - N_b) \quad (68)$$

Assumindo que

$$N_b = k'_{dif2} (C_i - C_{ib}) \quad (C_{ib} = 0) \quad (69)$$

Considerando que a concentração do agente incrustante,  $C_{ib}$ , na região de escoamento desenvolvido seja igual a zero, a expressão do modelo melhorado se apresenta como mostra a eq. (70), onde  $k'_{dif2}$  é um coeficiente de transferência de massa, no caso de remoção e  $C_i$  é a concentração do produto incrustante formado por reação de  $C_w$  na interface entre o fluido e a superfície incrustada (Bott, 1995; ESDU, 2001).

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{x_i}{\lambda_i} \right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\lambda_i \cdot \rho_i} \left( \frac{C_b}{\frac{1}{k'_{dif}} + \frac{1}{k'_r}} - k'_{dif2} \cdot C_i \right) \quad (70)$$

Os modelos de Fernandez-Baujin e Solomon (1976) e de Crittenden e Kolaczowski (1979) surgem do balanço material num volume de controle junto à parede, admitindo que todo precursor que migra por difusão, da região de escoamento desenvolvido para as paredes, sofre reação resultando em agente incrustante. Entretanto o modelo de Crittenden e Kolaczowski (1979) introduz um termo de remoção, tido também como um processo de difusão.

**Modelo de Fryer e Slater (1985).** O artigo publicado por Fryer e Slater (1985), baseou-se no controle da incrustação causada por reações químicas em trocadores de calor. Para isto, fizeram uso de um modelo de taxa de incrustação local assintótica para incrustação provocada por leite conforme mostra a eq. (71).

$$\frac{dBi}{dt} = k'_{dep}(\tau_w) \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T_i}\right) - k'_{rem}(\tau_w) \cdot Bi \quad (71)$$

Na equação (71),  $Bi$  é o Número de Biot,  $k'_{dep}$  é a constante da taxa de deposição [ $s^{-1}$ ],  $k'_{rem}$  é a constante da taxa de remoção [ $s^{-1}$ ], ambos dependentes da tensão de cisalhamento, e  $T_i$  é a temperatura da interface depósito–fluido [ $K$ ]. A dependência da constante de deposição é considerada proporcional à probabilidade de adesão, a qual varia inversamente proporcional à tensão de cisalhamento.

**Modelo de Paterson e Fryer (1988).** O trabalho desenvolvido por Paterson e Fryer (1988) analisa a mesma situação da incrustação provocada pela desnaturação da proteína do leite. Em seu estudo, Paterson e Fryer (1988) consideraram que o período de incrustação pode ser definido em três estágios. Um período de indução, antes que a incrustação seja observada; um período de incrustação; e finalmente um período de pós-incrustação ou coqueamento, que é definido como um filme de espessura  $x_i$  que se deposita nos equipamentos de transferência de calor. Paterson e Fryer (1988) em seu modelo consideraram que a incrustação tem início após o período de indução, sendo denominada de taxa de incrustação inicial,  $r_0(T)$ . A taxa de incrustação inicial é função da temperatura da parede e da velocidade. Fazendo uso de uma relação para a taxa de incrustação inicial definida por Crittenden et al. (1987a; 1987b) e mostrada pela eq. (72) e, considerando o volume de reação apenas o anel de fluido formado pela camada limite térmica, apresentam o modelo válido apenas para a fase de incrustação, mostrado na eq. (73). A constante  $\beta$  engloba a concentração do precursor, a constante de cinética química média do perfil de temperaturas presentes na camada limite térmica, um fator probabilístico de adesão entre outros fatores (Fiorentin et al., 2004).

$$r_i(T) = \frac{\alpha \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_w}\right)}{u_f} \quad (72)$$

$$\frac{dB_i}{dt} = r_i = \beta \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_w}\right) \frac{1}{u_f} \quad (73)$$

onde



$$\beta = \alpha_3 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_0 \cdot \frac{2\mu}{\rho_i \cdot \lambda_i} \cdot C_w \cdot k_w \quad (74)$$

e  $\alpha_0$  é o fator de ajuste da constante de cinética a partir do valor desta constante existente na parede;  $\alpha_1$  é o coeficiente estequiométrico da conversão de  $C_p$  em produto incrustante;  $\alpha_2$  é o fator de equivalência da probabilidade de adesão em função do inverso da velocidade do fluido no meio reacional [ $m/s$ ];  $\alpha_3$  é o fator de equivalência adotado para o escoamento turbulento, extraído da relação conhecida como analogia fator-j de Chilton-Colburn,  $\frac{h_i}{\tau_w} = \alpha_3 \cdot \frac{1}{u}$  [ $m/(K.s)$ ] citada por Kay e Nedderman (1985);  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido [ $kg/(m.s)$ ];  $\rho_i$  é a massa específica da incrustação [ $kg/m^3$ ];  $\lambda_i$  é a condutividade térmica da incrustação [ $W/(m.K)$ ];  $C_w$  é a concentração do precursor da incrustação, ou seja, aquele que irá dar origem ao incrustante por reação química [ $kg_i/m^3$ ];  $k_w$  é o valor de referência da constante de cinética [ $s^{-1}$ ] medida junto à parede.

**Modelo de Takatsuka et al. (1989a).** Mais especificamente para o coque, Takatsuka et al. (1989a) apresentam o modelo tubular para craqueamento de petróleo em fornalhas, cuja expressão matemática é mostrada na eq. (75). Este modelo surge ao considerar a incrustação um fenômeno a três etapas: dois processos difusivos e um processo de reação química de craqueamento, na qual os reagentes são exclusivamente do tipo solúveis em n-heptano (maltenos). Takatsuka et al. (1989a) admitem a assertiva válida no intervalo de baixa conversão tal como ocorre no craqueamento em tubos. Os produtos insolúveis em n-heptano (asfaltenos) foram observados, mas de ordem desprezível.

$$\theta_{dep} = \frac{\chi}{1 + \chi} (a \cdot \phi_1 + b \cdot \phi_2) \quad (75)$$

onde

$$\chi = e \left( \frac{k_r}{k_{dif1}} \right) \quad (76)$$

Nas eq. (75) e (76),  $e$  é a espessura da camada limite térmica [ $m$ ],  $k_r$  é a constante de cinética da reação de formação de coque junto à superfície incrustada [ $s^{-1}$ ],  $k_{dif1}$  é a constante de difusão do precursor do coque, do meio fluido para a interface de contato entre o fluido e a parede incrustada [ $s^{-1}$ ],  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são constantes,  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são funções definidas adiante pelas eq. (81) e (82).

No reator tubular, a densidade global dos reagentes varia com a temperatura, a pressão e o grau de conversão. O grau de vaporização dos produtos craqueados é estimado com o emprego das curvas de destilação da carga alimentada e da temperatura atmosférica equivalente.

Considerando uma taxa de deposição constante, o balanço material aplicado no volume de controle da Figura 21, fornece a eq. (77)

$$-\left[ \pi.r_D^2 - \pi(r_D - \Delta r)^2 \right].Z.\rho_i = \theta_{dep}.\Delta t.2\pi.r_D.Z \quad (77)$$

onde  $r_D$  é o raio do tubo [ $m$ ],  $Z$  é o comprimento característico [ $m$ ],  $\rho_i$  é a densidade da incrustação [ $kg/m^3$ ] e  $t$  é o tempo [ $s$ ].  $\theta_{dep}$  é a taxa de incrustação [ $kg/(m^2.s)$ ]. A eq. (77) mostra que a diferença de volume de incrustação obtido como resultado da expressão entre os colchetes representa a espessura da incrustação entre a condição inicial e final e que multiplicada pela densidade fornece a massa total depositada, a qual é igual ao produto entre a área lateral incrustada, a taxa de deposição e o tempo decorrido entre o início e o fim do processo.

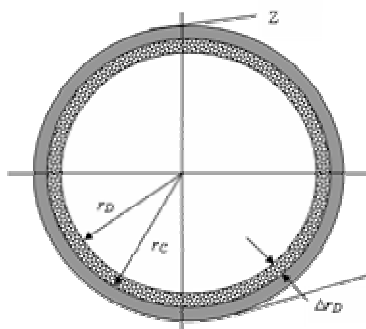


Figura 21 – Taxa de incrustação tubular (Takatsuka et al., 1989a).

Na Figura 21, o raio na condição suja da tubulação  $r_D$  é determinado pela eq. (78), onde  $r_C$  é o raio da tubulação na condição inicial (tubulação limpa).

$$r_D = r_C - \frac{\theta_{dep}}{\rho_i} \cdot t \quad (78)$$

Foi observado que em vários tipos de fornalhas, a taxa de coqueamento depende da temperatura, da pressão, da velocidade do fluido e das propriedades do óleo processado. Todas essas variáveis podem ser previstas antecipadamente ao longo de todo o comprimento da tubulação. A taxa de coqueamento resulta de uma série de fenômenos complexos, mas pode ser assumido de forma simplificada como sendo proporcional ao coqueamento de um componente hipotético presente no fluido de concentração  $C_{b^*}$ , mostrado pela eq. (79), o qual ocorre na região de filme do fluido e os produtos são facilmente aderidos às paredes internas da tubulação causando a incrustação.

$$\theta_{dep} = \alpha \cdot C_{b^*} \quad (79)$$

O mecanismo de incrustação é assumido como ocorrendo em quatro etapas:

- Separação do precursor do coque ocorrendo no meio fluido;

- Difusão do precursor para a região de filme;
- Formação do material da incrustação por reação química;
- Difusão dos produtos da reação para fora da região de filme. Parte pode retornar à região de escoamento e parte pode aderir às paredes.

Quando se iniciam as reações de craqueamento, reações de policondensação ocorrem ao mesmo tempo. Os produtos de condensação são dissolvidos na fase líquida enquanto a conversão for baixa, mas a compatibilidade diminui à medida que a conversão aumenta, e os produtos das reações de condensação, entre eles o precursor do coque, são separados da fase líquida porque estes se tornam mais aromáticos enquanto o restante dos produtos, devido ao craqueamento, se torna mais parafínico. As reações de policondensação ocorrem simultaneamente com as reações de craqueamento, portanto, não podem ser consideradas como reações concorrentes nem reações em série. A rigor, são reações paralelas acopladas, ou seja, ocorrem juntas e uma depende da outra, ou uma ocorre para compensar o efeito da outra. Este fato, avaliado sob a ótica da química, pode ser interpretado como sendo as reações de policondensação, as responsáveis pelo fornecimento dos átomos de hidrogênio aos radicais livres que surgem nas reações de craqueamento.

A concentração do precursor de coque sedimentado é prevista através das equações empíricas usando parâmetros de solubilidade  $\delta$  e as concentrações dos componentes residuais  $C_j$ , ( $j=1,4$ ) conforme mostrado na eq. (80).

$$C_b = a.\phi_1 + b.\phi_2 \quad (80)$$

$$\phi_1 = (\delta_{TI} - \delta_{TS}) \cdot \left( \frac{C_{TI}}{C_{HITS}} \right)^3 \quad (81)$$

$$\phi_2 = (\delta_{HI} - \delta_{HS}) \cdot \left( \frac{C_{HITS}}{C_{538-HS}} \right)^3 \quad (82)$$

onde

$$C_{TI} = C_3 + C_4 \quad (83)$$

$$C_{HITS} = C_2 \quad (84)$$

$$C_{538-HS} = C_1 \quad (85)$$

Na eq. (80),  $C_b$  é a concentração do precursor sedimentado [ $kg_i/kg_f$ ], e  $a$  e  $b$  são coeficientes da equação.

Na eq. (81),  $\delta_{TI}$  e  $\delta_{TS}$  são os parâmetros de solubilidade respectivamente dos componentes insolúveis em tolueno (coque) e solúveis em tolueno (maltenos + asfaltenos).  $C_{TI}$  e  $C_{HITS}$  são respectivamente as concentrações dos componentes insolúveis em tolueno (teor de coque) e insolúveis em n-heptano, mas solúveis em tolueno (teor de asfaltenos).

Na eq. (82),  $\delta_{HI}$  e  $\delta_{HS}$  são os parâmetros de solubilidade respectivamente dos componentes insolúveis em n-heptano (asfaltenos + coque) e solúveis em n-heptano (maltenos).  $C_{HITS}$  e  $C_{538-HS}$  são respectivamente as concentrações dos componentes insolúveis em n-heptano (teor de asfaltenos) e solúveis em n-heptano (teor de maltenos).

Na eq. (83),  $C_3$  é a concentração de componentes insolúveis em tolueno, mas solúveis em quinolina TIQS (do inglês, *toluene insoluble quinoline soluble*) e  $C_4$  é a concentração dos componentes insolúveis em quinolina TSQI (do inglês, *toluene soluble, quinoline insoluble*). Ambos juntos constituem por definição os componentes do coque (produtos insolúveis ao tolueno).

Na eq. (84),  $C_2$  é a concentração dos componentes insolúveis em n-heptano, mas solúveis em tolueno, que por definição corresponde à concentração dos asfaltenos presentes no óleo HITS (do inglês, *n-heptano insoluble toluene soluble*).

Finalmente, na eq. (85),  $C_1$  é a concentração dos componentes solúveis em *n*-heptano, que por definição são chamados de maltenos HS (do inglês, *n-heptano soluble*) e constituem a mistura de compostos parafínicos, aromáticos e resinas.

Para determinação dos parâmetros de solubilidade, tidos como dependentes da temperatura, foi adotada uma relação empírica dada pela expressão da eq. (86), atribuída a Diefendorf (1979), onde  $C/H$  é a relação carbono-hidrogênio presentes na classe de solubilidade isolada.

$$\delta = \frac{\left[ \frac{-11,8}{1+(C/H)} \right] + 14,8}{\sqrt{1000}} \quad (86)$$

O precursor do coque sedimentado,  $C_b$ , no meio fluido sofre difusão para a região de filme formada sobre o lado interno da parede, a uma taxa de difusão  $N_{dif1}$ . Na região de filme o precursor reage e sua concentração reduz-se para  $C_w$ , de forma a tornar verdadeira a eq. (87), onde  $k_{dif1}$  é o coeficiente de difusão [ $m^2/s$ ] e  $e$  é a espessura da região de filme [ $m$ ], tida como igual à camada limite térmica do fluido, definida pela eq. (88). Na eq. (88),  $r_c$  é o raio da tubulação na condição limpa [ $m$ ],  $Re$  é o Número de Reynolds e  $f$  é o fator de atrito.

$$N_1 = k_{dif1} (2\pi.r_c.Z.\rho_f)(C_b - C_w) \quad (87)$$

$$e = \frac{10.r_c}{Re} \sqrt{\frac{2}{f}} \quad (88)$$

Sobre a superfície das paredes da tubulação, na película formada pela camada limite térmica, o precursor do coque é policondensado na forma de coque, a uma taxa de reação  $r$ , definida pela expressão matemática da eq. (89), tida como uma reação de cinética de 1ª ordem.

$$r = (2\pi.r_c.Z.\rho_f).e.k_r.C_w \quad (89)$$

O material obtido pela reação,  $C_i$ , se difunde para fora da região de filme em direção à parede e à região do meio fluido, a uma taxa  $N_2$ , expressa pela eq. (90), onde se emprega o mesmo coeficiente de difusão da eq. (87). Para efeito de simplificação, a concentração de material incrustante no meio fluido é considerada desprezível.

$$N_2 = k_{dif2} (2\pi r_C \cdot Z \cdot \rho_f) (C_i) \quad (90)$$

Quando todos os balanços materiais forem resolvidos simultaneamente, uma solução bastante simples para prever a quantidade de precursor transformado,  $C_{b*}$ , é obtida, onde  $C_{b*} = C_i$ . A partir da expressão assim obtida, substituída na eq. (79) resulta na expressão da eq. (75).

O modelo de Takatsuka et al. (1989a) em termos matemáticos consiste do modelo de Fernandez-Baujin e Solomon (1976) adicionado de mais um processo difusivo, da mesma forma como consideraram Crittenden e Kolaczowski (1979), mas desenvolvido algebricamente de forma diferente. Takatsuka et al. (1989a) consideram um balanço material em duas etapas: Na primeira todo precursor que migra para a região de filme sofre reação gerando incruste. Deste balanço material resulta a relação da eq. (91), a qual, exceto pela falta do coeficiente estequiométrico, guarda semelhança com o modelo de Fernandez-Baujin e Solomon (1976). Na segunda etapa, foi considerado o balanço material entre o produto da reação e a difusão para fora da região de filme, tanto para as paredes como para a região de escoamento desenvolvido. Do último balanço resulta a expressão da eq. (92).

$$\frac{C_b}{(1 + \chi)} = C_w \quad (91)$$

$$C_i = \frac{\chi \cdot C_b}{(1 + \chi)} \quad (92)$$

A maior falha do modelo de Takatsuka et al. (1989a) está na química do processo. Takatsuka et al. (1989a) consideram que apenas a fração malteno sofre reação, gerando incruste que se forma por policondensação. Wiehe

(1993) mostra por experimentos dirigidos que a fração asfalteno também sofre reação de craqueamento, enquanto a saturação desta classe de componentes na fração malteno não for excedida, demonstrando que o processo de formação do coque se deve à classe denominada *núcleos asfáltênicos* que são os produtos formados pela decomposição das classes maltenos e asfaltenos. Outra desvantagem do modelo proposto por Takatsuka et al. (1989a) reside na complexidade imposta pelo excesso de constantes de cinética, as quais são de difícil determinação experimental.

**Modelo de Belmar-Beiny et al. (1993).** Belmar-Beiny et al. (1993) consideram a incrustação sendo resultado de efeitos severos da temperatura, de reações químicas, e de limites de solubilidade que terminam na precipitação de sais. A taxa de incrustação é também função da velocidade do fluido. Um dos maiores problemas da incrustação é a interdependência entre as reações químicas e a hidrodinâmica. Fazendo uso da relação encontrada por Paterson e Fryer (1988) e utilizando a definição do número de Reynolds, pode-se chegar a relação de deposição, na equação do modelo de Paterson e Fryer (1988), que envolve o efeito das propriedades viscosas do fluido, mostrada na eq. (93). Paterson e Fryer (1988), em seu modelo, consideraram a temperatura da parede, enquanto que Belmar-Beiny et al. (1993) consideraram a temperatura da interface depósito-fluido.

$$\frac{d(Bi)}{dt} = \frac{k'_{dep}}{Re} \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \quad (93)$$

No modelo final, Belmar-Beiny et al. (1993) acrescentaram um termo de remoção de incrustante que consegue avaliar tanto a taxa de deposição quanto a taxa de remoção, como uma função da velocidade do fluido, mostrado na eq. (94), onde,  $k'_{dep}$  é a constante de deposição [ $s^{-1}$ ] e  $k'_{rem}$  é a constante de remoção [ $s^{-1}$ ]. De uma forma geral, o modelo de Belmar-Beiny et al. (1993) é idêntico ao modelo de Fryer e Slater (1985), exceto o termo de deposição, que é inversamente proporcional ao número de Reynolds (Fiorentin et al., 2004).



$$\frac{dBi}{dt} = \frac{k'_{dep}}{Re} \exp\left[-\frac{E}{R T_i}\right] - k'_{rem} Bi \quad (94)$$

**Modelo de Ebert e Panchal (1995).** Modelos mais avançados e realísticos foram desenvolvidos recentemente por Zhang e Watkinson (1991) e Panchal e Watkinson (1993). Entretanto, Ebert e Panchal (1995) avaliaram os modelos de incrustação de outros autores concluindo que os modelos não conseguiam prever a condição para o início da incrustação, o chamado *threshold condition*. Desta forma, desenvolveram um modelo que conseguia prever a temperatura de início da incrustação, baseados nos dados de simulação da 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  $T_{fi}$  (média aritmética entre a temperatura da região de completa turbulência  $T_b$ , e a temperatura da interface fluido-incrustação  $T_i$ ) for considerada constante (Fiorentin et al., 2004).

Ebert e Panchal (1995) desenvolveram suas correlações para prever as condições em que se inicia a incrustação, baseadas nas seguintes hipóteses:

- O incrustante é formado pela reação na subcamada viscosa;
- O gradiente de concentração do precursor na subcamada viscosa é desprezado;
- O incrustante é transportado por difusão e turbilhonamento da subcamada viscosa para a região de completa turbulência;
- O perfil de temperatura na subcamada viscosa é linear;
- O termo de deposição pode ser expresso pela temperatura de filme formado pela camada limite térmica.

A primeira correlação proposta por Ebert e Panchal (1995) para prever a taxa de incrustação é definida pela da eq. (95), onde  $dR_i/dt$  é a taxa de

incrustação, expressa na forma de resistência térmica [ $m^2.K/(W.s)$ ].  $T_{fi}$  é a temperatura de filme [ $K$ ].  $\alpha$  é uma constante [ $m^2.K/(W.s)$ ].  $\beta$  e  $\gamma$  são constantes [ $m^2.K/(W.s.Pa)$ ].

$$\frac{dR_i}{dt} = \alpha \cdot Re^\beta \cdot \exp\left(-\frac{E}{R T_{fi}}\right) - \gamma \cdot \tau_w \quad (95)$$

Na equação (95), 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 diminuir a incrustação. A incrustação ocorrerá 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 for atingido um valor assintótico (Fiorentin et al., 2004).

**Modelo de Ebert e Panchal (1997).** O modelo apresentado por Ebert e Panchal (1995) não chegou a ser testado com dados experimentais, pois logo em seguida eles o aperfeiçoaram tendo por base os dados de uma planta piloto de refinaria, obtidos por Scarborough et al. (1979) sobre o coque formado no interior de tubos de fornos em alta temperatura. O modelo de Ebert e Panchal (1997) para previsão do processo da incrustação por coque é definido pela expressão da eq. (96).

$$\frac{dR_i}{dt} = \alpha \cdot Re^\beta \cdot Pr^{-0,33} \cdot \exp\left(-\frac{E}{R T_{fi}}\right) - \gamma \cdot \tau_w \quad (96)$$

Observa-se na equação (96) que Ebert e Panchal (1997) acrescentaram o Número de Prandtl (razão entre as difusividades térmica e hidrodinâmica do fluido) no termo de deposição de incrustante. 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. Na equação (96), a relação entre as variáveis que garante a condição limite para o início da incrustação é

determinada fazendo a taxa de incrustação ( $dR_i/dt$ ) igual a zero. A expressão da eq. (95) é um caso particular da eq. (96), onde o valor do número de Prandtl foi incluído na constante  $\alpha$  (Fiorentin et al., 2004).

**Modelo de Polley et al. (2002).** Polley et al. (2002) testaram o modelo de Ebert e Panchal (1997) e verificaram que o modelo não conseguia se aproximar dos valores obtidos por Knudsen et al. (1999). Desta forma, Polley et al. (2002) fizeram as seguintes modificações no modelo de Ebert e Panchal (1997):

- A espessura do filme de transferência de calor foi assumida variar com o número de Reynolds na potência de 0,8;
- Assumiu-se que a reação é função da temperatura da parede;
- O termo de deposição, ao invés de ser baseado na tensão de cisalhamento, foi baseado no número de Reynolds na potência de 0,8.

Aplicando as condições acima citadas no modelo da equação (96), tem-se a expressão matemática para o novo modelo, onde  $\gamma$  é uma constante de proporcionalidade do termo de remoção [ $m^2.K/(W.s)$ ] e  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade do termo de deposição [ $m^2.K/(W.s.Pa)$ ].

$$\frac{dR_i}{dt} = \alpha . Re^{-0,8} . Pr^{-0,33} . \exp\left(-\frac{E}{R T_w}\right) - \gamma . Re^{0,8} \quad (97)$$

Observa-se na eq. (97) que o termo de deposição de incruste é agora função da temperatura da parede e não mais da média aritmética entre a temperatura da interface entre o filme e a região de completa turbulência e da temperatura da parede, pois é na superfície do tubo que se tem uma maior quantidade de incrustante formado. O termo de remoção passou a ser função do número de Reynolds.

Da mesma forma que na equação (96), o termo de deposição da eq. (97)  $(\alpha \cdot Re^{-0,8} \cdot Pr^{-0,33})$  expressa o Número de Nusselt para escoamentos turbulentos internos. O termo de deposição sofre influência da reação química, da temperatura da parede e da dinâmica do fluido, e o termo de remoção é uma função do escoamento do fluido (Fiorentin et al., 2004).

Todos os modelos específicos encontrados na literatura estão relacionados com a incrustação ocorrendo devido principalmente ao calor (efeito da temperatura) que atravessa uma superfície cuja resistência é controlada pela espessura da incrustação. À medida que a incrustação tem a espessura aumentada, aumenta a resistência à passagem do calor, e as reações que originam a incrustação tendem a diminuir, porque dependem do calor, tornando facilmente visível que o fenômeno tem características assintóticas, ou tende a se estabilizar após a incrustação atingir um nível limite.

**Outros modelos.** A tendência atual é a adoção de um modelo específico para cada caso, seguindo uma classificação feita por Panchal e Watkinson (1993), admitindo a incrustação como um processo a três etapas, do tipo mostrado na eq. (98), definidos em três casos (Bott, 1995; ESDU, 2001).



**Caso 1: O precursor é gerado no meio fluido**

*Caso 1a.* O precursor é gerado no meio fluido na forma de uma reação  $A \xrightarrow{r_1} B$ , seguido de uma transferência de matéria para as paredes onde o material adere e sofre outra reação  $B \xrightarrow{r_2} C$ , de envelhecimento;

*Caso 1b.* O mesmo caso anterior, mas em duas etapas apenas. Ocorre uma reação do tipo  $A \longrightarrow B \longrightarrow C$  no meio fluido, seguida de transferência de massa e adesão nas paredes;

**Caso 2: O precursor é formado na região de filme**

*Caso 2a.* O precursor é gerado na região de filme. O reagente sofre difusão do meio fluido para a região de filme, onde sofre reação do tipo  $A \longrightarrow B$ , seguido de difusão do produto  $B$  para as paredes onde este sofre uma reação de envelhecimento  $B \longrightarrow C$ ;

*Caso 2b.* O reagente sofre difusão do meio fluido para a região de filme onde sofre uma reação do tipo  $A \longrightarrow B \longrightarrow C$  seguida de transferência de massa com adesão às paredes;

***Caso 3: O precursor é formado na interface fluido/parede***

*Caso 3a.* A formação do precursor ocorre na parede, ou seja, na interface fluido / incrustação, através de uma reação em série  $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ .

### **3.3. CONCLUSÕES SOBRE OS MODELOS DE INCRUSTAÇÃO**

Como resumo da revisão, pode-se citar a existência de duas linhas básicas de raciocínio contempladas nos modelos. Alguns usam o princípio adotado por Kern e Seaton (1959), admitindo a incrustação dirigida por duas parcelas: uma de deposição e outra de remoção (Fryer e Slater, 1985; Polley et al., 2002), outros autores adotam simplesmente uma única parcela, a de deposição, e utilizam outros artifícios para regular o fenômeno da remoção (Fernandez-Baujin e Solomon 1976; Takatsuka et al., 1989a), tais como aplicar o conceito de transporte de massa por difusão, de onde o modelo resulta de um balanço material realizado sobre um volume de controle, o qual é tido normalmente como sendo, para o caso de trocadores de calor, o espaço ocupado pela região de filme causada pela camada limite térmica. Quando um dos mecanismos prevalece sobre o outro, os modelos se tornam mais simples. Em escoamentos turbulentos, devido às altas velocidades do fluido, a difusão é ofuscada pela agitação mecânica promovida pelo escoamento, podendo ser facilmente ignorada sem prejuízo ao modelo se for adotado um fator estatístico para definir a probabilidade de adesão das partículas, método que foi adotado por Paterson e Fryer (1988).

Se a incrustação depende da temperatura, outro parâmetro que possui grande influência nos modelos matemáticos é a energia de ativação, pois fazendo parte do argumento de uma função exponencial, qualquer pequena variação em sua determinação implica em grandes desvios de previsão, fato observado para a energia de ativação de 40 kJ/mol com o modelo de Belmar-Beiny et al. (1993). Uma diferença de 20% no valor da energia de ativação (de 40 para 48 kJ/mol) acarreta em valor de espessura da incrustação 10 vezes menor. (Fiorentin, 2004).

A maioria dos modelos encontrados na literatura é aplicada à previsão da incrustação em trocadores de calor de forma genérica, ou mais especificamente para a área de leite e soluções minerais com características aderentes. A rigor, qualquer um dos modelos citados pode ser aplicado ao processo de incrustação na destilação, desde que as constantes sejam ajustadas adequadamente. Porém, é justamente neste ponto que reside a dificuldade, pois não existem formas padronizadas de se estimar ou se adquirir experimentalmente os dados necessários à “calibração”.

A constante de cinética e a energia de ativação são, na verdade, coeficientes de ajustes dos dados em função da temperatura. Como os modelos revisados foram desenvolvidos para aplicação em trocadores de calor, a energia de ativação e as constantes de deposição são facilmente dedutíveis a partir dos conceitos de resistência térmica, calculada pelas temperaturas de entrada e saída do equipamento. Esta técnica não pode ser aplicada diretamente aos equipamentos de destilação, porque não existe uma forma viável de medir ou calcular a resistência térmica.

## **CAPÍTULO 4**

### **PROPOSTA DE UM MODELO MATEMÁTICO DE INCRUSTAÇÃO POR COQUE PARA A DESTILAÇÃO**

Para modelar o fenômeno da incrustação, deve-se considerar a química do processo e a dinâmica do escoamento (Changani et al., 1997). Combinando os conteúdos do Capítulo 2 e 3, espera-se propor uma modelagem matemática mais adequada para a destilação, a qual será feita mediante a discussão e consideração dos fatores físicos e químicos envolvidos com incrustação por coque através das etapas a seguir enumeradas e comentadas:

- Apresentação de algumas particularidades de concepção e de operação encontradas em equipamentos de destilação;
- Discussões preliminares para o desenvolvimento do modelo;
- Apresentação de algumas hipóteses simplificadoras;
- Desenvolvimento e apresentação do modelo.

#### **4.1- PARTICULARIDADES ENCONTRADAS EM EQUIPAMENTOS DE DESTILAÇÃO**

Muitos modelos específicos para a incrustação dependente de reação química foram encontrados na literatura, porém poucos são os que tratam especificamente da incrustação por coque e todos foram desenvolvidos baseados na incrustação que ocorre em trocadores de calor, onde o fator que controla a incrustação é o calor que atravessa a parede incrustada, combinada com a dinâmica do fluido. Nos modelos revisados a determinação da energia

de ativação e outras constantes para aplicação em trocadores de calor é facilmente obtida experimentalmente ou é dedutível a partir dos conceitos da resistência térmica calculada pelas temperaturas de entrada e saída do equipamento. Esta técnica não pode ser aplicada diretamente aos equipamentos de destilação, pois a destilação não tem essa característica e não existe forma de medir a resistência térmica. O calor chega ao fluido por uma combinação de evaporação e condensação que ocorre no interior do ambiente em estudo, determinando uma temperatura praticamente homogênea em cada seção transversal da torre de destilação, tornando a estimativa das constantes uma tarefa difícil. Como o gradiente de temperatura na região de GOR é da ordem de apenas alguns graus Celsius, admite-se que todo o volume de GOR tenha uma temperatura homogênea e constante.

Na bandeja do GOR, o espaço interno é parcialmente ocupado pelo fluido, pois contém as peças de recheio e o fluxo de gases ascendentes que vem da região de *flash*. Parte dos vapores se condensa no recheio e a outra parte continua a ascensão para as bandejas superiores. Pode-se admitir o interior da bandeja de GOR como esquematizado pelo volume de controle mostrado na Figura 22, onde  $V_{GOR}$  [ $m^3$ ] é o volume instantâneo total do fluido que ocupa o espaço da bandeja. Este volume é sempre constante porque é regulado por um controlador de nível automático, que retira todo o fluido que exceder o nível da calha coletora existente na bandeja. A vazão de retirada,  $Q_{sai}$  [ $m^3/s$ ], encontra-se atualmente na ordem de  $400 m^3/d$  (ver Apêndice A). A fração de vapores que se condensa constitui a vazão de contribuição,  $Q_{ent}$  [ $m^3/s$ ], para o volume de líquido  $V_{GOR}$ .

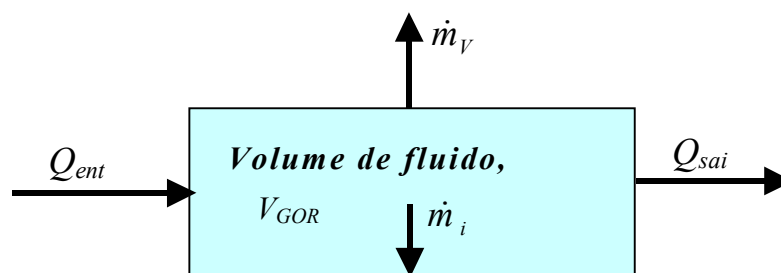


Figura 22 – Esquema de fluxo da bandeja de GOR.



Ainda na Figura 22,  $\dot{m}_v$  é a fração de voláteis produzida pela decomposição [ $kg/s$ ] e  $\dot{m}_i$  é a fração de coque retido no interior da bandeja na forma de incrustação [ $kg/s$ ]. Ao ocorrer a decomposição térmica, as frações voláteis saem do sistema líquido, por evaporação para as bandejas superiores. A fração residual, sempre mais pesada que os hidrocarbonetos originais, também saem do sistema na forma de compostos sólidos incrustantes, conhecidos por coque.

O tempo de residência no interior da bandeja deve ser considerado como sendo a razão entre o volume efetivo de óleo no interior da bandeja e a vazão de retirada do GOR. O tempo médio estimado para o GOR na destilação estudada na T-2105 (TDV da UN-REPAR) é da ordem de 25 *min* (ver Apêndice A). Parte do GOR condensado e coletado na bandeja é bombeado de volta para a TDV, e aspergido numa posição acima do recheio através do circuito distribuidor mostrado na Figura 23. A fração de GOR recirculada não é incluída no cômputo do tempo de residência porque a temperatura decresce apenas alguns graus Celsius e o volume do circuito faz parte do volume de controle considerado.

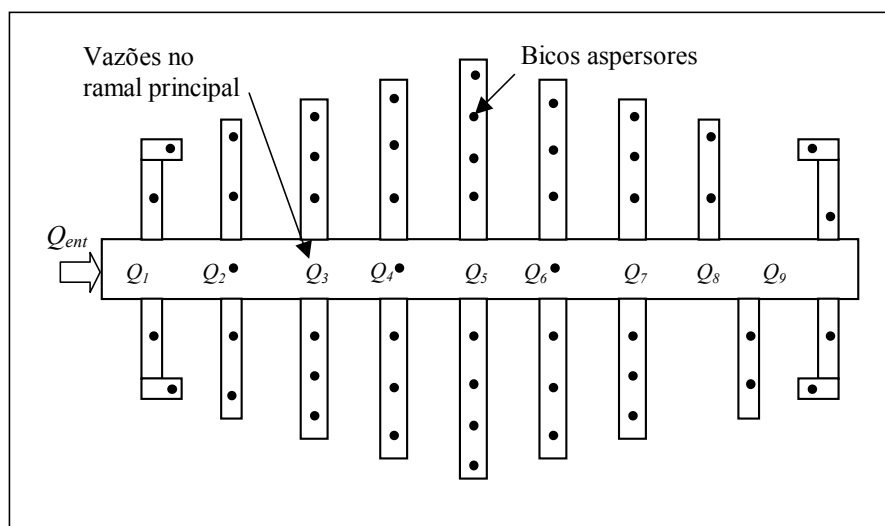


Figura 23 – Diagrama esquemático do ramal distribuidor (vista de topo).

A função do reciclo é molhar os elementos do recheio para manter a eficiência de contato líquido-vapor com a fração gasosa ascendente e manter homogênea a temperatura em toda a extensão do recheio.

Na destilação, podem-se caracterizar dois ambientes distintos possíveis de incrustação: a região do recheio, onde o fluido escoava de cima para baixo na forma de um filme relativamente fino e o interior da tubulação de reciclo, onde o fluido possui um escoamento tipicamente turbulento. Se a aspersão falha em algum ponto, a região no recheio, imediatamente abaixo do aspersor, passa a ter temperatura superior à média do conjunto, levando a uma incrustação localizada que após algum tempo começa a impedir a passagem dos vapores, criando caminhos preferenciais e reduzindo a eficiência global do equipamento.

No distribuidor, a incrustação provoca a redução do diâmetro interno, o qual não deveria ocasionar maiores problemas se permanecesse dentro de limites aceitáveis. No entanto, observou-se na prática que em determinados pontos, principalmente os mais afastados da entrada, onde o fluido tem velocidade já bastante reduzida, o entupimento completo dos aspersores, redundando na ampliação do problema de incrustação dos elementos do recheio.

#### **4.2- DISCUSSÃO PRELIMINAR PARA O DESENVOLVIMENTO DO MODELO**

As reações de decomposição térmica são dependentes da temperatura e do tempo. Admitindo a temperatura na bandeja de GOR mantida sempre constante, o tempo que o fluido permanece submetido à alta temperatura é o fator principal gerador da decomposição térmica do GOR, portanto, da incrustação.

Uma indicação da existência de reações de decomposição térmica no GOR é a presença de asfaltenos. Teoricamente não deveriam existir na bandeja, pois não são destiláveis, entretanto, resultados de análises de composição química do GOR identificam sua presença, os quais podem ser originados pelas reações de decomposição térmica ou serem simplesmente arrastados pelo fluxo de gases durante o *flash*. Outro fato que reforça a existência das reações de decomposição térmica é a saída de hidrocarbonetos

voláteis pelo topo da TDV, da ordem de 20 l/dia, os quais teoricamente também não deveriam existir na carga alimentada, pois a carga é o produto de fundo da torre de destilação atmosférica, e da qual foram retiradas todas as frações leves. Portanto, os hidrocarbonetos leves do topo da TDV provavelmente são originados pelas reações de craqueamento térmico.

Recorrendo ao Capítulo 2, pelas Figuras 5 e 6, sabe-se ser necessário identificar os reagentes e os precursores e determinar a região mais provável onde o agente incrustante se forma: na região de escoamento desenvolvido ou na região de filme, ou na interface fluido-parede. Assumindo a hipótese inicial de não existirem asfaltenos nos vapores de GOR condensados na bandeja, estes são então produzidos pelas reações de decomposição térmica. É claro que asfaltenos existem no RAT e podem se formar também durante a fase de aquecimento que antecede a entrada na TDV, mas admitindo-se que não são destiláveis por serem sólidos em estado de emulsão, devem permanecer no produto de fundo (RV) da TDV. Admitindo que a fração asfalteno surja no GOR devido à decomposição térmica em todo o meio fluido e é a precursora do coque, três hipóteses podem ser consideradas:

- i)- A partir dos asfaltenos, o coque é formado no meio fluido e se difunde para as paredes, (Banerjee et al., 1986);
- ii)- Os asfaltenos se desestabilizam e sofrem difusão para as paredes, da mesma forma como ocorre em trocadores de calor (Speigh et al., 1999; Mansoori et al., 1997);
- iii)- A fração asfalteno está sujeita à saturação seguida de difusão para as paredes, seguindo os princípios de Wiehe (1993).

Pelo nível de temperatura é de se esperar que as reações de craqueamento ocorram em toda a extensão do meio fluido, não somente da fração asfalteno, mas também da fração malteno. Parte do coque produzido migra para as paredes e adere formando a incrustação. Neste mecanismo, se a reação for o processo limitante, significa dizer que ela irá determinar em maior grau o crescimento da camada ao longo do tempo e todo coque

produzido pela reação irá acabar aderido às paredes. Por outro lado, se a velocidade de difusão é lenta, não importa quão rápido seja a produção de coque, apenas uma pequena parte dele migra e adere às paredes enquanto a maior parte sai juntamente com o fluido. A hipótese do coque se formar no meio fluido e migrar para as paredes é bastante improvável, pois os dados de análises químicas não mostram a presença de coque no GOR.

Comparando os resultados expostos por Wiehe (1993), e considerando a existência de um tempo de indução razoável, maior que o tempo de residência médio do fluido no interior da bandeja, pode-se aceitar que embora exista a decomposição em todo o volume do fluido  $V_{GOR}$ , não existe tempo suficiente para chegar ao ponto de formação de coque. Apenas o estágio inicial de produção de asfaltenos. A difusão dos asfaltenos para as paredes seguidas de reação química pode ser considerada válida, mas a prática mostra que este fato ocorre quando existe um fator de desestabilização.

Na hipótese da desestabilização é necessário existir um desequilíbrio da miscela resina-asfalteno provocado principalmente pela presença de parafinas “leves” (pentanos, hexanos, heptanos, etc.). Quando isso acontece, os asfaltenos tendem a se aglomerar e migrar para as paredes onde formam depósitos sólidos, os quais, devido ao calor e ao tempo de residência aumentado, se decompõem termicamente resultando como produto final o coque incrustado. A desestabilização dos asfaltenos geralmente ocorre devido a uma mudança brusca na concentração de parafinas leves, as quais, tem um grande poder de solubilizar as resinas, mas não solubilizam os asfaltenos, resultando na quebra da conformação de miscela que mantém os asfaltenos em suspensão (Speight, 1991; Mansoori, 1997). Este modelo é citado nos problemas de incrustação em trocadores de calor, e nas baterias de pré-aquecimento do petróleo que antecedem as etapas da destilação.

A ocorrência de reações de decomposição térmica no interior de trocadores de calor, por onde fluem derivados de petróleo, isentos de fase gasosa, tem como resultado um aumento de concentração de parafinas leves diluídas que tendem a desestabilizar os asfaltenos. Nos equipamentos de

destilação, os componentes mais voláteis gerados pelo craqueamento automaticamente saem do sistema, mantendo a fase líquida quase isenta de parafinas leves, de forma que a desestabilização dos asfaltenos e suas conseqüências também são quase improváveis de acontecer.

O mecanismo da hipótese (iii) é sugerido por Wiehe (1993) onde, durante as reações de craqueamento térmico, tanto os maltenos como os asfaltenos sofrem reações de decomposição térmica, gerando produtos voláteis e núcleos asfaltênicos que tendem a se agregar gerando o coque. Entretanto, a classe dos maltenos tende a reagir em primeiro lugar resultando inicialmente num aumento da concentração dos asfaltenos e uma diminuição da concentração dos maltenos. O modelo assume que é a classe dos maltenos que mantém os asfaltenos em suspensão, portanto, à medida que os maltenos diminuem tende a aumentar a concentração relativa dos asfaltenos suspensos na classe maltenos, até ser atingido um limite que Wiehe (1993) chamou de *limite de saturação*. A partir deste ponto, os núcleos asfaltênicos sofrem o processo de precipitação, separando-se do meio fluido, iniciando as reações de policondensação, com a conseqüente formação do coque como produto.

Com relação aos tempos é preciso diferenciar o tempo de residência e o tempo de operação do equipamento. O tempo de residência é o tempo que o fluido permanece no interior do equipamento submetido às temperaturas que provocam a formação do coque. O tempo de residência costuma ser da ordem de alguns minutos ou no máximo algumas horas. O tempo de operação também conhecido como tempo de campanha é o tempo que o equipamento fica processando material fluido nas condições operacionais que resultam em incrustação. Enquanto o tempo de residência é responsável pela formação do agente incrustante, o tempo de operação é responsável pelo crescimento e envelhecimento da camada incrustada.

Analisando o fenômeno da formação de coque nos processos de destilação, comparando o período de indução com o tempo de residência médio do fluido no interior do ambiente aquecido, verifica-se que o tempo de residência é insuficiente para que a formação de coque venha a acontecer. Mesmo que aconteça, é provável que a difusão do meio fluido para as

superfícies internas seja pequena, fazendo com que a maior parte do coque formado permaneça imersa na corrente fluida, fato que não ocorre. Não é detectado coque no GOR retirado da bandeja. No meio fluido, embora existam reações de craqueamento durante o tempo de permanência, os produtos pesados que resultam do craqueamento, atingem apenas o nível de produção de asfaltenos, que segundo Wiehe (1993), podem difundir-se para as paredes, quando a quantidade de asfaltenos exceder o nível de saturação. Um fator indicativo que este processo não ocorre surge da análise dos gráficos apresentados por Wiehe (1993). Da análise se obtém:

- A saturação ocorre após uma forte redução do volume de maltenos, capazes de solubilizar a fração asfaltenos. Na operação normal da TCV, essa redução no volume dos maltenos não existe;
- Nos trocadores de calor, o craqueamento leva a um enriquecimento de parafinas leves ao fluido, que tendem a desestabilizar os asfaltenos, também aumentados em teor devido ao craqueamento. A desestabilização dos asfaltenos na destilação é improvável, pois as parafinas produzidas saem do sistema, e o fluido tende a ter sempre uma composição praticamente estável da fração malteno, capaz de solubilizar a fração asfalteno.

Em resumo, as três hipóteses parecem bastantes improváveis de constituírem os mecanismos causadores da incrustação. Outra alternativa mostrada pela Figura 7 admite a incrustação como resultado de uma reação de superfície, junto à parede incrustada.

Nos processos de reação química junto à parede, o processo de difusão é mais importante e a velocidade da reação tem pouca influência, pois uma vez que a partícula adere às paredes, ela terá todo o tempo necessário para que a reação se processe. Entretanto, nos casos de fluidos em movimento, a difusão mássica é mascarada pelo efeito convectivo e difusivo das correntes do fluido, podendo em alguns casos ter efeito inverso (ver classe 1, citada por Paterson e Fryer (1988) no Capítulo 2, *Influência da velocidade do fluido e tipo de escoamento*).

Uma hipótese plausível de ocorrer é a pura e simples adesão das misturas de resinas/asfaltenos seguida de reações químicas de decomposição térmica, pois as resinas presentes no GOR apresentam um alto grau de aderência sobre qualquer material e uma alta reatividade química com relação à decomposição. As resinas e asfaltenos contidos no GOR poderiam aderir formando um fino filme estático, com tempo suficiente para concluir a total decomposição, resultando no coque sólido aderido e nos produtos voláteis que seriam incorporados na corrente fluida.

Entretanto, é difícil estimar e quantificar uma provável separação das resinas e asfaltenos do restante do GOR e até mesmo quantificar a espessura que a película possa adquirir.

Uma outra hipótese mais viável consiste em admitir que o óleo contido na película formada pela subcamada viscosa do escoamento, tenha um movimento tão limitado que tenha tempo suficiente para reagir totalmente tal qual um reator químico fechado, em que as reações se completam, resultando no final somente coque e voláteis. O fluido junto às paredes tem velocidade muitas vezes menor que a velocidade média do fluido da região de escoamento externo à camada limite. Teoricamente, junto à parede, o fluido tem velocidade nula, portanto, essa será a hipótese que irá nortear o desenvolvimento do modelo de incrustação.

O crescimento da camada incrustada segue uma mecânica de sobreposição de camadas de óleo que vão carbonizando e endurecendo, onde a camada próxima da parede será a mais antiga e mineralizada (mais envelhecida e com aparência e propriedades mais próximas da grafite) e quanto mais mineralizada maior é a dificuldade de remoção desta camada. As camadas mais recentes são mais moles e porosas, solúveis em quinolina (QS) e as mais velhas são mais duras e insolúveis em quinolina (QI) (ver Figura 4). O processo de envelhecimento do coque incrustado consiste de uma perda progressiva de átomos de hidrogênio remanescentes na estrutura molecular, do sólido aderido para o meio fluido. A porosidade das camadas mais recentes tem origem na hipótese da existência do desprendimento das frações voláteis e hidrogênio das reações de maturação.

*A priori*, todo sólido resultante das reações pode ficar aderido às paredes vindo a constituir a incrustação, e os produtos voláteis migram para a corrente fluida. Entretanto, uma forma melhor é admitir que apenas parte dos sólidos tenha condições mecânicas de permanecer aderido à parede, dependendo das condições relativas à adesão. A difusão dos produtos voláteis e parte dos sólidos formados que estão fracamente aderidos de volta para o meio fluido, mas é um fenômeno difícil de ser estimado com precisão, principalmente porque seus efeitos são mascarados pela dinâmica do escoamento. Uma forma alternativa de não incluir a difusão no balanço material, é admitir o processo de forma estatística, com a introdução um fator de probabilidade de adesão das partículas,  $P$ .

Um dos aspectos mais interessantes e complexos implícitos em alguns modelos, citados no item 3.2, estão relacionados com a probabilidade de adesão das partículas. Foram poucos os trabalhos encontrados abordando a adesão (Oliveira, 1997; Bott, 1995; Vatistas, 1989), principalmente no que se refere aos meios de quantificá-la. Como forma de contribuir para um melhor entendimento do fenômeno se optou por incluir alguns conceitos da teoria de Vatistas (1989) no modelo a ser desenvolvido.

#### **4.3- TEORIA DE VATISTAS (1989) SOBRE A ADESÃO**

Vatistas (1989) enfatiza em seus trabalhos, a fase da adesão, a qual não ocorre de modo instantâneo, mas necessita de tempo para ocorrer. A adesão entre dois corpos existe quando a interface de contato resiste às forças que atuam nestes corpos sob qualquer direção. As forças que mantêm os corpos presos a uma superfície podem ser constituídas por forças de Van der Waals, forças de valência, etc. A adesão entre partículas e as superfícies das paredes é mais ou menos forte de acordo com o grau de intensidade das forças atrativas e o tempo envolvido depende da cinética de como essas forças atrativas são alcançadas. A velocidade e a intensidade das forças atrativas podem depender da temperatura do sistema, a qual incrementa a taxa de cinética (Vatistas, 1989).



O estado de adesão requer que as forças atrativas entre as partículas e as superfícies das paredes sejam maiores que as forças de perturbação devidas ao atrito do fluido. No começo de um processo de adesão, pequenas forças de atrito conseguem remover as partículas aderidas, mas à medida que o tempo passa, as forças atrativas tendem a alcançar o seu valor final. Partículas que completaram o processo de adesão precisam de um grau crítico de atrito junto às paredes para serem removidas.

O tempo de adesão deriva do balanço entre as forças atrativas e as forças de remoção. A força atrativa aumenta de acordo com uma taxa de cinética de adesão. Para uma cinética de primeira ordem vale a eq. (99).

$$F_a = F_{a\infty} [1 - \exp(-k_a t)] \quad (99)$$

onde  $F_a$  é a força de adesão [ $N$ ],  $F_{a\infty}$  é a força de adesão característica para o tempo infinito [ $N$ ],  $k_a$  é a constante de adesão [ $s^{-1}$ ] e  $t$  é o tempo [ $s$ ]. Se a adesão resulta de uma reação química, pode-se considerar a constante de adesão como sendo uma constante de cinética, portanto, obedece a Lei de Arrhenius mostrada na eq. (8).

As forças de remoção atuam sobre o depósito da incrustação e são relacionadas com a tensão de cisalhamento na parede. Recentes descrições da estrutura fina da camada limite hidrodinâmica têm mostrado que ela possui intensos turbilhões de pequeno diâmetro, os quais interagem com a camada de escoamento turbulento completamente desenvolvido, de forma periódica através de uma seqüência de quatro eventos que formam uma perturbação: aumento gradual de intensidade das forças atuando no local, levantamento das partículas, oscilação e rebaixamento. A seqüência completa é conhecida tecnicamente como um evento *burst*. O efeito *bursting* adicionado à força de atrito é o responsável pelas forças de remoção, pois a intensidade da força de atrito durante um *burst* é extremamente elevada. A força de atrito do fluido junto à parede atua como uma força de repulsão, assumida por Vatistas (1989) pela expressão da eq. (100).

$$F_{rep} = \alpha \cdot \rho_f \cdot d_i^2 \cdot \mathcal{G}^2 \quad (100)$$

onde  $F_{rep}$  é a força de repulsão [N],  $\alpha$  é uma constante,  $\rho_f$  é a massa específica do fluido [ $kg_f/m^3$ ],  $d_i$  é diâmetro médio da partícula incrustada [m] e  $\mathcal{G}$  é a velocidade de atrito existente em escoamentos turbulentos [m/s] definida pela eq. (102).

Combinando as expressões (99), e (100), assumindo que  $F_a = F_{rep}$ , obtém-se a expressão do tempo de adesão mostrado pelas eq. (101).

$$t_a = - \frac{\ln \left( 1 - \frac{\alpha \cdot \rho_f \cdot d_i^2 \cdot \mathcal{G}^2}{F_{a\infty}} \right)}{k_a \cdot \exp \left( - \frac{E}{R \cdot T_i} \right)} \quad (101)$$

onde se percebe que o tempo de adesão depende da constante de adesão  $k_a$ , da força de atração  $F_{a\infty}$  e da velocidade de atrito,  $\mathcal{G}$ .

$$\mathcal{G} = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho_f}} \quad (102)$$

O processo inicia-se com a parede isenta de partículas e aquelas que chegam à parede aderem se permanecerem por um tempo superior ao tempo de adesão,  $t_a$ . As partículas aderidas estão sujeitas às perturbações impostas pelo efeito *bursting* e podem ser parcialmente removidas. A relação entre as partículas aderidas e o total das partículas que chegam à parede incrustada define a probabilidade de adesão  $P$ , mostrada pela eq. (103).

$$P = \frac{\eta_a}{\eta_t} \quad (103)$$

onde  $\eta_a$  é a quantidade de partículas aderidas [ $un/m^2$ ] e  $\eta_t$  é o total de partículas que chegam à parede [ $un/m^2$ ], de modo que a cada evento *burst*, vale a relação da eq. (104).

Considerando uma eficiência de remoção  $\varepsilon$  constante para todos os eventos e que um evento atinja apenas uma pequena fração da área total  $s$ , a expressão  $\eta_{rem} = \varepsilon.s.\eta_t$  denota a quantidade de partículas removidas a cada evento [ $un/m^2$ ]. A quantidade de partículas que permanecem aderidas após o evento é dada pela diferença entre a quantidade de partículas que chegaram à parede e a quantidade removida pelo evento *burst*, expressa pela eq. (104).

$$\eta_a = \eta_t - \eta_{rem} = \eta_t - \varepsilon.s.\eta_t = (1 - \varepsilon.s)\eta_t \quad (104)$$

O tempo médio de cada evento *burst*,  $t_B$  [ $s$ ], é definido pela eq. (105) (Vatistas, 1989). O recíproco de  $t_B$  representa fisicamente a *frequência* com que os eventos *bursts* ocorrem.

$$t_B = \frac{100.\nu}{g^2} \quad (105)$$

onde  $\nu$  é a viscosidade cinemática do fluido [ $m^2/s$ ] e  $g$  é a velocidade de atrito junto à parede nos escoamentos turbulentos [ $m/s$ ].

Após o 1º evento a quantidade de partículas que permanecem aderidas é dada pela eq.(104). Após o 2º evento, a nova quantidade é dada pela eq.(106).

$$\eta_a(2) = (1 - \varepsilon.s)\eta_t + (1 - \varepsilon.s)^2 \eta_t \quad (106)$$

Após o 3º evento....

$$\eta_a(3) = (1 - \varepsilon.s)\eta_t + (1 - \varepsilon.s)^2 \eta_t + (1 - \varepsilon.s)^3 \eta_t \quad (107)$$

Após  $n$  eventos, de modo que o tempo total decorrido  $n.t_B$  seja igual ao tempo de adesão  $t_a$ , a expressão resultante é mostrada na eq. (108). O último termo desta equação define a quantidade de partículas efetivamente aderidas, pois permaneceram durante o tempo necessário para que a adesão se completasse, enquanto que as demais parcelas denotam as quantidades de partículas ainda susceptíveis de serem removidas.

$$\eta_a(n) = (1 - \varepsilon.s)\eta_t + (1 - \varepsilon.s)^2\eta_t + \dots + (1 - \varepsilon.s)^n\eta_t \quad (108)$$

Desprezando os termos relacionados às parcelas ainda não aderidas, e substituindo o restante na eq. (103), obtém-se a eq. (109).

$$P = \frac{(1 - \varepsilon.s)^n \eta_t}{\eta_t} \quad (109)$$

onde  $s$  é a fração de área de atuação, caracterizada por ser uma pequena fração da área unitária e  $\varepsilon$  é a eficiência de remoção de cada evento *burst*, ambos considerados constantes em todos os eventos. Considerando que

$$n = \frac{t_a}{t_B} = t^* \quad (110)$$

onde  $t_a$  é o tempo necessário para completar a adesão [ $s$ ],  $t_B$  é o período de tempo de cada evento *burst* [ $s$ ],  $t^*$  representa um tempo característico e adimensional, pois a base de tempo é a mesma para a adesão e para a remoção, o qual aplicado na eq.(109), resulta na eq. (111). Para simplificar, as constantes  $s$  e  $\varepsilon$  podem ser agrupadas numa única constante  $\beta$ .

$$P = (1 - \varepsilon.s)^{t^*} = (1 - \beta)^{t^*} \quad (111)$$

Relacionando a probabilidade de adesão com o tempo de adesão resulta no gráfico mostrado pela Figura 24. Os valores obtidos para a probabilidade de adesão dependem da eficiência da remoção,  $\varepsilon$ , e da determinação da área de ação,  $s$ . As curvas mostradas na Figura 24, são correspondentes aos valores de eficiência de remoção,  $\varepsilon$ , referentes a 100%, 10% e 1%. O valor da área de ação,  $s$ , foi arbitrado em 0,005, ou seja 0,5% da área unitária total. Avaliando o comportamento do gráfico, principalmente na curva relativa a  $\varepsilon=0,1$ , percebe-se que quanto menores  $t^*$  e  $\varepsilon$ , maior é a probabilidade de adesão, mas existe uma região crítica, onde pequenas variações no tempo de adesão, provoca grandes variações na probabilidade de adesão, e à medida que diminui a eficiência de remoção aumenta o intervalo onde o tempo de adesão tem baixa influência no fator de probabilidade.

A noção de tempo de adesão surge ao assumir a adesão como um processo não instantâneo, e que requer um tempo para acontecer. O tempo de adesão fornece uma noção intuitiva ao fator de probabilidade de adesão, e dá um significado físico ao complexo processo de deposição. Entretanto, para o cálculo de ambos, tempo de adesão ou probabilidade de adesão, é necessário conhecer localmente, os valores instantâneos da velocidade de atrito, das forças atrativas, e da cinética do processo de adesão (Vatistas, 1989).

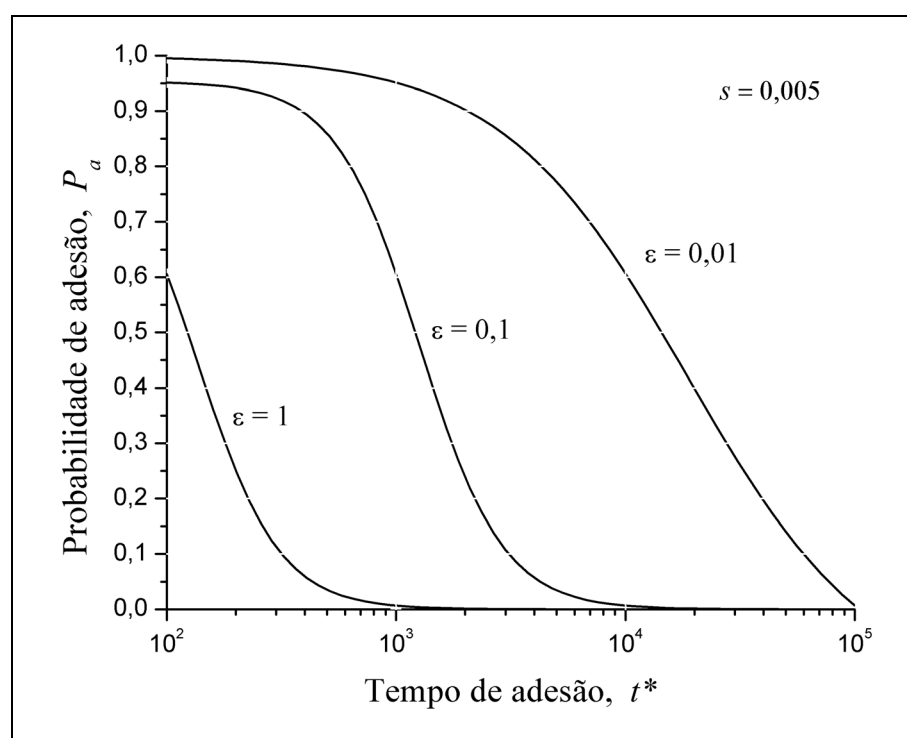


Figura 24 – Relação entre probabilidade de adesão  $\times$  tempo de adesão (Vatistas, 1989).

#### 4.4- HIPÓTESES SIMPLIFICADORAS

Para o desenvolvimento do modelo matemático para a incrustação, são necessárias algumas hipóteses para reduzir a complexidade dos fenômenos físico-químicos envolvidos. Entre eles estão:

- A incrustação é originada por reação química na interface: fluido-parede, e que com o transcorrer do tempo para ser a interface: fluido-incrustação;
- A espessura da película a ser considerada corresponde à espessura da subcamada viscosa, a qual é função do Número de Reynolds do escoamento. Admite-se que o fluido contido na subcamada viscosa tenha velocidade tão reduzida que permita o tempo necessário para que as reações de decomposição térmica atinjam o ponto de formação inicial de sólidos aderentes, que por sua vez, se tornam ainda mais imobilizados, com condições de sofrer a reação de maturação de forma completa, se convertendo em coque;
- Por ser delgada, a película pode ser aproximada a um reator fechado, permitindo proceder em laboratório de forma semelhante a determinação das constantes de cinética. A concentração não tem implicações, pois todo o material reage, resultando no final em um resíduo sólido e produtos voláteis. A quantidade de coque obtida em laboratório em condições limites define a massa máxima de coque que ao término da reação poderá permanecer aderida. A condição limite é aquela que, depois de transcorrido o tempo de reação, resulte como produto final apenas coque, isento de maltenos ou asfaltenos. Assume-se que na película, após a reação, os voláteis saem do sistema e os sólidos podem permanecer aderidos à parede dependendo das condições de adesão e do escoamento;
- Introduce-se o conceito de Vatistas (1989) para incluir a influência do escoamento nas condições de permanência dos sólidos junto à parede, na forma de uma probabilidade de adesão. O tempo de aderência admite-se igual ao tempo de completa conversão, o qual, para um mesmo óleo, dependerá unicamente da temperatura. O produto sólido originado pela reação, ou precursor, constitui a incrustação (coque) se atingir a fase de maturação, ou seja, se

permanecer aderido à parede o tempo suficientemente necessário para que a reação se complete, passando da fase de coque poroso para coque duro;

A variação da cinética química aumenta com a temperatura, geralmente na forma exponencial, e para as reações de decomposição térmica é esperada sempre reação de 1ª ordem (Wiehe, 1993), de forma que um mesmo material exposto a uma temperatura mais alta quando comparado à exposição a uma temperatura mais baixa, segue uma relação de tempos dada pela eq. (112). A eq. (112) expressa que, se na condição limite o material se decompõe totalmente num tempo  $t_{lim}$ , na temperatura operacional o tempo será inversamente proporcional à constante de cinética.

$$k.t = k_{lim}.t_{lim} \quad (112)$$

onde  $k$  é a constante de cinética química na temperatura de operação do equipamento [ $s^{-1}$ ],  $k_{lim}$  é a constante de cinética química relativa à condição mais extrema possível [ $s^{-1}$ ], na qual todo o material seja transformado em produtos voláteis e coque, a ser determinado experimentalmente.  $t$ , e  $t_{lim}$  são, respectivamente, os tempos de reação para cada caso [ $s$ ].

A velocidade de conversão implica *diretamente* no crescimento da camada incrustada e, embora o material esteja submetido a uma cinética branda, relativa à temperatura de 385°C, esta cinética produz os mesmos efeitos que a cinética do caso limite, se o material da película tiver o tempo necessário para tal. Nas condições limites, que ocorrem na temperatura entre 500°C e 550°C, é necessário um tempo da ordem de alguns minutos para se ter uma decomposição quase completa. Alguns experimentos realizados com GOR apontaram uma energia de ativação da ordem de 137 kJ/mol que origina uma constante de cinética a 385°C, a qual exige um tempo de completa conversão aproximado de 84 h. A hipótese de se admitir como reator a subcamada viscosa é válida apenas se o tempo de conversão completa e o tempo de indução forem maiores que o tempo de residência do GOR. Se o tempo de conversão se aproximar do tempo de residência, todo o volume de óleo

contido na região em estudo passa a ser o volume do reator e o modelo perde seu significado. Existe, portanto, uma temperatura limite, inferior a 450°C (Savage et Klein, 1985) que define o domínio do modelo, a ser definida juntamente com determinação da cinética química das reações.

#### 4.5- DESENVOLVIMENTO DO MODELO

Supondo que o material da película tenha tempo suficiente para formar coque, a velocidade de crescimento da camada é definida pela quantidade de material sólido resultante da reação, o qual é determinado pelo coeficiente estequiométrico, que denota o percentual do volume reagido que se transforma em sólidos. Os experimentos realizados com o GOR apontaram um conteúdo de coque nas condições limites de aproximadamente 25% sobre o volume de óleo reagido. Genericamente, um coeficiente  $\alpha$  a ser determinado experimentalmente para cada tipo de óleo deverá ser usado.

O tempo de reação completa é determinado pela eq. (112), por comparação com o tempo de reação nas condições limites, e através de uma regra de três, chega-se a eq. (113). Por existirem diferenças entre as massas específicas do GOR e do coque, a razão entre as massas específicas de ambos corrige o fator entre massa e espessura.

$$\Delta x_i = \frac{\Delta m_i}{A \cdot \rho_i} = \alpha \cdot e \cdot \frac{\rho_f}{\rho_i} \cdot \frac{k}{k_{lim}} \cdot \frac{t}{t_{lim}} \quad (113)$$

onde  $\Delta x$  é a variação da espessura da incrustação [ $m$ ], ocorrida durante o intervalo de tempo ditado pela razão entre  $t$  e  $t_{lim}$ ;  $\rho_f$  e  $\rho_i$  são respectivamente as massas específicas do fluido e da incrustação formada [ $kg/m^3$ ];  $A$  é a área relativa ao volume considerado [ $m^2$ ],  $e$  é a espessura da película de fluido [ $m$ ],  $\Delta m_i$  é a variação de massa depositada sobre a superfície  $A$  [ $kg$ ],  $k$  e  $k_{lim}$  são as constantes de cinética já citadas.



Tendendo o tempo de operação  $t$  da eq. (113) para um tempo infinitesimal  $dt$ , chega-se à expressão da eq. (114).

$$\frac{dx_i}{dt} = \alpha \cdot e \cdot \frac{\rho_f}{\rho_i} \cdot \frac{k}{k_{lim} \cdot t_{lim}} \quad (114)$$

mas, da eq. (8) tem-se que

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad \text{e} \quad k_{lim} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T_{lim}}\right) \quad (115)$$

que por substituição na eq. (114), resulta na eq. (116).

$$\frac{dx_i}{dt} = \alpha \cdot e \cdot \frac{\rho_f}{\rho_i} \cdot K \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad (116)$$

onde  $K$  é a constante de tempo [ $s^{-1}$ ], definida pela eq. (117)

$$K = \frac{1}{t_{lim} \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T_{lim}}\right)} \quad (117)$$

A expressão da eq. (116) é válida para as condições de escoamento laminar, encontradas na região do recheio, de onde se espera uma incrustação de crescimento linear, pois tanto a espessura, bem como a temperatura, tendem a permanecer constantes, e admite-se que neste caso a velocidade do fluido não interfere na adesão, sendo  $e$  a película de óleo formada nas superfícies dos elementos de recheio.

No circuito de recirculação, onde o escoamento é turbulento, verifica-se que a espessura  $e$  é uma função dependente das condições do escoamento, pois à medida que a espessura de incrustação cresce, aumenta a velocidade do fluido, com ação imediata sobre a espessura da subcamada laminar.

Ao assumir um escoamento turbulento deve-se considerar também a influência do efeito *bursting*, implicando numa aderência parcial dos produtos sólidos formados, enquanto não transcorrer o tempo necessário à completa

reação. Com a introdução do fator de probabilidade de adesão, a expressão válida para o escoamento em tubulação, assume a forma da eq. (118).

$$\frac{dx_i}{dt} = \alpha \cdot P \cdot e \cdot \frac{\rho_f}{\rho_i} \cdot K \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (118)$$

onde os novos termos são a probabilidade de adesão,  $P$ , e a espessura da película de óleo  $e$  [m]. Aproveitando os conceitos da teoria de Vatistas (1989), a probabilidade de adesão é definida pela eq. (111). Para definir a espessura necessita-se conhecer o perfil de velocidades do fluido, e com ele, determinar o afastamento a partir da parede em que a velocidade do fluido permita o tempo de residência igual ao tempo necessário à conversão completa do GOR, em coque e produtos voláteis. Por simplificação, admite-se por hipótese que esta espessura seja equivalente à espessura da subcamada viscosa do escoamento turbulento.

Admitindo a hipótese de que a aderência seja total quando o material estiver completamente transformado, o tempo de aderência corresponde ao tempo exigido pela reação para completar-se, definido pela eq. (119).

$$t_a = \frac{k_{lim} \cdot t_{lim}}{k} = \frac{1}{K} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (119)$$

Como a aderência também é função do escoamento (Vatistas, 1989), determina-se o período de um evento *burst* pela eq. (105). A razão entre o período de adesão e o período *bursting* fornece o tempo de adesão adimensional,  $t^*$ , que permite determinar a probabilidade da adesão, como pode ser observado na Figura 24. Combinando a eq. (119) com a eq. (105), obtém-se a eq. (120), onde o termo  $\mathcal{G}$  é a velocidade de atrito [m/s] e  $\nu$  é viscosidade cinemática do fluido [ $m^2/s$ ].

$$t^* = \frac{1}{K} \cdot \frac{\mathcal{G}^2}{100 \cdot \nu} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{\tau_w}{100 \cdot K \cdot \mu} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (120)$$

Aplicando os conceitos de probabilidade de Vatistas (1989), o modelo assume a forma final, mostrada na eq. (121).

$$\frac{dx_i}{dt} = \alpha \cdot (1 - \beta)^{t^*} \cdot e \cdot \frac{\rho_f}{\rho_i} \cdot K \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad (121)$$

onde  $e$  é a espessura da subcamada viscosa [ $m$ ] e  $K$  é a constante de tempo de reação [ $s^{-1}$ ], definida pela eq. (117). O recíproco de  $K$  é o tempo de adesão, ou seja, o tempo que o material da película necessita para sofrer decomposição integral de seu conteúdo, convertendo-se em produtos voláteis e coque. Todos os demais termos são adimensionais.  $\alpha$  é a quantidade de coque, em termos percentuais, obtida na conversão integral,  $\beta$  é um valor relacionado à eficiência de limpeza do efeito *bursting*, condensando numa única constante os valores de  $\alpha$  e  $\varepsilon$  da eq. (111) e  $t^*$  é o tempo adimensional, equivalente à soma de todos os eventos *burst*.

A espessura da subcamada viscosa  $e$  é definida matematicamente pela eq. (122) atribuída a Kay e Nedderman (1985).

$$e = \frac{5\mu}{\sqrt{\rho\tau_w}} \quad (122)$$

a qual, juntamente com o tempo adimensional  $t^*$ , substituídos na eq. (121), resulta na expressão da eq. (123).

$$\frac{dx_i}{dt} = \alpha(1 - \beta)^{\frac{g^2}{100 \cdot K \cdot v(T)} \exp\left(\frac{E}{R.T}\right)} \cdot \frac{5 \cdot v(T)}{g} \cdot \frac{\rho_f}{\rho_i} \cdot K \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad (123)$$

Ambos, o tempo adimensional,  $t^*$ , e a espessura da subcamada viscosa,  $e$ , são dependentes da temperatura e da velocidade do escoamento, que por sua vez depende do diâmetro da tubulação e da incrustação, de forma que se pode escrever o modelo de forma genérica como mostrado na eq. (124)

$$\frac{dx_i}{dt} = \alpha \cdot (1 - \beta)^{t^*(u_f, T)} \cdot e(u_f, T) \cdot \frac{\rho_f}{\rho_i} \cdot K \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad (124)$$

A solução desta expressão pode ser obtida numericamente numa seqüência de passos. Para uma determinada temperatura fixa e constante, determina-se a viscosidade do óleo, a constante de tempo da incrustação  $K$  e

o tempo de adesão. Partindo da velocidade média do fluido, determina-se a tensão de cisalhamento e a velocidade de atrito. Estes passos podem envolver a determinação do Número de Reynolds, e do fator de atrito  $f$ . Com a velocidade de atrito se calcula a probabilidade de adesão e espessura do volume reacional, ditando um incremento para a incrustação para o período de passo de tempo adotado. Este incremento afeta diretamente o diâmetro útil da tubulação influenciando na velocidade do escoamento, implicando em novas condições no próximo passo da integração.

Fazendo uma analogia com os modelos citados no item 3.2, percebe-se grande semelhança com o modelo de Paterson e Fryer (1988), onde as variáveis  $\alpha$  citadas assumem aqui novos significados físicos. Se todos os parâmetros da eq. (124) forem considerados constantes recai-se automaticamente no modelo básico mostrado na eq. (39), citado em ESDU (2001). A influência do escoamento encontra-se explicitada na espessura da película e na teoria de Vatistas (1989), enquanto no modelo de Paterson e Fryer (1988), por artifícios algébricos, usa-se a velocidade média do escoamento.

O modelo proposto na eq. (124) ilustra de forma mais adequada o fenômeno da incrustação por coque em um tubo horizontal interno a uma torre de destilação, se comparado aos modelos citados no capítulo 3 e oferece uma maneira mais adequada para obter os valores das constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $K$ .

O modelo, como os demais, é apresentado na forma de uma equação diferencial com solução obtida por integração numérica em função do tempo de operação, resultando na soma dos incrementos de incrustação.

No próximo capítulo o modelo apresentado na eq. (124) será resolvido para o caso de uma incrustação ocorrendo em uma tubulação de 25,4 *cm* de diâmetro contendo um fluxo de gasóleo residual (GOR). As simulações obtêm resultados para várias temperaturas e velocidades do fluido.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS DO MODELO MATEMÁTICO DE INCRUSTAÇÃO POR COQUE PROPOSTO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados de simulação numérica produzidos pelo modelo desenvolvido e proposto no Capítulo 4. Inicialmente, a simulação será realizada em um tubo e após o modelo será aplicado ao distribuidor de GOR, mostrado na Figura 22. A integração numérica foi realizada em planilha EXCEL™ (2000). Todas as simulações envolveram um período de operação de 6 anos (2192 dias) que corresponde a um período ininterrupto de funcionamento (campanha). Devido o fenômeno de incrustação em equipamentos de processamento de petróleo ser de longa duração, considerou-se como passo de tempo para integração numérica, o intervalo de 1 dia. Os dados empregados nas simulações estão mostrados na Tabela 1.

A energia de ativação, as constantes  $\alpha$ ,  $t_{lim}$  e  $k_{lim}$  foram obtidos numa fase experimental, de onde se encontrou o teor de coque da ordem de 25%

Tabela 1 – Dados de entrada para as simulações numéricas.

<i>Variável</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
Energia de ativação, $E$	137	$kJ/mol$
Diâmetro da tubulação, $D$	0,254	$m$
Rugosidade da parede, $\sigma$	$1 \times 10^{-4}$	$m$
Viscosidade dinâmica, $\mu$	$1,14 \times 10^{-3}$	$Pa.s$
Massa específica do óleo, $\rho_f$	790	$kg/m^3$
Constante $\alpha$	0,25	-
Constante $\beta$	$1,5 \times 10^{-7}$	-
$t_{lim}$	2	<i>horas</i>
$k_{lim}$	0,9836	$h^{-1}$
Constante universal dos gases	$8,314 \times 10^{-3}$	$kJ/(mol.K)$

sobre o volume ensaiado, uma constante  $k_0=514803 s^{-1}$  e a energia de ativação,  $E=137 kJ/mol$ . O valor da energia de ativação mostrou-se coerente, pois Schabron et al. (2002) citam para resíduos destilados, energias de ativação de até  $240 kJ/mol$ . Embora os resultados experimentais necessitem melhor avaliação, através de um maior número de ensaios, os valores mostraram-se razoáveis para serem aplicados como exemplo, apenas para se ter uma idéia inicial da simulação. A rugosidade da parede foi assumida por hipótese igual a  $0,1 mm$  que é a faixa aproximada para tubos de aço inox.

## 5.1 SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO EM TUBO COM VAZÃO CONSTANTE

As simulações foram executadas admitindo o escoamento de GOR em uma tubulação com diâmetro de  $0,254 m$ . Para efeito de simulação, desconsiderou-se a ação das massas específicas, tanto do fluido como da incrustação. O valor da massa específica do GOR na temperatura de processo é da ordem de  $790 kg/m^3$ , enquanto que a massa específica do coque fica entre  $640 kg/m^3$  a  $800 kg/m^3$  (Engineering Resources, 2005), resultando num valor próximo de 1, não afetando de forma crítica a análise dos resultados da simulação.

O esquema de solução adotado nas planilhas consistiu numa integração por passo temporal. O passo de tempo adotado foi de 1 dia e a cada passo processado, levando em conta sempre uma distribuição homogênea da incrustação ao longo de toda a superfície da tubulação, a incrustação determinada foi acumulada, corrigindo o valor do diâmetro útil e conseqüentemente a velocidade do fluido, impondo ao próximo passo, novas condições de escoamento.

Os passos foram:

1. Definição inicial de uma vazão  $Q [m^3/s]$ , e uma temperatura de processo  $T [K]$ ;

2. Cálculo da velocidade média do escoamento de fluido,  $u_f = \frac{4Q}{\pi.D^2}$  ;
3. Determinação do Número de Reynolds,  $Re = \frac{\rho_f.u_f.D}{\mu} = \frac{u_f.D}{\nu}$  ;
4. Determinação do fator de atrito,  $f$ . O fator de atrito é calculado pela equação de Colebrook, que tem solução dificultada, pois é transcendental. Em seu lugar, por simplificação, a equação Miller, eq. (125), fornece uma primeira aproximação para ser usado como ponto de partida na equação de Colebrook e que apresenta um desvio da ordem de apenas 1% sobre o resultado final, permitindo seu uso nas simulações iniciais de forma satisfatória (Fox e McDonald, 1995).

$$f = 0,25 \left[ \log \left( \frac{\sigma/D}{3,7} + \frac{5,74}{Re^{0,9}} \right) \right]^{-2} \quad (125)$$

5. Determinação da tensão de cisalhamento devido ao atrito na parede,  $\tau_w$ . O cálculo é feito através da eq (126), atribuída a Asomaning et al. (2000). Esta é outra aproximação assumida apenas para a simulação. A rigor,  $\tau_w$  depende também da natureza do fluido e do perfil de velocidade, e tem sua expressão definida pela eq. (127);

$$\tau_w = \left( \frac{f}{2} \right) \rho.u_f^2 \quad (126)$$

$$\tau_w = \mu \frac{d(u_f)}{dy} \quad (127)$$

6. Cálculo da espessura da película,  $e$ , calculada empregando-se a eq. (122);
7. Cálculo da velocidade de atrito,  $\mathcal{G}$ , empregando-se a eq. (102);

8. Determinação do período *bursting*,  $t_B$ , empregando-se a eq. (105);
9. Determinação do tempo de adesão,  $t_a$ . O tempo de adesão foi considerado como sendo o tempo necessário para se atingir o término da reação, empregando-se a eq. (119). O valor da constante  $\beta$  é atribuído de forma a gerar uma probabilidade de adesão próxima de 0,99 quando a velocidade do fluido for mínima, no caso  $0,1\text{ m/s}$ , admitindo-se a hipótese que em baixas velocidades o sólido produzido tenha condições de permanecer integralmente aderido na superfície incrustada;
10. Determinação do tempo adimensional,  $t^*$ , equivalente à quantidade de eventos *burst* que ocorrem durante o período do tempo de adesão, empregando-se a eq. (120);
11. Determinação do incremento na incrustação,  $\Delta x_i$ , admitida como a taxa diária de incrustação e usada para corrigir o diâmetro da tubulação, iniciando assim um novo ciclo numérico na mesma seqüência a partir do passo 1. A correção se faz por subtração no diâmetro útil, alterando a velocidade do fluido, o Número de Reynolds e as outras variáveis dependentes da velocidade do fluido.

As simulações foram feitas para as velocidades médias de escoamento de  $0,1\text{ m/s}$ ,  $0,25\text{ m/s}$ ,  $0,5\text{ m/s}$ ,  $1,0\text{ m/s}$ , e  $1,2\text{ m/s}$ . Para efeito de complementação foram ainda feitas as simulações nas velocidades de  $0,01\text{ m/s}$  e  $1,5\text{ m/s}$ . Os resultados das simulações para a velocidade de  $1,0\text{ m/s}$  são apresentados graficamente nas Figuras 24, 25, 26, 27 e 28.

O gráfico da Figura 25a agrupa os valores da incrustação obtidos na simulação feita com velocidade de fluido de  $1,0\text{ m/s}$ , da temperatura  $385^\circ\text{C}$ , curva A, até  $450^\circ\text{C}$ , curva F. No gráfico da Figura 25a nota-se que, para baixas temperaturas, o processo tem um comportamento linear e, à medida que a temperatura aumenta, o processo tende a assumir um comportamento assintótico. Este comportamento fica mais visível ao analisar as *taxas de*



incrustação, mostradas na Figura 25b, na qual se observa nas curvas A e B, uma variação do crescimento constante, implicando num processo de incrustação linear. Nas temperaturas maiores (curvas D e E), as curvas de incrustação tendem a assumir um formato curvo. Para as temperaturas mais altas, (curva F), a curva tende para um valor limite. Na Figura 26, as curvas de incrustação correspondem às mesmas curvas A, B e C mostradas na Figura 25, mas com o objetivo de favorecer a visualização das situações de pequenas taxas de incrustação.

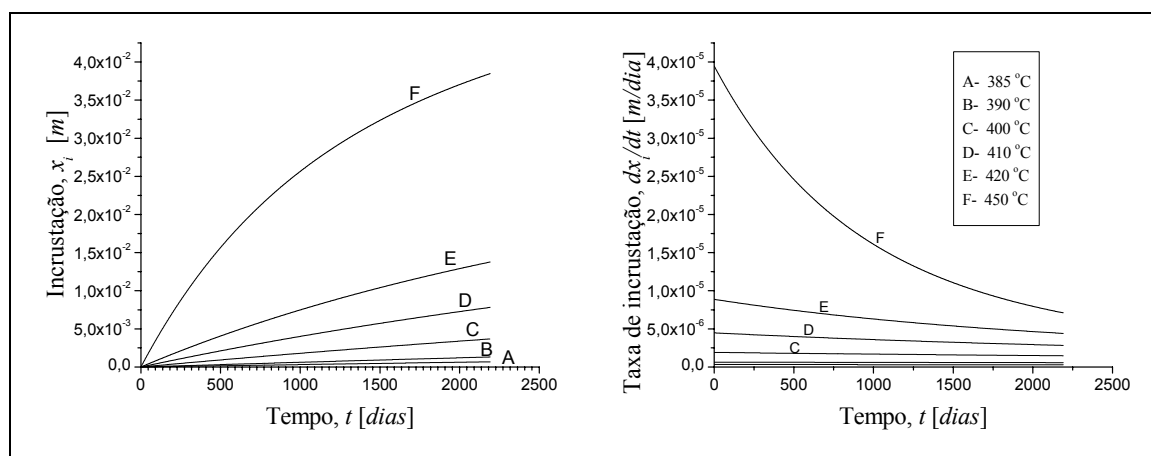


Figura 25 – a) Desenvolvimento da incrustação ao longo do tempo de operação,  $u_f = 1,0m/s$ ; b) Taxas de incrustação.

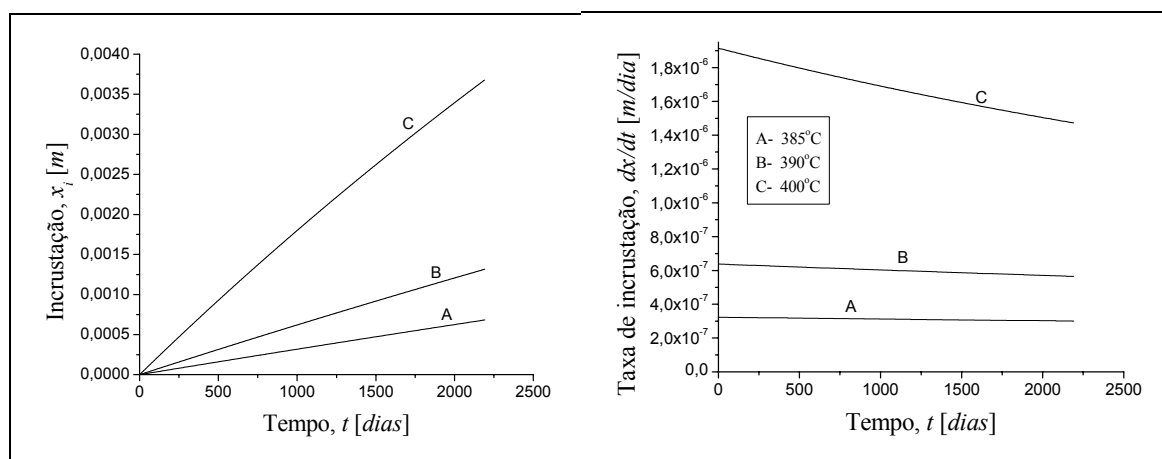


Figura 26 – a) Desenvolvimento da incrustação para temperaturas mais baixas,  $u_f = 1,0m/s$ ; b) Taxas de incrustação.

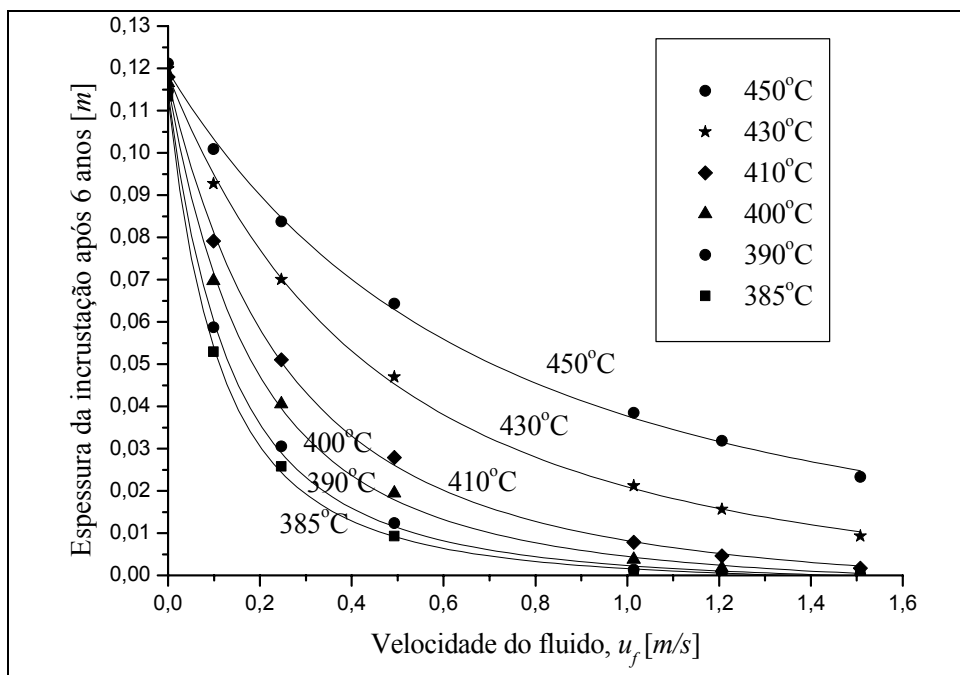


Figura 27 – Influência da velocidade do fluido sobre o crescimento da incrustação.

Tabela 2 – Dados de incrustação, obtidos nas simulações.

	$u_f$ (m/s)	$e$ ( $\mu m$ )	$x_i$ (em função da temperatura, °C) [m]					
			385	390	400	410	430	450
0,01	0,0055	7470	0,11336	0,11463	0,11654	0,11793	0,11986	0,12117
0,10	0,0987	652	0,05294	0,05872	0,06966	0,07913	0,09274	0,10087
0,25	0,2467	287	0,02577	0,03045	0,04054	0,05099	0,06996	0,08375
0,50	0,4934	152	0,00934	0,01226	0,01938	0,02790	0,04689	0,06431
1,00	1,0142	78	0,00068	0,00132	0,00368	0,00782	0,02123	0,03848
1,20	1,2060	66	0,00020	0,00046	0,00175	0,00456	0,01561	0,03181
1,50	1,5076	53	0,00002	0,00007	0,00045	0,00173	0,00925	0,02333

Na Tabela 2 estão mostrados os resultados finais de incrustação após uma campanha de 6 anos. Estes dados dispostos em gráfico compõem a Figura 27 e 28. Na Figura 27, é mostrada a influência da dinâmica do fluido no crescimento da espessura da incrustação. Percebe-se que nas temperaturas

mais baixas a velocidade do fluido tem maior influência, pois a incrustação é dependente dos mecanismos de adesão e remoção, principalmente porque o tempo de adesão, sendo maior nas temperaturas mais baixas, permite ao fluido maior tempo de ação sobre as partículas ainda não totalmente presas à parede. Também se verifica a existência de um patamar de temperatura relacionada com a velocidade média do escoamento, de maneira que a incrustação torna-se desprezível em temperaturas abaixo deste patamar, como já demonstrado por Ebert e Panchal (1995).

A influência da velocidade média do escoamento é mais visível no gráfico da Figura 28. Ao se admitir um valor para a incrustação máxima aceitável, passando uma linha tracejada por este ponto, se observa que a incrustação é igual para cada caso de velocidade de fluido, de  $1,0\text{ m/s}$ ,  $1,2\text{ m/s}$  e  $1,5\text{ m/s}$ , mas que ocorrem a temperaturas diferentes: aproximadamente de  $405^\circ\text{C}$  para a velocidade de  $1,0\text{ m/s}$ ,  $409^\circ\text{C}$  para a velocidade de  $1,2\text{ m/s}$  e  $424^\circ\text{C}$  para a velocidade de  $1,5\text{ m/s}$ . Tendendo o limite de incrustação máxima aceitável para zero, determina-se o ponto correspondente ao *threshold condition*.

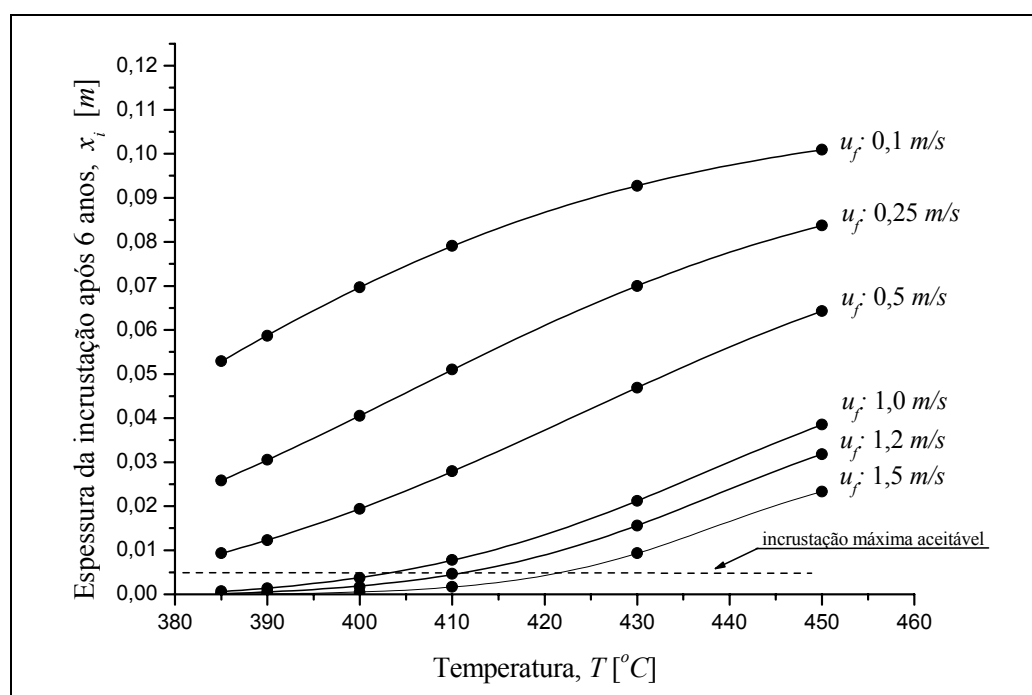


Figura 28 – Variação da incrustação com a temperatura e a velocidade do fluido.

Na Figura 28, a linha tracejada foi propositadamente apontada para uma incrustação exagerada de aproximadamente  $5\text{ mm}$ . Para se visualizar melhor uma situação onde se deseja uma incrustação limite menor, pode-se diminuir o intervalo das escalas, ampliando o gráfico para mostrar a parte que importa, como mostrado na Figura 29. Através da linha horizontal passando pelo grau de incrustação na curva relativa à velocidade de  $1,0\text{ m/s}$  e temperatura de  $385^\circ\text{C}$ , verifica-se que a mesma incrustação ocorre aos  $392^\circ\text{C}$  se a velocidade média do fluido é aumentada para  $1,2\text{ m/s}$ , e a  $403^\circ\text{C}$ , se a velocidade é ampliada para  $1,5\text{ m/s}$ . Assim, é possível usar o modelo proposto para a determinação da temperatura de início da incrustação, conhecida pelo termo *threshold condition*. Analiticamente este ponto seria obtido igualando a expressão da eq. (124) a zero e determinando-se a temperatura correspondente. Porém este procedimento é de difícil execução, mas pode ser aproximado numericamente para a temperatura associada ao ponto correspondente à incrustação mínima aceitável, lida sobre a curva de velocidade da situação em estudo.

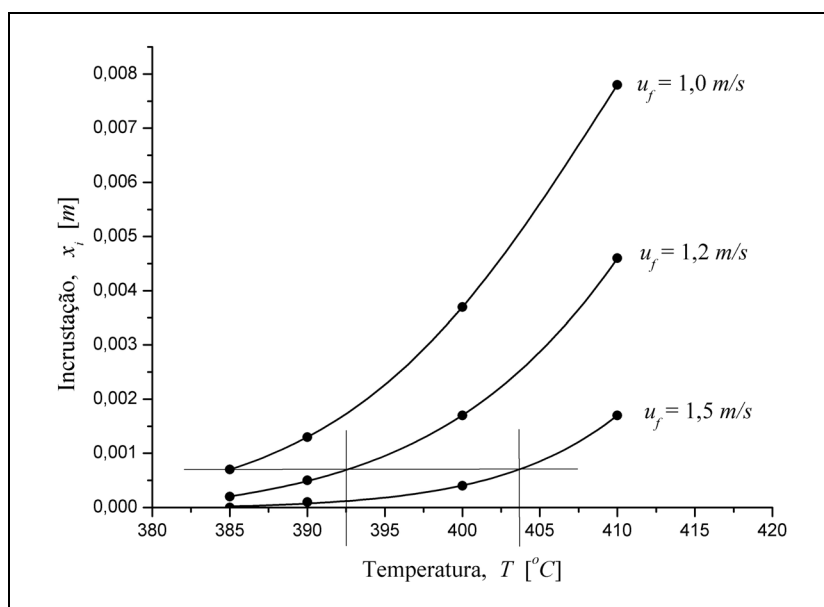


Figura 29 – Detalhe ampliado da Figura 27.

Através de uma seqüência de simulações, busca-se encontrar a temperatura relacionada com a velocidade de fluido que resulte numa incrustação mínima após o período de uma campanha, chegando-se ao gráfico

da Figura 30. Qualquer ponto situado abaixo da curva tem incrustação final abaixo do grau considerado aceitável, no caso da Figura 30 é de  $1\text{ mm}$ . Qualquer ponto abaixo da curva corresponde a uma situação sempre de incrustação menor que o limite máximo permitido.

O emprego do gráfico da Figura 30 pode ser útil nos projetos de tubulação passíveis de incrustação por craqueamento, tal como o distribuidor de GOR da TDV, indicando de forma simples a velocidade ou o diâmetro adequado que a tubulação deve ter para serem reduzidos os riscos de incrustação além de um limite aceitável.

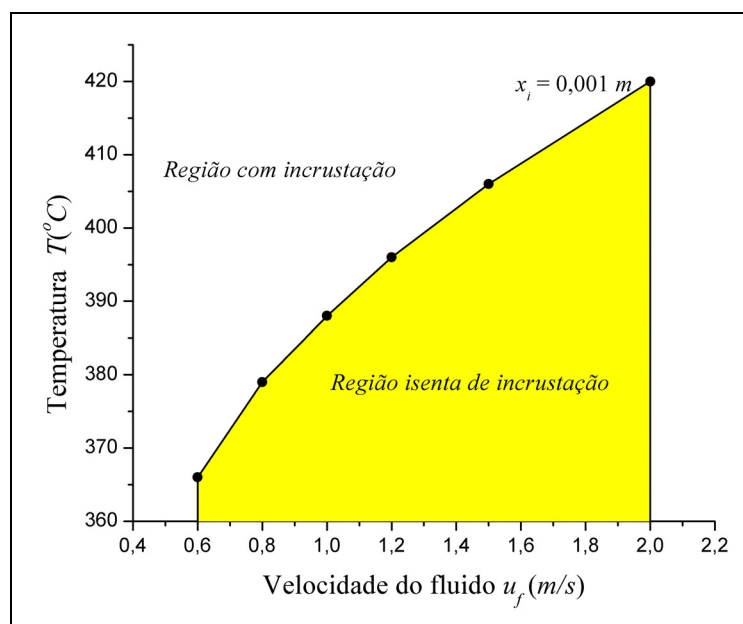


Figura 30 – Relação entre a velocidade e a temperatura do fluido para início da incrustação.

## 5.2 APLICAÇÃO DO MODELO AO RAMAL PRINCIPAL DO DISTRIBUIDOR DE GOR DA T-2105

Aplicando o modelo à tubulação central do distribuidor de GOR mostrado na Figura 23, assumindo uma vazão de entrada de  $0,0754\text{ m}^3/\text{s}$ , e a cada trecho sendo diminuída pela vazão derivada aos ramais secundários na razão de  $0,00145\text{ m}^3/\text{s}$  para cada aspersor existente ao longo de cada um dos

ramais secundários, chega-se ao gráfico mostrado na Figura 31. O trecho 0 corresponde à entrada do fluido no distribuidor e o trecho 9 é o extremo oposto, ou o final, de onde flui apenas a vazão relativa aos 4 últimos aspersores. A incrustação da ordem de  $4\text{ cm}$ , no trecho 9 está bastante próxima das espessuras de incrustação observadas durante a parada de manutenção, tanto na dimensão como na posição, onde se verificou partes bloqueadas pelo coque apenas nos últimos ramais secundários do distribuidor, num total de 7 pontos de aspersores totalmente fechados. A incrustação é mais acentuada no final porque de forma simplificada o distribuidor foi construído tendo um diâmetro único em todo o percurso, quando deveria sofrer reduções a cada nó para manter uma velocidade média da ordem de pelo menos  $1,0\text{ m/s}$ . Da mesma forma como foi aplicado ao ramal principal, o modelo poderia ser aplicado aos ramais secundários.

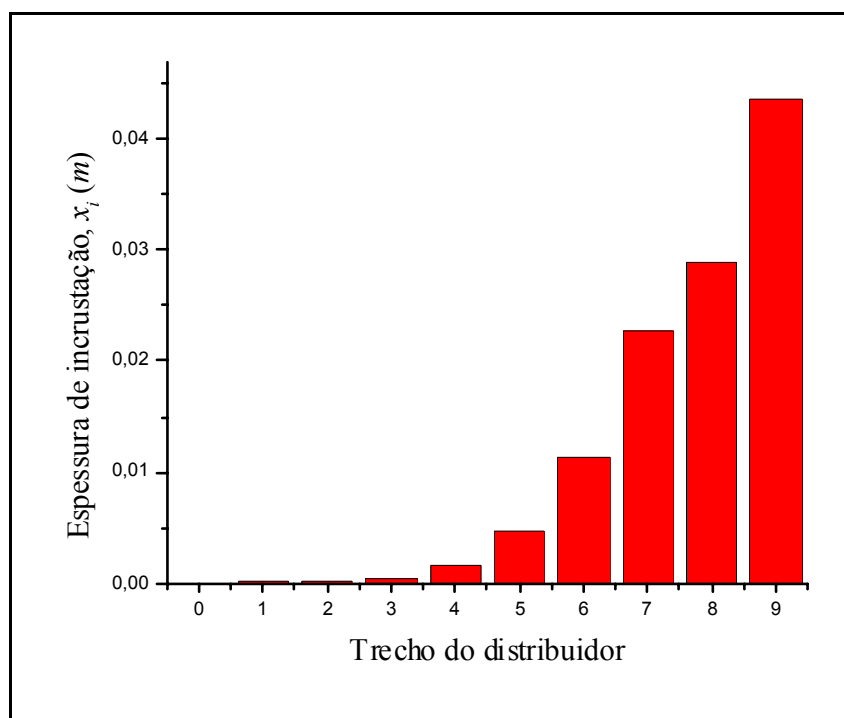


Figura 31 – Incrustação no ramal principal do distribuidor após uma campanha de 6 anos.

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

Um dos maiores problemas enfrentados na indústria petrolífera é o processo de incrustação que ocorre em vários equipamentos de troca térmica, intensificado pela necessidade de se 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, que tendem a produzir uma maior quantidade de resíduos. Com este trabalho pretende-se entender o processo de formação de coque na região de GOR de uma TDV, e para isto, propôs-se aos seguintes objetivos:

- Estudar o processo de incrustação através do melhor entendimento da físico-química envolvida com GOR e derivados de petróleo semelhantes, realizando uma revisão bibliográfica pertinente à formação do coque;
- Discutir os principais modelos de incrustação disponíveis na literatura, suas aplicações e restrições;
- Propor com base nas revisões realizadas, um modelo alternativo, específico para os equipamentos de destilação.

#### **6.1. CONCLUSÕES**

O modelo matemático proposto para a previsão de incrustação surge como alternativa aos já existentes, tendo seu desenvolvimento sido baseado em fatores físicos e químicos verificados como relevantes na formação do coque no interior do ambiente de destilação a vácuo. Pelas particularidades encontradas nos equipamentos de destilação, o modelo proposto considera que apenas o volume de uma fina película junto às paredes tem velocidade

reduzida o suficiente para permitir um tempo de reação e um craqueamento significativo para causar incrustação.

Aparentemente o modelo se parece muito com alguns modelos encontrados na literatura, entretanto a diferença fundamental reside no método utilizado para a obtenção e o ajuste das constantes a serem empregadas.

Nos modelos existentes as constantes são relacionadas com a incrustação de trocadores de calor, e são obtidas de forma experimental através da medida de temperaturas e vazões que possibilitam através de cálculos obter o valor da resistência térmica. Este método não é facilmente aplicável ao processo de destilação, pois não existe uma superfície de troca térmica internamente aos equipamentos, mas uma distribuição homogênea de altas temperaturas capazes de provocar craqueamento generalizado se o material tiver tempo disponível.

O ajuste do modelo proposto é feito com base na quantidade de coque obtida numa condição de conversão completa do óleo contido num volume conhecido, de onde resulta como produtos apenas coque e voláteis. A partir dos dados de cinética, por comparação com uma situação limite e supondo que o reator se comporte como um sistema fechado determina-se o tempo de reação necessário ao craqueamento do óleo contido no volume de reação. Isto só é possível por existirem velocidades de fluido nulas junto às paredes e espessuras de reator que tendem para um elemento infinitesimal.

Considera-se também que durante o tempo de reação, o material incrustado não esteja completamente endurecido e possa sofrer a influência da dinâmica do fluido. Um fator probabilístico é incluído para diminuir a espessura da película e os efeitos dos movimentos do fluido sobre a incrustação, enquanto ela não estiver completamente formada. Para contemplar este detalhe foi adotada a teoria de Vatistas (1989), a qual demanda ainda uma melhor confirmação experimental.

A principal limitação para uma verificação mais precisa da validade do modelo é a falta de disponibilidade de dados consistentes com relação às



condições de escoamento, para comparação. As altas temperaturas tornam o processo laboratorial com fluido em movimento uma tarefa tecnicamente difícil de ser executada, simplesmente por não existirem materiais para as vedações de válvulas e bombas necessárias ao equipamento de ensaio, adequados às altas temperaturas.

As simulações apresentadas no Capítulo 5 mostram que o modelo matemático proposto, se devidamente “calibrado”, apresenta um potencial promissor em prever o processo de incrustação em equipamentos de destilação, principalmente para estimar a condição de patamar de início da incrustação, conhecida pelo termo em inglês *threshold condition*.

## 6.2- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Um pequeno trabalho experimental com GOR foi realizado durante o período de dissertação, com o objetivo de levantar a cinética e a energia de ativação das reações de craqueamento, e também para conhecer melhor o tipo do material a ser estudado, o qual se mostrou difícil de ser manuseado, dada a sua alta viscosidade e aderência e nas altas temperaturas envolvidas.

Sugere-se como continuidade dos trabalhos, a obtenção de mais dados experimentais relacionados com o GOR e a incrustação, através de três linhas de pesquisa:

- Continuar e melhorar os procedimentos químico-analíticos na obtenção dos dados de cinética para o GOR, através da execução de um maior número de ensaios, empregando-se equipamentos mais adequados, conforme a metodologia apresentada no Apêndice B;
- Relacionar o grau de incrustação, interpretado como o crescimento da camada incrustada ao longo de um tempo pré-determinado, usando a técnica de imersão em óleo (GOR), uma placa de material, área, massa e tamanho adequados, e submeter o conjunto ao craqueamento em temperatura e tempo controlados. O coque

produzido em contato com a placa durante o craqueamento adere e pode ser “pesado” com precisão analítica da ordem de *miligramas* e relacionado com a área da placa. A diferença de massa apresentada pela placa relacionada com o tempo de exposição e a área da placa permitirá obter uma boa aproximação com a incrustação que ocorre nos processos de escala industrial;

- Pesquisar e desenvolver uma bancada de laboratório específica para obter com maior segurança e confiabilidade, os dados experimentais de cinética química e incrustação por decomposição de GOR, RV ou outro derivado de petróleo.

## BIBLIOGRAFIA

ABADIE, E., *Craqueamento catalítico*, Petrobras/Serec/Cen-Sud, 2<sup>a</sup> versão, 1997;

ANDERSEN, S.I., SPEIGHT, J.G., *Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation*, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 22, p. 53-66, 1999;

American Society for Testing and Materials, *Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method*, ASTM D-2007-93, Philadelphia, PA, p.1-7, 1993;

American Society for Testing and Materials, *Standard test method for separation of asphalt into four fractions*, ASTM D-4124-91, Philadelphia, PA, p. 1-6, 1991;

ASOMANING, S., PANCHAL, C.B., LIAO, C.F., *Correlating field and laboratory data for crude oil fouling*. Heat Transfer Engineering Progress, v. 21, p. 17-23, 2000;

ATKINS, A.T., *What to do about high coking rates?*, Petrochemical Engineering, v. 34, p. 20-25, 1962;

BANERJEE, D.K., LAIDLER, K.J., NANDI, B.N., PATMORE, D.J., *Kinetic studies of coke formation in hydrocarbon fractions of heavy crudes*, Fuel, v. 65, p. 480-484, 1986;

BELMAR-BEINY, M.T., GOTHAM; S.M., PATERSON W.R., FRYER, P.J., PRITCHARD, A.M., *The effect of Reynolds number and fluid temperature in whey protein fouling*, Journal of Food Engineering, v.19, p.119-139, 1993;

BOMBARDELLI, C., FIORENTIN, L.D., NEGRÃO, C.O.R., ALMABROUK, M.A., FRANCO, A.T., *Processo de incrustação por coque na indústria de petróleo: uma revisão*, Paper CIT04-0557, Rio de Janeiro, 2004;

BOTT, T.R., *Fouling of heat exchangers*, 1<sup>st</sup> ed., New York: ELSEVIER, 25 p., 1995;

BOTT, T.R., *Aspects of crystallization fouling*, Experimental Thermal and Fluid Science, v. 14, p. 356-360, 1997;

CHANGANI, S.D, BELMAR-BEINY, M.T; FRYER, P.J., *Engineering and chemical factors associated with fouling and cleaning in milk processing*, Experimental Thermal and Fluid Science, v. 14, p. 392-406, 1997;

CRITTENDEN, B.D., KOLACZKOWSKI, S.T., *Mass transfer and chemical kinetics in hydrocarbon fouling*, Proc. Conference Fouling: Science or Art?, University of Surrey, UK, mars, 1979;

CRITTENDEN, B.D, HOUT, S.A., ALDERMAN, N.J., *Model experiments of chemical reaction fouling*, Chemical Engineering Resources Development, v. 65, p. 165, 1987a;

CRITTENDEN, B.D, KOLAZKOWSKI, S.T., HOUT, S.A., *Modeling hydrocarbon fouling*, Chemical Engineering Resources Development, v. 65, p. 171, 1987b;

CRITTENDEN, B.D, KOLAZKOWSKI, S.T., DOWNEY, I.L., *Fouling of crude oil preheat exchangers*, Chemical Engineering Research and Design, v. 70, p. 547-557, 1992;

DIEFENDORF, R., 14<sup>th</sup> Biennial Conference on Carbon, Extend abstract, USA, p. 407, 1979;

EBERT, W.A., PANCHAL, C.B., *Analysis of Exxon crude-oil-slip stream coking data*, In: Engineering Foundation Conference on Fouling Mitigation of Industrial Heat Exchangers, June, 18-23, p. 451-460, 1995;

EBERT, W.A.; PANCHAL, C.B., *Analysis of Exxon crude-oil-slip stream coking data*, In: Bott, T.R., et al., (eds.), Fouling Mitigation of Industrial Heat Exchange Equipment, Begell House, NY, p. 451-460, 1997;

ENGINEERING RESOURCES, *Bulk density chart*, disponível em [http://www.powderandbulk.com/resources/bulk\\_density/material\\_bulk\\_density\\_chart\\_c.htm](http://www.powderandbulk.com/resources/bulk_density/material_bulk_density_chart_c.htm), acessada em 17-02-2005;

EPSTEIN, N., *Fouling: technical aspects*, In: Fouling of heat transfer equipment, In: Somerscales, E.F.C., Knudsen, J.G., (eds.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1981;

ESDU, *Fouling of heat exchanger surfaces: general principles*, ESDU Data, Item N°. 86038, ESDU International Limited, London, 1986;

ESDU, *Heat exchanger fouling in the preheat train of a crude oil distillation unit*, ESDU Data, Item N°. 00016m, ESDU International Limited, London, 2001;

EXCEL<sup>TM</sup>, *Guia do usuário*, ver. EXCEL 2000, Microsoft Corporation, 2000;

FERNANDEZ-BAUJIN J.M., SOLOMON, S.M., In: Albright, L.F., Crynes, B.L., (eds.), *Industrial and laboratory pyrolysis*, AIChE Symposium, Ser. 32, p. 345-372, 1976;

FIORENTIN, L.D., BOMBARDELLI, C., FRANCO, A.T., NEGRÃO, C.O.R., *Estudo de modelos matemáticos para a previsão de incrustação por coque em tubulações*, Paper CIT04-0558, Rio de Janeiro, 2004;

FIORENTIN, L.D., *Estudo de modelos matemáticos para previsão da incrustação por coque em tubulações: aplicação no distribuidor de gásóleo residual de uma torre de destilação a vácuo*, Dissertação (Mestrado), CEFET-PR, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2004;

FOX, R.W., McDONALD, A.T., *Introdução à Mecânica dos Fluidos*. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: Editora Guanabara Koogan S.A., 1995, 269-300 p.

FRYER, P.J., SLATER, N.K.H., *A direct simulation procedure for chemical reaction fouling in heat exchangers*, The Chemical Engineering Journal, v. 31, p. 97-107, 1985;

GENTZIS T., RAHIMI, P., MALHOTRA, R., HIRSCHON, A.S., *The effect of carbon additives on the induction period of athabasca bitumen*, Fuel Processing Technology, v. 69, p. 191-203, 2001;

HEITHAUS, J.J., *Measurement and significance of asphaltene peptization*, Journal of Institute of Petroleum, v. 48 (458), p.45-53, 1962;

HILL Jr., C.G., *An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design*, New York: John Wiley & Sons, 1977;

KAWANAKA, S., PARK, S.J., MANSOORI, G.A., *Organic deposition from reservoir fluids: a thermodynamic predictive technique*, Soc Pet Reservoir Eng. Journal, v. May, p. 185-192, 1991;

KERN, D.O., SEATON, R.E., *A theoretical analysis of thermal surface fouling*, British Chemical Engineering, v. 4, No 5, p. 258-262, 1959;

KEY, J.M., NEDDERMAN, R.M., *Fluid mechanics and transfer process*, Cambridge University Press, Cambridge, 436 p., 1985;

KONAK, A.R., *Prediction of fouling curves in heat transfer equipment*, Trans Inst. Chem. Engrs, v. 51, p. 377, 1973;

KNUDSEN, J.G., DAHCHENG, L., EBERT, W.A., *The determination of the threshold fouling curve for a crude oil*, Applied Thermal Design, v. 15, p. 3-10, 1999;

LEVINTER, M.E., MEDVEDEVA, M.I., PANCHENKOV, G.M., ASEEV, Y.G., NEDOSHIVIN, Y.N., FINKELSHTEIN, G.B., GALIAKBAROV, M.F., *Mechanism of coke formation in the cracking of component groups in petroleum residues*, Khim. Tekhol. Topl. Masel., v. 9, p.31-35, 1966;

MCADAMS, W.H., SHERWOOD, T.K., TURNER, R.L., *Heat transmission from condensing steam to water in surface condensers and feedwater heaters*, ASME Trans., v. 48, p. 1233-1268, 1926;

MCCAIN JR., W.D., *The properties of petroleum fluids*, 2a ed., PennWellBooks, Tulsa, 1990;

MAGARIL, R.Z.; AKSENORA, E.I., *Study of the mechanism of coke formation in the cracking of petroleum resins*, International Chemical Engineering, v. 8, p. 727-729, 1968;

MANSOORI, G.A., *Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions*, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 17, p. 101-111, 1997;

MARTINEZ-ESCANDELL, M., TERREGROSA, P., MARSH, H., RODRIGUES-REINOSO, F., SANTAMARIA-RAMIREZ, R., GÓMEZ-DE-SALAZAR, C., ROMERO-PALAZÓN, E., *Pyrolysis of petroleum residues: yields and products analyses*, Carbon, v. 37, p. 1567-1582, 1999;

NELSON, W.L., *Fouling of heat exchangers. Refining and natural gasoline manufacturer*, v. 13, N. 7, p. 271-276 e N. 8, p. 292-298, 1934;

NIJSING, A.C., *Diffusional and kinetic phenomena associated with fouling*, Euratom, 543e. European Atomic Energy Community, 1964;

OLIVEIRA, R., *Understanding adhesion: a means for preventing fouling*, Experimental Thermal and Fluid Science, v. 14, p. 316-322, 1997;

PANCHAL, C.B., WATKINSON, A.P., *Chemical reaction fouling model for single-phase heat transfer*, AIChE Symposium, Ser. 295, v. 89, p. 77-82, 1993;

PATERSON, W.R., FRYER, P.J., *A reaction engineering approach to the analysis of fouling*, Chemical Engineering Science, v. 43, p. 1714-1717, 1988;

PETROBRAS, <http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp#> (sala de aula), acesso em 16-01-2005;

POLLEY, G.T., WILSON, D.I., YEAP, B.L., PUGH, S.J., *Evaluation of laboratory crude oil threshold fouling data for application to refinery pre-heat trains*, Applied Thermal Engineering, v. 22, p. 777-788, 2002;

RAHMANI, S., McCAFFREY, W., GRAY, M.R., *Kinetics of solvent interactions with asphaltenes during coke formation*, Energy and Fuels, v. 16, p. 148-154, 2002;

RAHMANI, S., McCAFFREY, W., DETTMAN, H.D., GRAY, M.R., *Coking kinetics of asphaltenes as a function of chemical structure*, Energy and Fuels, v. 17, p. 1048-1056, 2003;

SAVAGE, S.G., KLEIN, M.T., *Asphaltene reaction pathways: Thermolysis*, Industrial Engineering Chemical Process Design and Development, v. 24, p. 1169-1174, 1985;

SAVAGE, S.G., KLEIN, M.T., *Asphaltene reaction pathways: Effect of reaction environment*, Energy and Fuel, v. 2, p. 619-628, 1988;

SAVAGE, S.G., KLEIN, M.T., *Asphaltene reaction pathways: chemical and mathematical modeling*, Chemical Engineering Science, v. 44, p. 393-404, 1989;

SCHABRON, J.F., PAULI, A.T., ROVANI JR., J.F., *Molecular weight polarity map for residua pyrolysis*, Fuel, v. 80, p. 919-928, 2001a;

SCHABRON, J.F., PAULI, A.T., ROVANI JR., J.F., *Non-pyrolytic heat induced deposition from heavy oils*, Fuel, v. 80, p. 919-928, 2001b;

SCHABRON, J.F., PAULI, A.T., ROVANI JR., J.F., FRANCIS, P. M., *Predicting coke formation tendencies*, Fuel, v. 80, p. 1435-1446, 2001c;

SCHABRON, J.F., PAULI, A.T., ROVANI JR., J.F., *Residua coke formation predictability maps*, Fuel, v. 81, p. 2227-2240, 2002;

SCARBOROUGH, C.E., CHERRINGTON, D.C., DIENER, R., GOLAN, L.P., *Coking in crude oil at high heat flux levels*, Chemical Engineering Progress, v. 75, No 7, p. 41-46, 1979;

SOSNOWSKI, J., TURNER, D.W., *Upgrading heavy crudes to clean liquid products*, AIChE National Meeting, paper 88<sup>th</sup>, 1980;



SPEIGHT, J.G., LONG, R.B., TROWBRIDGE, T.D., *Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks*, Fuels, v. 63, p. 616-620, 1984;

SPEIGHT, J.G., *Fuel science and technology handbook*, 2a Ed., New York: Marcel Dekker Inc., 1991;

SPEIGHT, J.G., *The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations*, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 22, p. 3-15, 1999;

SOMERSCALES, E.F.C., *Fouling of heat transfer surfaces: an historical review*, Heat Transfer Engineering, v. 11, N° 1, p. 19-36, 1990;

TABOREK, J., AOKI, T., RITTER, R.B., PALEN, J.W., KNUDSEN, J.G., *Predictive methods for fouling behavior*, Chemical Engineering Progress, v. 68, N° 7, p. 69-78, 1972;

TAKATSUKA, T., KAJIYAMA, R., HASHIMOTO, H., MATSUO, I., HANAZAWA, T., *A tubular fouling model for residue cracking furnaces*, Journal of Chemical of Japan, v. 22, p. 149-154, 1989a;

TAKATSUKA, T., KAJIYAMA, R., HASHIMOTO, H., MATSUO, I., MIWA, S., *A practical model of thermal craking of residual oil*, Journal of Chemical of Japan, v. 22, p. 304-310, 1989b;

VATISTAS, N., *The effect of adhesion time on particle deposition*, Chemical Engineering Science, v. 44, p. 1603-1608, 1989;

WATKINSON A.P., EPSTEIN, N., *Gas oil fouling in a sensible heat exchanger*, Chemical Engineering Prog. Symposium, Ser. 65, No 92, p. 84-90, (1969);

WATKINSON, A.P.; WILSON, D.I., *Chemical reaction fouling: a review*, Experimental Thermal and Fluid Science, v. 14, p. 361-374, 1997;

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

WIEHE, I.A., *Kinetics, catalysis and reaction engineering: a phase-separation kinetic model for coke formation*, Industrial Engineering Chemical Resources, v. 32, p. 2447-2454, 1993;

ZHANG, G., WATKINSON, A.P., *Modeling of autoxidation fouling*, Paper apresentado a Canadian Society Engineering Conference, Vancouver; 1991;

YAN, T.Y., *Coke Formation in visbreaking process*, Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., v. 32, p. 490-495, 1987;

ZHAO, Y., GRAY, M.R., *Molar kinetics and selectivity in cracking of athabasca asphaltenes*, Energy & Fuels, v. 15, p. 751-755, 2001;

## APÊNDICE A

### DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA MÉDIO NA T-2105

O tempo de residência que importa é pertinente à fração do gasóleo residual (GOR), que é o óleo da primeira bandeja acima da região de *flash*. Este óleo tem a finalidade de ficar recirculando através de um distribuidor, para manter molhadas as superfícies dos recheios existentes na bandeja. A principal função desta bandeja é reter partículas líquidas arrastadas pelo turbilhão provocado pelo *flash*, as quais podem conter asfaltos e metais pesados, tais como níquel e vanádio, indesejáveis nas frações de GOP e GOL.

Devido à recirculação, o GOR tem um tempo de residência superior às demais frações (RV, GOP e GOL), e por ser a fração mais quente no interior da TDV, é aquela que tem a maior probabilidade de produzir coque e suas indesejáveis conseqüências.

**Balanço material na T-2105.** Para se fazer o balanço material e com isso determinar-se o tempo de residência foram obtidos dados considerados importantes junto à Refinaria Getúlio Vargas / UN-REPAR - PETROBRAS, durante a realização de estágio, (Dados coletados em 4-11-2003):

Vazão de entrada:  $14500 \text{ m}^3/\text{d}$

Temperatura de entrada:  $395^\circ\text{C}$

Vazão de Fundo:  $7717 \text{ m}^3/\text{d}$

Temperatura de fundo:  $360^\circ\text{C}$

Vazão de retirada de GOR:  $400 \text{ m}^3/\text{d}$

Temperatura do GOR: variável durante o dia entre  $360$  a  $374^\circ\text{C}$

(O GOR é retirado e adicionado ao produto de fundo).

Vazão de GOR recirculado:  $4500 \text{ m}^3/d$

Vazão de Gasóleo pesado:  $5500 \text{ m}^3/d$

Vazão de Gasóleo Leve:  $1283 \text{ m}^3/d$

Vazão de topo: desprezível ( $20 \text{ l/d}$  de hidrocarbonetos condensáveis)

*Balanco material:*

Entrada:  $14500 \text{ m}^3/d$

Saída total: (Fundo + gasóleo pesado + gasóleo leve):

$$7717 + 5500 + 1283 = 14500 \text{ m}^3/d$$

***Estimativa do volume efetivo de líquido na região de GOR, no interior da T-2105.*** O volume a ser considerado é estimado como sendo igual ao volume instantâneo médio de óleo existente no interior do espaço da bandeja de gasóleo residual, considerando como sendo a soma das parcelas:

- Óleo existente na bandeja;
- Óleo da tubulação do recirculador;
- Óleo escorrendo sobre a superfície dos recheios.

*Óleo existente na bandeja.* O óleo existente na bandeja é relacionado ao nível de líquido na bandeja o qual deve ficar numa altura superior ao bocal de saída, sendo estimando em  $50 \text{ cm}$  a partir do fundo da calha principal, a qual possui dimensões de  $4 \text{ m}$  de comprimento,  $1 \text{ m}$  de largura e  $1 \text{ m}$  de altura. Considerando o volume de metade da calha, tem-se  $2 \text{ m}^3$  de óleo permanecendo na calha da bandeja.

*Óleo da tubulação do recirculador.* O óleo que preenche a tubulação desde o bocal existente na calha da bandeja até os bicos de atomização do

distribuidor pode ser aproximado pela adoção de uma tubulação de diâmetro de 25 cm de diâmetro (10") e um comprimento estimado 12 m de descida até as bombas, mais 15 m de subida até o nível do distribuidor, mais 11 m do ramal principal interno do distribuidor. Os ramais secundários serão desprezados. Isto fornece um volume de líquido de 1,86 m<sup>3</sup>, podendo ser aproximando em 2 m<sup>3</sup>, devido aos volumes dos ramais secundários desprezados. Um levantamento *in loco* da variação do diâmetro e dos comprimentos da tubulação, envolvendo as curvas no trajeto, incluindo a derivação para a bomba alternativa, pode levar a uma melhor estimativa.

*Óleo escorrendo sobre a superfície dos recheios.* O volume do recheio é estimado como sendo igual a área transversal da TDV multiplicada pela altura do recheio, Considerando um diâmetro de 11 m para a TDV e uma altura de recheio de 1,2 m, tem-se um volume de 113,8 m<sup>3</sup>. O recheio empregado neste local possui uma área superficial, fornecida pelo fabricante, de 250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, que fornece uma área superficial total de 28500 m<sup>2</sup>.

Considerando que exista um filme de óleo mínimo de 0,1 mm sobre o recheio, tem-se um volume de óleo escorrendo pelo recheio da ordem aproximada 2,85 m<sup>3</sup>, valor arredondado para 3 m<sup>3</sup>.

Portanto, o volume total de óleo instantâneo existente no interior da bandeja de gasóleo residual pode ser considerado aproximadamente 7 m<sup>3</sup>.

***Tempo de residência do óleo no interior da região de GOR.*** O cálculo do tempo de residência é obtido pela razão entre o volume de óleo em circulação no interior da bandeja e a vazão de retirada, fornecendo um valor médio aproximado de 0,0175 dias ou 25 min, como mostrado nas eq. (128) e (129).

$$t_{residencia} = \frac{V_{oleo}}{Q_{retirada}} = \frac{7}{400} = 0,0175 \text{ dias} \quad (128)$$

$$t_r = 0,0175 \times 60 \times 24 = 25,2 \text{ min} \quad (129)$$

## APÊNDICE B

### METODOLOGIA DE ANÁLISE QUÍMICA

A metodologia empregada para análise do coque, asfaltenos, maltenos e produtos voláteis segue um processo de submissão do material a temperaturas elevadas e períodos de tempo previamente definidos. Após o material atingir a temperatura, a válvula de alívio do recipiente é aberta para dar vazão aos gases originados pela decomposição térmica, implicando numa perda de massa, caso se forme gases. Terminado o tempo de exposição do material à temperatura desejada, o material processado é rapidamente resfriado à temperatura ambiente e em seguida analisado em termos de frações de coque, maltenos, asfaltenos e voláteis. As rotinas de análise são executadas seguindo um modelo proposto por Speight (1984) cujo esquema é mostrado na Figura 30. A separação dos asfaltenos segue uma rotina contida no anexo da norma ASTM D-2007-93. O processo é todo gravimétrico, mas exige alguns cuidados básicos a serem seguidos para garantir resultados confiáveis.

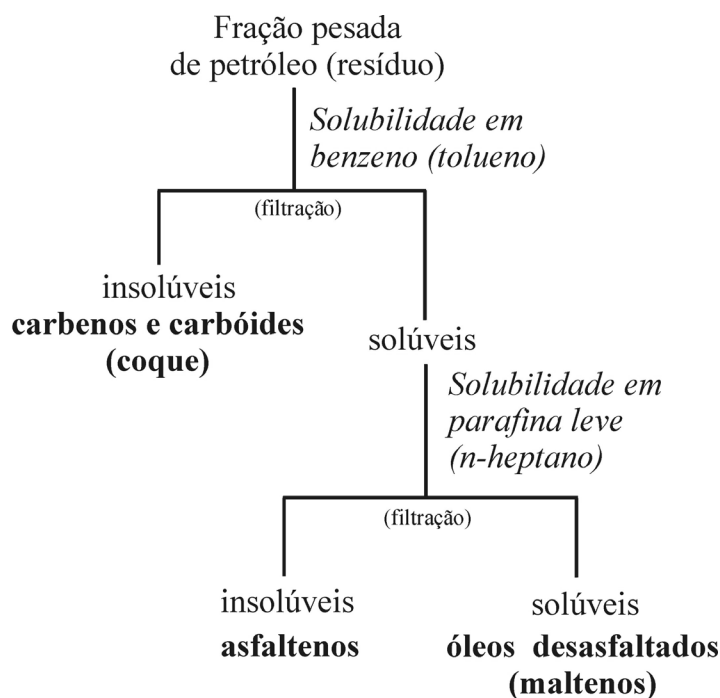


Figura 31 – Diagrama esquemático do método gravimétrico de separação coque-asfaltenos-maltenos (Speight, 1984)

Entre os pontos que devem ser observados encontram-se:

- A filtração em papel é bastante problemática, pois tanto o tolueno como o n-heptano tem capacidade de desengordurar o papel, apresentando diferenças de peso que alteram o resultado. Sugere-se o emprego de cadinhos filtrantes do tipo sinterizado, os quais se mostram mais adequados;
- Efetuar os ensaios de craqueamento em reatores tubulares imersos em banho de areia com temperatura controlada;
- Ensaios a tempos de reação menores devem ser realizados à medida que a temperatura de ensaio aumenta para dispor-se de mais pontos de referência. Assim, nas temperaturas próximas a 500°C deve-se optar por tempos de 15, 30, 60 e 120 minutos.

O procedimento executado segundo a metodologia acima não mede o coque aderido às paredes, mas permite determinar a cinética de reação, a energia de ativação e o coeficiente estequiométrico baseada na decomposição térmica dos maltenos.

Pode-se empregar como alternativa, a perda de voláteis. A perda de voláteis parece ser mais indicada, pois irá considerar a decomposição como um todo e sua execução é mais fácil, enquanto que o método baseado na decomposição somente dos maltenos não considera o craqueamento da fração asfalteno que pode ser significativa. Para levantar os dados de cinética dentro desta técnica, basta submeter o reator às condições de craqueamento em banho de areia com temperatura controlada, com condições de ser pesado antes e depois do processo. A diferença de peso irá representar a perda de material global do processo, incluindo a decomposição tanto dos maltenos como dos asfaltenos.

## APÊNDICE C

### ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE GOR

Os dados das Tabelas 3 e 4 foram obtidos de um laudo de análise realizada em GOR durante o período de aceitação da unidade da Refinaria Getúlio Vargas da UN-REPAR/PETROBRAS. Atualmente não existe nem amostrador que permita coletar amostras junto à bomba B-2120. Na época o petróleo processado pela unidade consistia basicamente de petróleo árabe leve, para o qual a refinaria foi projetada.

Tabela 3 - Análise de composição química de GOR

<i>Produto</i>	<i>Descrição</i>	<i>Ensaio</i>	<i>Resultado</i>	<i>Unidade</i>
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Densidade 20/4 GC	<b>0,9960</b>	
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Asfaltenos	<b>3,60</b>	%massa
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Resid. Carb. Ramsbot	<b>10,70</b>	%massa
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	RCC p/Conversão	<b>12,34</b>	%massa
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Sódio total	<b>15,00</b>	mg/l
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Níquel total	<b>35,90</b>	mg/l
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Vanádio total	<b>43,00</b>	mg/l
GOR	GORS-9371-18/09-17:00-B2120	Cinzas	<b>0,017</b>	%massa



Tabela 4 – Curva de destilação ASTM 1160

<i>Etapa</i>	<i>Temperatura [°C]</i>
PIE	<b>331,6</b>
5%	<b>518,9</b>
10%	<b>539,2</b>
20%	<b>561,0</b>
PFE	<b>569,3</b>

Observações:

PIE: Ponto inicial da destilação;

PFE: Ponto final da destilação.

A partir dos 20% destilados, o óleo remanescente no destilador começa a se degradar em coque.

## GLOSSÁRIO

<b>Carbonização</b>	Transformação química de um composto orgânico em carbono por aquecimento.
<b>Catalisador</b>	Substância que por sua presença, modifica a velocidade de uma reação química, sem se alterar durante o processo.
<b>Catálise</b>	Modificação da velocidade de uma reação química pela presença e atuação de uma substância que não se altera no processo.
<b>Cinética química</b>	É a área da química que estuda a velocidade das reações químicas e os fatores que nela influem: temperatura, pressão, luz, natureza dos reagentes, catalisador, concentração dos reagentes.
<b>Composto apolar</b>	Possui pequena constante dielétrica, possuindo dipolo nulo ou pequeno. Ex: gasolina, querosene, etc.
<b>Composto polar</b>	Composto ou substância que apresenta momento de dipolo caracterizado por ter em sua molécula elementos de diferentes polaridades. Ex: HCl.
<b>Condensação</b>	É a aglomeração ou concentração de partículas.
<b>Coqueamento</b>	Nome técnico dado ao conjunto de reações de decomposição térmica que origina coque como produto

- Coque** Produto sólido, negro e brilhante, obtido por craqueamento de resíduos pesados, essencialmente constituído por carbono (90 a 95%), e que queima sem deixar cinzas. Bom combustível para metalurgia e indústria de cerâmica (coque desejado). Neste trabalho, o coque é definido também como um produto sólido, negro, extremamente duro e insolúvel em tolueno.
- Craqueamento** Transformação por ruptura (*cracking*, quebra) de moléculas grandes em moléculas menores. Utilizado para transformar óleos pesados, de pequeno valor, em derivados de petróleo mais leves, como GLP e nafta, produtos de maior valor.
- Craqueamento catalítico** Craqueamento realizado com a presença de catalisadores.
- Cristalização** É o processo de formação de cristais a partir de um líquido ou de um gás. Exemplo: na evaporação da água salgada, o sal cristaliza devido à saturação.
- Decomposição** Uma reação química na qual um composto se separa em compostos mais simples ou em elementos.
- Decomposição térmica** É definida como a quebra de um composto em vários outros de menor massa molecular. A reação de decomposição térmica é induzida por temperaturas acima de 340°C, no caso de hidrocarbonetos. A decomposição térmica também recebe o nome de craqueamento ou pirólise.

<b>Desnaturação</b>	É o fenômeno de alteração ou destruição das estruturas tridimensionais das proteínas por aquecimento, variação de pH, concentração salina ou outro fator qualquer;
<b>Destilação</b>	Separação de misturas em várias frações por vaporização, seguida de condensação.
<b>Destilação fracionada</b>	Procedimento de separação dos componentes líquidos de uma solução que possuem diferentes pontos de ebulição.
<b>Destilação a vácuo</b>	Destilação que se realiza em uma coluna de fracionamento a uma pressão inferior à pressão atmosférica. A redução da pressão reduz a temperatura de ebulição das substâncias e com isso reduz a tendência de craqueamento.
<b>Dissolução</b>	Fenômeno que consiste na disseminação de uma substância sólida, líquida ou gasosa, na massa de outra, constituindo com ela uma mistura homogênea (solução). Ocorre quando a atração das partículas do solvente sobre as do soluto for maior que a atração entre as partículas do soluto.
<b>Energia de ativação</b>	Quantidade de energia mínima necessária para se ter o início de uma reação química.
<b>Fracionamento</b>	Separação das partes que compõem uma mistura ou separação dos derivados que compõem o petróleo.

- FCC** Abreviatura de Fluid Catalitic Cracking (Craqueamento Catalítico Fluidizado). Processo de craqueamento no qual o catalisador se apresenta na forma de pequenas partículas sólidas, formando um leito fluido.
- Gasóleo** Derivado de petróleo, mais pesado do que a nafta e mais leve que o óleo combustível, obtido no processo de destilação. Utilizado como matéria-prima de processos secundários (craqueamento) para obtenção de GLP e gasolina. Dentro de certos limites, pode ser utilizado como óleo diesel ou como diluente para óleos combustíveis.
- Gasóleo leve** Fração ligeiramente mais pesada que o óleo diesel e pode em certas ocasiões ser a ele misturado, desde que o ponto de ebulição do gasóleo leve seja muito elevado.
- Gasóleo pesado** Possui faixa de destilação semelhante a do óleo combustível de baixa viscosidade.
- Hidrocarbonetos** Compostos químicos orgânicos formados por átomos de carbono e hidrogênio, que compõem a base de todos os derivados de petróleo. Podem se apresentar na forma sólida, líquida ou gasosa.
- Oligomerização** Reação de formação de moléculas oriundas da ligação de um pequeno número de moléculas de um monômero.
- Parafina** Denominação dada aos alcanos por serem compostos que apresentam pouca reatividade química. As

parafinas gasosas e líquidas são encontradas, por exemplo, na gasolina, querosene e gás combustível, e são usadas como combustíveis, enquanto as parafinas sólidas (parafina comum) são utilizadas na fabricação de velas, ceras para assoalho, flores artificiais, etc.

<b>Petróleo aromático</b>	Petróleo com elevada composição de hidrocarbonetos aromáticos. Quimicamente conhecidos como derivados do benzeno.
<b>Petróleo bruto</b>	Petróleo no estado em que se apresenta na natureza, sem ter sofrido processamento.
<b>Petróleo naftênico</b>	Petróleo com elevada composição de hidrocarbonetos naftênicos. Compostos naftênicos são as parafinas que apresentam cadeias cíclicas ou fechadas.
<b>Petróleo parafínico</b>	Petróleo com elevada composição de hidrocarbonetos parafínicos, quimicamente conhecidos por alcanos.
<b>Polimerização</b>	Os polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular, resultantes de reações químicas de polimerização. Reação de polimerização é a reunião de moléculas iguais, com formação de moléculas maiores, como exemplo: etileno se transformando em polietileno.
<b>Ponto de ebulição, PIE, PFE</b>	Temperatura na qual a pressão de vapor de um líquido fica igual à pressão externa. PIE: ponto inicial de ebulição, PFE: ponto final de ebulição.

<b>Precipitação</b>	É a formação de um precipitado, um sólido não solúvel na solução, que se separa da fase líquida.
<b>Reações de ciclização</b>	Consiste no fechamento de um hidrocarboneto insaturado, contendo uma dupla ligação num dos extremos da cadeia, a qual se desfaz com o fechamento da cadeia, gerando um composto cíclico saturado (nafta), também mais estável que seu homólogo insaturado em termos energéticos.
<b>Reações de desalquilação</b>	Consiste na retirada das cadeias lineares laterais ligadas a núcleos aromáticos. Quanto maior a cadeia lateral mais fácil será a reação de desalquilação.
<b>Reações de divisão beta</b>	É a reação de craqueamento propriamente dita. Ocorre sempre nas ligações C-C simples existente nas parafinas saturadas. Cada divisão gera dois radicais livres, capazes de seqüestrar átomos de hidrogênio de outras substâncias através da transferência de hidrogênio ou condensação. Esses radicais livres quando não compensados dão lugar a olefinas correspondentes.
<b>Reações de isomerização</b>	Consiste no deslocamento de um radical (grupo H <sup>+</sup> ou CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) para outro átomo de carbono da molécula, de modo a encontrar uma conformação energética mais estável. Este rearranjo estrutural sempre tende para uma maior formação de hidrocarbonetos de cadeia ramificada os quais têm uma menor energia interna que os homólogos lineares e, portanto, mais estáveis.

<b>Reações de transferência de hidrogênio</b>	A transferência de hidrogênio ocorre nas naftas, as quais têm seus hidrogênios retirados, convertendo-se progressivamente em hidrocarbonetos aromáticos.
<b>Reagente</b>	Substância que é consumida em uma reação química.
<b>Refino</b>	Conjunto de processos destinados a transformar o petróleo bruto em produtos adaptados às necessidades dos consumidores
<b>Resíduo</b>	Fração mais pesada que resta após a retirada das frações leves do petróleo.
<b>Resina</b>	Polímero sintético ou que ocorre naturalmente. As resinas sintéticas são usadas na produção de plásticos. As resinas naturais são produtos químicos ácidos segregados por muitas árvores (especialmente coníferas).
<b>Solubilidade</b>	Indica a propriedade que uma substância possui de se dissolver em outra. Quantitativamente a solubilidade de uma substância é definida em função do seu coeficiente de solubilidade ou ponto de saturação.
<b>Supersaturação</b>	Fenômeno apresentado por certas soluções que encerram quantidade de soluto acima do limite de solubilidade normal. Com muita facilidade o excesso de soluto pode ser eliminado, descendo o teor do mesmo para valores normais. Uma solução é considerada supersaturada somente se o excesso de soluto estiver dissolvido. Ex.: mel de abelha



## **BIOGRAFIA**

Clovis Bombardelli, nascido em 10 de dezembro de 1954, na cidade de Toledo, estado do Paraná. Formou-se em Engenharia Química pela UFPr, Universidade Federal do Paraná em 16 de agosto de 1980. Exerceu a profissão de engenheiro químico atuando nas áreas de alimentos e tratamento de efluentes industriais. Como docente atuou nas áreas de química analítica aplicada e cálculo numérico, junto à Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Em 10 de março de 2003 ingressou no Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica e de Matérias no Centro Federal de Engenharia Tecnológica do Paraná CEFET/PR na cidade de Curitiba, onde desenvolveu estudos sobre a incrustação por coque dos processos de destilação a vácuo das frações pesadas do petróleo e suas relações com os modelos matemáticos para previsão de incrustação em tubulações. Este estudo foi aplicado de forma simulada ao distribuidor de gásóleo residual de uma torre de destilação a vácuo da refinaria UN-REPAR, Unidade de Negócios Refinaria Presidente Getúlio Vargas – Pr. O trabalho de mestrado foi concluído em 22 de março de 2005. Publicou trabalhos sobre a incrustação por coque no 10<sup>th</sup> Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, ENCIT, 2004.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)