



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ANÁLISE PARAMÉTRICA DE UM MODELO PROPOSTO PARA A INCRUSTAÇÃO EM EQUIPAMENTOS DE DESTILAÇÃO

Clovis Bombardelli¹, Admilson Teixeira Franco¹, Mabrouk M. Abugderah²

Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná – CEFET-PR
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM
Av. Sete de Setembro, 3165 – CEP 80230-901 – Curitiba / Pr
cbombardelli@yahoo.com.br, admilson@cefetpr.br

Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE – Campus de Toledo / Pr
Rua da Faculdade, 2550 – CEP 85903-000 – Toledo / Pr
mabruk@unioeste.br

Resumo – Um modelo matemático específico para a previsão de incrustação na destilação é proposto como alternativa aos já existentes, tendo seu desenvolvimento sido baseado em fatores físicos e químicos relevantes na formação do coque no interior do ambiente de destilação a vácuo. O modelo é aplicado de forma simulada a um processo de incrustação ocorrendo numa tubulação interna a um equipamento de destilação. Uma série de simulações numéricas é apresentada com o objetivo de compreender as inter-relações entre as variáveis de influência, permitindo uma comparação entre o modelo matemático e a física de um processo de incrustação. Os resultados da integração numérica do modelo através do uso de uma planilha de cálculo se mostraram bastantes coerentes e promissores. Se o modelo for devidamente ajustado, poderia ser usado para dar suporte ao monitoramento das condições operacionais, de forma a otimizar os resultados da destilação sem afetar significativamente a incrustação esperada para o final da campanha.

Palavras-Chave: Modelagem matemática; incrustação; destilação.

Abstract – A specific mathematical model for the petroleum distillation process is presented as an alternative to the existing fouling models. Its development was based on physical and chemical relevant factors related to the coke formation. The objective of this model is to preview a distillation fouling process. A numerical simulations sequence was applied to seek a relationship of the principal variables and to permit some considerations about this mathematical model and the physics of the fouling process. The results of the numerical integration made in a spreadsheet appeared promising and coherent. If this model were well adjusted it could be employed to preview the optimal distillation process operation conditions without affecting significantly the expected final fouling level at the end of the campaign.

Keywords: Mathematical models, fouling, distillation.

1. Introdução

O ambiente interno de um equipamento de destilação a vácuo das frações pesadas do petróleo, numa determinada bandeja, apresenta como característica peculiar uma temperatura quase homogênea em todo o volume de fluido em circulação, e que pode atingir valores acima da temperatura de início das reações de decomposição térmica, considerada entre 340°C e 350°C (Schabron et al., 2001). Esta particularidade implica na existência de reações de decomposição térmica em todo o meio fluido, durante o tempo em que o fluido permanece nas condições de craqueamento e que eventualmente darão origem à incrustação.

Um modelo matemático específico para a previsão de incrustação na destilação é proposto como alternativa aos já existentes, tendo seu desenvolvimento sido baseado em fatores físicos e químicos relevantes na formação do coque no interior do ambiente de destilação a vácuo (Bombardelli et al., 2005b). A análise paramétrica é realizada sobre este modelo, simulando um processo de incrustação ocorrendo numa tubulação interna a um equipamento de destilação.

A metodologia de solução consiste de integração numérica usando uma planilha de cálculo, adotando-se como passo padrão de integração, o período de um dia. O objetivo principal é correlacionar as principais variáveis de controle que atuam no processo e estabelecer correlações gráficas de forma a facilitar a interpretação do comportamento matemático do modelo e confrontá-lo com os fatos físicos observados experimentalmente.

2. O Modelo Matemático para Previsão da Incrustação

O modelo, mostrado pela Equação 1, emprega resultados de cinética química da conversão do gasóleo em coque, determinados em laboratório, que simultaneamente forneça o ponto em que o gasóleo se transforma totalmente em coque e produtos voláteis. A quantidade de coque assim obtida, relativa ao volume do reator, indica a quantidade máxima que poderia permanecer aderida à superfície de um reator infinitesimal, que constitui a película existente junto às superfícies dos elementos de recheio e interior das tubulações internas ao equipamento de destilação, representada pelo termo α . A quantidade α , nas condições operacionais, requer um período de tempo $1/K$ para acontecer.

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

onde e é a espessura da subcamada viscosa [m] e K é a constante de tempo de reação [s^{-1}], definida pela Equação 2. 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. α é a quantidade de coque, em termos percentuais, obtida na conversão integral, β é um valor relacionado à eficiência de limpeza do efeito *bursting*, e t^* é o tempo adimensional, equivalente à soma de todos os eventos *bursting*.

$$K = \frac{1}{t_{lim} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_{lim}}\right)} \quad (2)$$

onde t_{lim} é o tempo necessário para que a conversão em coque e produtos voláteis se complete. α , e t_{lim} são obtidos através de métodos químico-analíticos laboratoriais de determinação da cinética de decomposição térmica. T_{lim} é a temperatura da condição onde ocorre a reação de forma completa [K].

Assumindo a hipótese de que o tempo necessário à completa adesão corresponde ao tempo de completa conversão química, o valor t^* é calculado pela Equação 3, onde $\mathcal{G}$ é a velocidade de atrito pertinente às condições do escoamento e ν é a viscosidade cinemática do fluido.

$$t^* = \frac{1}{K} \cdot \frac{\mathcal{G}^2}{100 \cdot \nu} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{\tau_w}{100 \cdot K \cdot \mu} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

Assumindo também a hipótese de que não existe influência do fluido na remoção dos sólidos formados quando o mesmo encontra-se em repouso, a constante β recebe um valor de modo que a expressão $(1 - \beta)^{t^*}$ produza um resultado tendendo a 1 quando a velocidade do fluido tender para zero. A espessura e deve ser calculada considerando o ponto do perfil de velocidades que permita um tempo de residência maior que o período de indução das reações de formação de coque. Por simplificação, assume-se como sendo igual à espessura da subcamada viscosa que existe nos escoamentos turbulentos, calculada pela Equação 4, atribuída a Kay et Nedderman (1985).

$$e = \frac{5\mu}{\sqrt{\rho\tau_w}} \quad (4)$$

3. Análise Paramétrica

A análise paramétrica foi desenvolvida admitindo-se um processo de incrustação ocorrendo internamente a uma tubulação existente no interior de um equipamento de destilação, assumido com um diâmetro de 0,25 m, com a incrustação ocorrendo de forma regular e homogênea em toda a extensão superficial em contato com o fluido em processamento.

Para efeito de simulação admitiu-se como tempo ininterrupto de operação uma campanha típica de 6 anos. A solução do modelo é obtida de forma numérica com o uso de uma planilha de cálculo. O período de tempo para o passo de integração foi atribuído como sendo de um dia, resultando no acréscimo diário da camada incrustada. Este acréscimo de incrustação é acumulado à incrustação anterior e tem ação imediata sobre o diâmetro da tubulação com a conseqüente variação na velocidade do fluido em escoamento, possibilitando novas condições para o próximo passo de integração.

As simulações envolveram velocidades médias de escoamento desde 0,1 m/s até 1,5 m/s. A faixa de temperaturas escolhidas ficou entre 385°C e 450°C. A influência da qualidade da carga é avaliada pela variação na energia de ativação, desde 50 kJ/mol até 150 kJ/mol, pois quanto menor o valor, mais facilmente o material se decompõe e gera incrustação. Os valores constantes ou iniciais empregados nas simulações numéricas estão mostrados na Tabela 1. Os valores das constantes α , T_{lim} e t_{lim} foram obtidos de alguns experimentos feitos em laboratório com uma amostra de gasóleo residual (Bombardelli, 2005).

A viscosidade dinâmica do gasóleo varia significativamente com a temperatura, mas apresenta valores muito próximos ao da água em temperaturas acima de 350°C, de forma que o valor adotado foi considerado constante e igual ao da água a 25°C. A tubulação adotada corresponde a uma tubulação de 10 polegadas, e a rugosidade empregada corresponde aproximadamente à rugosidade do aço inox.

Tabela 1 – Dados iniciais assumidos para as simulações numéricas

Variável	Valor	Unidade
Diâmetro da tubulação, D	0,254	m
Rugosidade da parede, σ	1×10^{-4}	m
Viscosidade dinâmica, μ	$1,14 \times 10^{-3}$	Pa.s
Massa específica do óleo, ρ_f	790	kg / m ³
Constante α	0,25	-
Constante β	$1,5 \times 10^{-7}$	-
t_{lim}	2	horas
T_{lim}	773	K
Constante universal dos gases, R	$8,314 \times 10^{-3}$	kJ / (mol.K)

O processo de cálculo de um passo de integração consiste de várias etapas intermediárias, partindo-se da vazão e do diâmetro da tubulação, calcula-se na sequência, a velocidade média do fluido, o Número de Reynolds, o fator de atrito, e a tensão de cisalhamento. Com estes dados calcula-se a espessura da subcamada viscosa que irá representar o volume de reação e , e o tempo adimensional t^* , que juntamente com a constante de tempo K , a energia de ativação E e a temperatura de operação T , determinam o acréscimo de incrustação para o passo atual. O acréscimo da incrustação corrige o diâmetro da tubulação, e um novo passo de integração pode ser então executado.

A dependência da incrustação com a temperatura do fluido pode ser visualizada no gráfico da Figura 1a. As curvas mostradas neste gráfico correspondem aos resultados de integração para a velocidade média de escoamento de 1,0 m/s e uma energia de ativação de 137 kJ/mol. 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 se analisar as *taxas de incrustação*, mostradas na Figura 1b, na qual se observa que para as curvas A e B, a variação do crescimento é praticamente uma constante, implicando num processo de incrustação linear. Aumentando a temperatura, as curvas de incrustação tendem para uma conformação curva. Nas temperaturas mais altas verifica-se que a curva da taxa de incrustação tende para uma conformação assintótica, implicando num processo de incrustação do tipo *incrustação decrescente*.

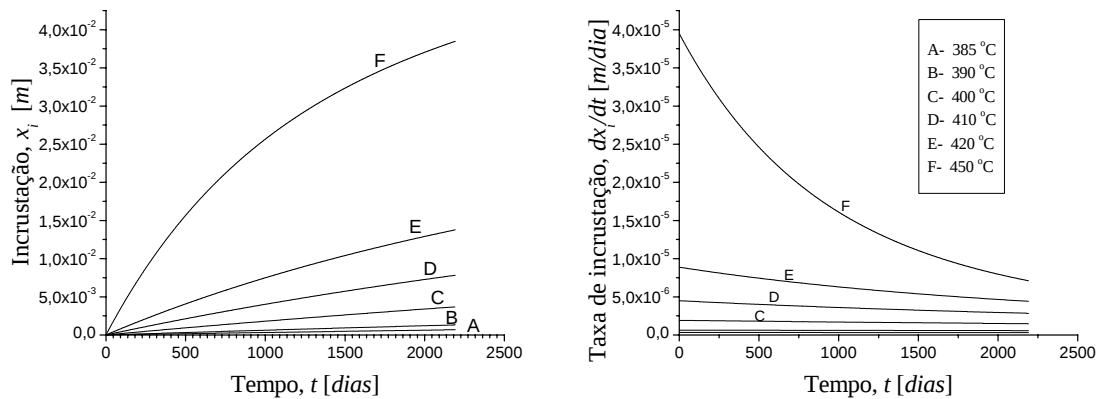


Figura 1 – a) Desenvolvimento da incrustação ao longo do tempo de operação, $u_f = 1,0 \text{ m/s}$; b) Taxas de incrustação.

Na Tabela 2 estão os resultados de incrustação obtidos ao final da campanha, para cada valor de temperatura e velocidade média de escoamento adotada. A Figura 2 fornece uma visualização gráfica dos mesmos valores onde 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, onde a incrustação é desprezível, marcados na Tabela 2 pelo sombreamento dos quadros. O patamar, como já demonstrado por Ebert e Panchal (1995), conhecido pelo termo *threshold condition*, corresponde à condição limite de início da incrustação, quando a variação da camada incrustada ao longo do tempo torna-se nula. Este ponto é de grande importância na determinação das condições operacionais que minimizam o problema da incrustação.

Tabela 2 – Espessura da camada incrustada em função da velocidade média e da temperatura

u_f (m/s)	e (μm)	x_i (em função da temperatura, $^{\circ}\text{C}$) [m]					
		385	390	400	410	430	450
0,0987	652	0,05294	0,05872	0,06966	0,07913	0,09274	0,10087
0,2467	287	0,02577	0,03045	0,04054	0,05099	0,06996	0,08375
0,4934	152	0,00934	0,01226	0,01938	0,02790	0,04689	0,06431
1,0142	78	0,00068	0,00132	0,00368	0,00782	0,02123	0,03848
1,2060	66	0,00020	0,00046	0,00175	0,00456	0,01561	0,03181
1,5076	53	0,00002	0,00007	0,00045	0,00173	0,00925	0,02333

A influência da velocidade média do escoamento é visível na Figura 2, desde que se admita um valor qualquer para a incrustação máxima aceitável. Observa-se no exemplo hipotético obtido da simulação numérica, passando uma linha tracejada pelo ponto de incrustação qualquer. No caso, escolheu-se 5 mm . Pode-se observar na Figura 2 que um aumento na velocidade do fluido de $1,0 \text{ m/s}$ para $1,2 \text{ m/s}$ permitiria um aumento na temperatura de processamento de 404°C para 412°C , sem alterar o grau de incrustação esperado. 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. Assim, é possível usar o modelo proposto para a determinação da temperatura de início da incrustação crítica, ou aquela que ultrapassa os valores aceitáveis previamente estabelecidos.

Numa outra análise, adotando-se uma incrustação máxima aceitável de 1 mm depois de um período completo de campanha, com uma sequência de integrações, variando-se a velocidade média do fluido e a temperatura de operação, encontra-se a relação entre temperatura e a velocidade de fluido. O resultado é mostrado na Figura 3. Qualquer ponto situado abaixo da curva tem incrustação final aceitável. Este gráfico é útil nos projetos de tubulação passíveis de incrustação por craqueamento, indicando de forma simples, a velocidade ou o diâmetro mínimo que a tubulação deve ter para serem reduzidos os riscos de incrustação além do limite considerado aceitável.

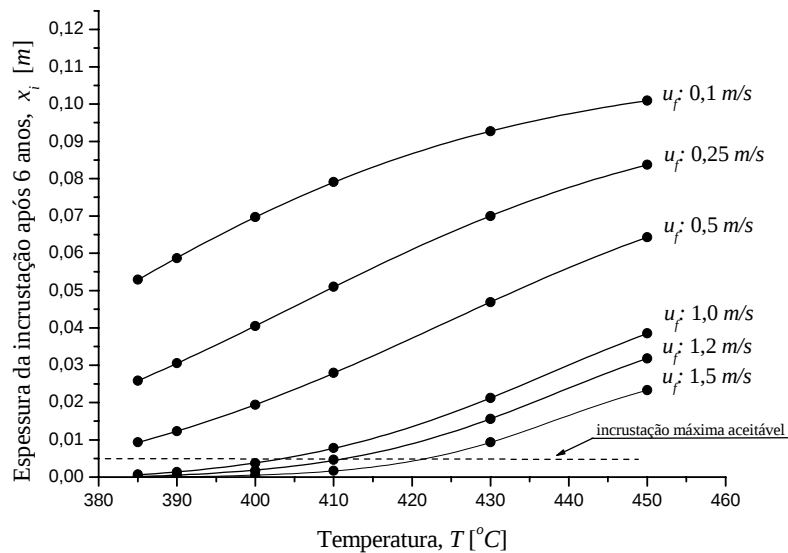


Figura 2 – Variação da incrustação com a temperatura e a velocidade do fluido

Assim, tendendo o limite aceitável a um valor infinitamente pequeno, 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-se a zero a expressão da Equação 1 e determinando-se a temperatura correspondente. Porém, este procedimento é de difícil execução, mas que pode ser aproximada numericamente para a temperatura associada ao ponto correspondente à incrustação aceitável, lida sobre a curva de velocidade da situação em estudo (Bombardelli, 2005a).

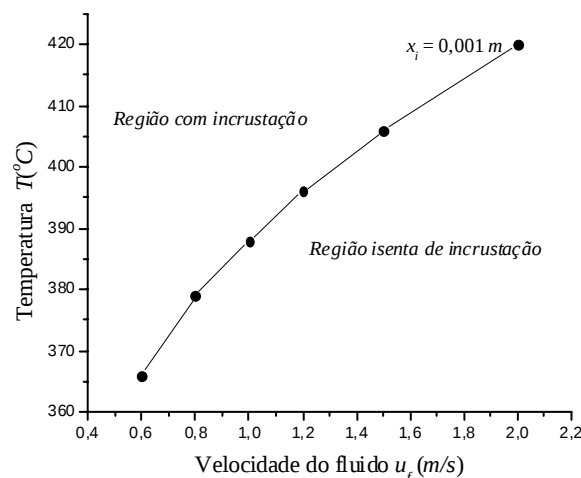


Figura 3 – Relação entre a velocidade e a temperatura do fluido para início da incrustação

A Figura 4 mostra os gráficos que relacionam a influência da energia de ativação com a espessura da incrustação. A Figura 4a é relativa à condição de temperatura de 385°C, a Figura 4b, refere-se às condições de temperatura de 410°C e a Figura 4c, refere-se às condições de temperatura de 430°C. Percebe-se pelo gráfico da Figura 4b que um erro na avaliação da energia de ativação de 80 kJ/mol para 100 kJ/mol, na curva relativa a velocidade média de fluido de 1 m/s, acarreta um erro na previsão para menos da ordem de 30%, mas qualquer valor para a energia de ativação acima do valor de 160 kJ/mol, é indiferente para a incrustação. Da análise percebe-se que a espessura da incrustação mantém uma dependência quase linear decrescente com a energia de ativação e estabelece uma velocidade adequada para cada tipo ou composição de fluido para manter a incrustação dentro da faixa aceitável, que também é função da temperatura do processamento. Pela análise do gráfico da Figura 4a, percebe-se que em função da temperatura de operação, também existe um patamar em que a composição deixa de ser importante no processo de incrustação, correspondendo a 120 kJ/mol, para a curva relativa a 1,5 m/s e a 150 kJ/mol para a curva relativa a 1,0 m/s.

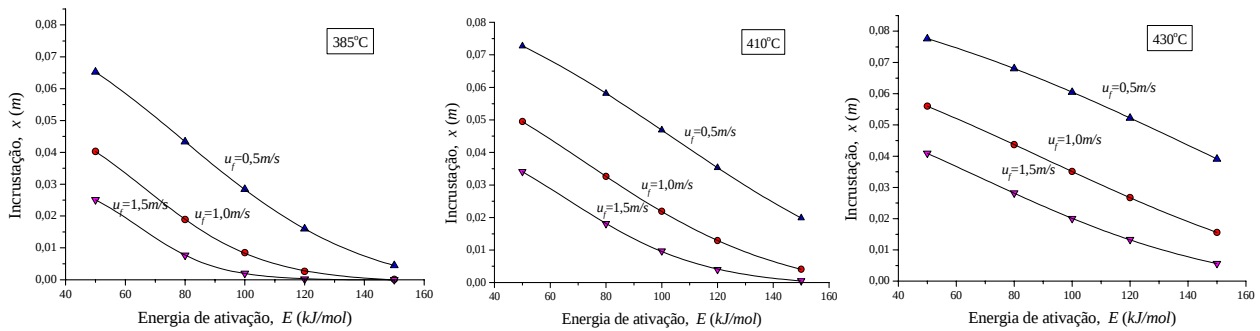


Figura 4 – Espessura de incrustação $\times$ Energia de ativação: a) a 385°C; b) a 410°C; c) a 430°C

4. Conclusões

Os principais fatores envolvidos em um modelo de incrustação por coque são: a velocidade média, a temperatura e a energia de ativação do fluido. Porém nem sempre é possível se atuar sobre a temperatura e a energia de ativação, pois ambos dependem da composição ou do processo, restando, portanto, como única variável de controle, a velocidade do escoamento. É importante estabelecer corretamente os valores de cinética da composição do fluido e a temperatura de operação, para decidir sobre os diâmetros ou velocidades do fluido a serem empregados no projeto, de forma a manter o grau de incrustação aceitável. A temperatura de processo define a velocidade adequada a ser usada para manter a incrustação dentro da faixa aceitável. O conjunto de curvas da Figura 2 e da Figura 4 pode ser usado para dar suporte ao monitoramento das condições operacionais, de forma a otimizar os resultados da destilação sem afetar significativamente a incrustação esperada para o final da campanha.

5. Agradecimentos

Apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo - ANP - e da Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP - por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás - PRH-ANP/MCT (PRH10-CEFET-PR).

6. Referências

- BOMBARDELLI, C., *Proposta de modelo matemático para o processo de incrustação em equipamentos de destilação do petróleo*, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, CEFET/PR, Curitiba, 2005a;
- BOMBARDELLI, C., FRANCO, A.T., ABUGDERAH, M.M., *Proposal of a coke fouling mathematical model for the distillation process*, in 18th International Congress of Mechanical Engineering, ABCM, November, Ouro Preto, 2005b;
- 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;
- KEY, J.M., NEDDERMAN, R.M., *Fluid mechanics and transfer process*, Cambridge University Press, Cambridge, 436 p., 1985;
- SCHABRON, J.F., PAULI, A.T., ROVANI JR., J.F., *Non-pyrolytic heat induced deposition from heavy oils*, Fuel, v. 80, p. 919-928, 2001;