

ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DA COQUEIFICAÇÃO NO AQUECIMENTO E VAPORIZAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Marco Antonio Soares de Paiva ; Nelson Seiji Yokaichiya ; Ademar Hakuo Ushima ; Ding Hua

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – Caixa Postal 0141 – CEP 01064-970 – São Paulo (SP)
mpaiva@ipt.br ; nsyokaic@ipt.br ; adidas@ipt.br ; ding@ipt.br

Maria Adelaide Bernardini Basto da Silva ; Flávio Cortiñas Albuquerque

PETROBRAS/CENPES - Cidade Universitária, Quadra 7 - Ilha do Fundão - CEP 21949-900 - Rio de Janeiro, RJ
adelaide@cenpes.petrobras.com.br ; albq@cenpes.petrobras.com.br

Resumo. O craqueamento térmico é um fenômeno frequentemente indesejável em certos processos da indústria petroquímica, pois pode provocar o aparecimento de compostos contaminantes indesejáveis. A pesquisa em desenvolvimento visa caracterizar o fenômeno de craqueamento térmico e a coqueificação de hidrocarbonetos de petróleo escoando em fase líquida, gasosa ou sob vaporização. O estudo concentra-se inicialmente no escoamento de gásóleo líquido no interior de tubos. Para o desenvolvimento do estudo, foi implementada uma bancada experimental que permite avaliar o efeito de variáveis como temperatura, tempo de residência, velocidade, taxa de aquecimento, velocidade e composição do hidrocarboneto. Pode-se realizar experimentos até 600 °C. Para avaliação da intensidade do craqueamento térmico, são realizadas diversas análises físico-químicas dos materiais envolvidos: composição e quantificação dos gases incondensáveis originados no craqueamento térmico; quantificação do coque depositado na seção de testes; caracterização físico-química do gásóleo à montante e à jusante da região de craqueamento.

Palavras chave: Coque, craqueamento térmico, hidrocarboneto, petróleo.

1. Introdução

O craqueamento térmico é um fenômeno frequentemente indesejável em certos processos da indústria petroquímica, pois ele pode provocar o aparecimento de compostos contaminantes indesejáveis. O craqueamento térmico acentua-se com a temperatura, mas a temperatura em que sua intensidade fica crítica varia muito com o tipo de hidrocarboneto sob processamento. A possibilidade de formação de coque é um problema adicional, pois ele, quando produzido, deposita-se nas paredes da tubulação e, dependendo da taxa de sua formação, pode provocar sucessivas paradas no processo, para que seja feita a limpeza.

A pesquisa em desenvolvimento visa caracterizar o fenômeno de craqueamento térmico e coqueificação de hidrocarbonetos de petróleo escoando em fase líquida, gasosa ou sob vaporização. O estudo concentra-se inicialmente no escoamento de gásóleo líquido no interior de tubos. As variáveis que influenciam primordialmente o fenômeno são a temperatura e o tempo de residência, além da composição do produto, naturalmente. Variáveis como velocidade de escoamento e fluxo de calor são também importantes.

Para o desenvolvimento do estudo, foi implementada uma bancada experimental que permite avaliar o efeito desses parâmetros. Ela é basicamente constituída por uma seção de testes em que uma amostra de tubo metálico recebe gásóleo em condições controladas de temperatura, pressão e vazão. Ensaios experimentais de longa duração são efetuados no sentido de que haja tempo suficiente para que alguma deposição de coque seja observada. A temperatura dos ensaios pode atingir valores de até 600 °C. Para avaliação da intensidade do craqueamento térmico, são realizadas diversas análises físico-químicas dos materiais envolvidos, cabendo destacar: composição e quantificação dos gases incondensáveis originados no craqueamento térmico; quantificação do coque depositado na seção de testes; caracterização físico-química do gásóleo à montante e à jusante da região de craqueamento.

O intuito do presente trabalho é apresentar a estratégia adotada na concepção da unidade laboratorial e suas características principais, além dos resultados parciais obtidos até o momento, mesmo com limitação de informações, inerentes ao processo evolutivo do trabalho. Até o momento só foram realizados ensaios com gásóleo em fase líquida.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Comentários gerais

Diversos fatores, alguns de natureza química e outros de natureza física, interferem no processo formação e deposição de coque formado no craqueamento térmico de hidrocarbonetos. De acordo com Fitzer et al. (1971), o aquecimento de hidrocarbonetos a temperaturas por volta de 500 °C, envolvendo mudança de fase ou não, pode promover duas séries

principais de reação: de decomposição (também conhecidas como reações primárias de pirólise) e de síntese (reações secundárias de pirólise). Os hidrocarbonetos em processos de craqueamento térmico, segundo os mesmos autores, apresentariam as seguintes características:

- Tendência primária: quebra de hidrocarbonetos alifáticos de pesos moleculares maiores em moléculas menores (reações de craqueamento e de desidrogenação);
- Tendência secundária: ciclização das cadeias de hidrocarbonetos alifáticos para formação de aromáticos. As tendências primárias e secundárias se aplicam da mesma forma para aromáticos com cadeias alifáticas laterais, que sofrem reações de craqueamento, principalmente nas cadeias laterais, e ciclização;
- Tendência terciária: reações de condensação de aromáticos com formação de sistemas aromáticos policíclicos.

A primeira série de reações normalmente é denominada reação de decomposição e as duas últimas, reações de síntese. A síntese de moléculas de hidrocarbonetos com um número de átomos de carbono maior que os reagentes iniciais, requer a presença de espécies formadas a partir de reações de decomposição. É por esta razão que as reações de decomposição são chamadas de primárias e as de síntese, secundárias.

Condições moderadas, em torno de 400 °C, levam primeiramente à ruptura de ligações C-C, preferencialmente no meio da cadeia da molécula. Com a elevação da temperatura, a posição da fratura muda para o fim da cadeia, produzindo-se olefinas de cadeias longas e fragmentos menores de elevada volatilidade. Parafinas sofrem pirólise a temperaturas entre 400 e 600 °C, levando à formação de fragmentos saturados e insaturados. As isoparafinas, dependendo do seu comprimento, podem perder primeiro as cadeias laterais e depois se comportar como parafinas normais. Cicloparafinas perdem partes de suas cadeias laterais, levando à formação de fragmentos insaturados.

Em linhas gerais, pode-se afirmar que o primeiro passo na pirólise de compostos alifáticos ocorre a temperaturas entre 400 e 700 °C, enquanto a aromatização ocorre preferencialmente a temperaturas acima de 700 °C. Estas considerações são válidas somente para tempos de permanência muito curtos nas referidas temperaturas. Para tempos maiores e na fase líquida, no entanto, mesmo temperaturas da ordem de 430 e 450 °C podem levar à formação intensa de moléculas aromáticas de elevado peso molecular e coque, como se observa nos processos de coqueamento retardado.

As moléculas de hidrocarbonetos aromáticos, geralmente de peso molecular elevado, já existentes na corrente de hidrocarbonetos ou formados a partir de reações de síntese, podem vir a se depositar nas paredes dos fornos de aquecimento, formando coque. Os mecanismos de deposição dependem da fase em contato com as paredes do forno.

2.2. Mecanismo de deposição de coque em fase líquida

As macromoléculas aromáticas, com peso molecular variando de 500 a 3000, também conhecidas como asfaltenos, pré-existent na corrente ou formadas a partir de reações de síntese, ficam dispersas na forma de um colóide no óleo. Os asfaltenos são moléculas planas que podem se associar, formando estruturas lamelares denominadas micelas, e que podem conter heteroátomos como nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais. Não se trata de um componente com composição química definida e se caracteriza pela sua insolubilidade em determinados solventes. O asfaleno se precipita em soluções diluídas de determinados solventes alifáticos, podendo ser separado por filtração. O solvente mais utilizado na determinação de asfaltenos é o n-heptano.

A fração solúvel em n-heptano (sem asfaleno), denominada malteno, ao sofrer craqueamento térmico, se decompõe em compostos de pesos moleculares menores podendo, no limite, chegar a metano e hidrogênio, e simultaneamente, dar origem a compostos de pesos moleculares maiores, normalmente aromáticos, podendo chegar aos asfaltenos, segundo as reações de decomposição e síntese apresentadas anteriormente.

Wiehe (1993) relaciona a formação de coque em processos de aquecimento de hidrocarbonetos em fase líquida, à formação, elevação da concentração e saturação de asfaltenos. Segundo ele as moléculas de asfaltenos podem se associar formando micelas, que se mantêm estáveis e em suspensão na fração de maltenos. Conforme a taxa de conversão de maltenos a asfaltenos e compostos mais voláteis progride, e a sua quantidade decai, atinge-se um limite de saturação dos asfaltenos, a partir do qual parte das miscelas se separam, formando uma segunda fase líquida, mais pobre em hidrogênio que, em seqüência, se converte rapidamente em coque. Considerações correlacionado a deposição de coque com o teor de asfaltenos também são encontrados em outros trabalhos (Castellanos, 1993; Kók e Karacan, 1998; Eaton e Lux, 1984; Li et al.; 1995 e Schucker, 1983).

2.3. Mecanismo de deposição de coque em fase gasosa

Os mecanismos e produtos de pirólise aparentemente são os mesmos para as fases líquidas e gasosa, como indicaram alguns testes com compostos bem definidos. Os produtos finais formados nos testes de pirólises, nas duas fases, foram idênticos. Esta questão, no entanto, ainda não está esclarecida, uma vez que alguns compostos intermediários puderam ser identificados na pirólise em fase gasosa e não na fase líquida. Além disso, pelo que foi apresentado anteriormente, um dos principais mecanismos de deposição de coque em fase líquida é a formação de asfaltenos e a sua precipitação. Segundo Fitzer et al. (1971) sistemas aromáticos com mais de 30 átomos de carbono, como maltenos e asfaltenos, se decompõem antes de evaporarem, não podendo se apresentar, portanto, na fase gasosa.

Broutin et al. (1999) apresentam mecanismos de deposição de coque em fase gasosa, baseado em observações de fornos de craqueamento térmico de etano e nafta. Segundo estes autores, seriam três os mecanismos principais de

deposição de coque em fase gasosa: mecanismo catalítico heterogêneo, mecanismo não catalítico heterogêneo e mecanismo não catalítico homogêneo.

No mecanismo catalítico heterogêneo alguns elementos de liga de aços refratários, normalmente empregados na fabricação de tubos de aquecimento e transporte de correntes de hidrocarbonetos nos fornos de craqueamento térmico, atuam como catalisadores na deposição de coque. O níquel e o ferro destas ligas absorvem hidrocarbonetos na superfície cristalina e estes se recombinam, liberando hidrogênio para a fase gasosa. Átomos de carbono formados na superfície se dissolvem e difundem através da partícula de metal, provocando o deslocamento do grão de metal e a formação de cristais de carbono abaixo do grão. Um filamento de carbono então se forma, com o grão metálico no topo do filamento, criando uma camada porosa de filamentos entrelaçados. Esquema do mecanismo proposto é apresentado na Figura 1. O mecanismo catalítico geralmente é pronunciado no início de operação dos equipamentos e é fortemente influenciado pela rugosidade da superfície do tubo. Este processo se encerra com o encapsulamento do grão por carbono, reduzindo sua atividade catalítica. A partir deste instante outros mecanismos assumem importância.

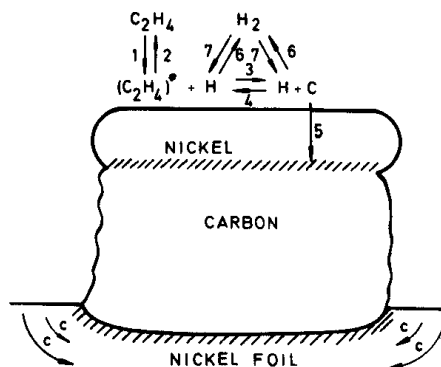


Figura 1. Modelo de deposição catalítica de carbono em superfície de ligas metálicas em contato com etano (Figueiredo, 1982).

O mecanismo heterogêneo não catalítico é o mais importante, uma vez que acontece ao longo de todo o período de operação do forno. O coque depositado na superfície de contato da superfície com os gases, segundo este mecanismo, parece uma sucessão de camadas planas distintas. O mecanismo principal ocorre via formação de radicais livres. Na superfície do depósito de carbono haveria a formação de um certo número de radicais livres que se combinariam com moléculas insaturadas e também radicais da fase gasosa, retendo-as. Após a desidrogenação destes compostos, camadas com estruturas semelhantes a grafite e novos radicais seriam formados.

O terceiro mecanismo seria o homogêneo não catalítico, ou coqueamento na fase gasosa. Consistiria de uma seqüência de reações entre moléculas e radicais na fase gasosa, resultando em compostos poliaromáticos de elevado peso molecular, geralmente sólidos. Estas partículas de fuligem podem colidir com as paredes e se integrar à camada de coque existente. Segundo os autores, este mecanismo deve contribuir muito pouco com a formação de coque. Além disso, como as dimensões destas partículas são muito reduzidas, elas normalmente tendem a acompanhar as linhas de correntes, dificilmente se chocando com as paredes.

Além da questão dos mecanismos de formação e deposição de coque, é de se esperar que a cinética da pirólise de hidrocarbonetos na fase líquida difira fundamentalmente da cinética na fase gasosa, devido principalmente às diferenças de concentração nas fases (concentrações em fase líquida são cerca de 50 vezes maiores que na fase gasosa). Madison e Roberts (1958) compararam a pirólise de antraceno na fase líquida e gasosa, utilizando a técnica de tubos selados (90 minutos, 500 °C para ambos). Para o teste em fase gasosa (pressões de 20 e 462 kPa abs.) a composição do antraceno praticamente não sofreu alteração. Para o teste em fase líquida, porém, 77 % do antraceno alimentado foi convertido a compostos de peso molecular maior, e 7,8 % a compostos de peso menor, estes últimos constituídos por produtos gasosos e líquidos.

Outros fatores, além dos apresentados, afetam a taxa de deposição de coque em paredes de tubos de aquecimento e evaporação de hidrocarbonetos. A presença de heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, enxofre e cloro tendem a elevar a taxa de deposição de coque, seja por favorecer reações de adição (os dois primeiros) ou por atuarem como sequestradores de hidrogênio (os dois últimos). No caso do oxigênio, mesmo a sua presença em solução a baixos teores, é reportada, por diversos autores, como responsável pela elevação da taxa de deposição de coque em trocadores de calor.

Parâmetros de projeto do trocador de calor também interferem na taxa de deposição de coque. O gradiente de temperatura entre a parede do tubo e o filme de líquido aparentemente interfere na taxa de deposição. EATON e LUX (1984) constataram, em um aparato experimental construído especificamente para avaliar a influência de certos parâmetros na taxa de deposição de coque em superfícies de aquecimento, verificaram que quanto maior era o gradiente (e conseqüentemente o fluxo de calor) maior era a taxa de deposição. COGGINS (1968) a partir de dados operacionais levantados em 131 unidades produtoras de gás a partir de nafta, utilizando sistemas de evaporação de nafta, constatou

que evaporadores operando com fluxos de calor pelas paredes do trocador maiores que 31,5 kW/m² apresentaram diversos casos de deposição de coque, enquanto que evaporadores operando com fluxos menores, apresentaram número de casos bem menor.

A velocidade de escoamento nos tubos também é outro fator importante, fato bem conhecido no projeto de refervedores, como descrito por Chantry e Church (1958), que afirmam que reduções significativas podem ser obtidas com velocidades acima de 2,4 m/s.

Segundo Perera e Rafique (1976) a temperatura da parede em que ocorre o desaparecimento de um filme líquido contínuo sobre ela ("dry-out") é crítica na formação de depósitos em trechos da tubulação com mudança de fase. Cada corrente de hidrocarbonetos tem uma temperatura a partir da qual a taxa de formação de coque é elevada. Ao se projetar um evaporador é importante que, na região de "dry-out", a temperatura seja menor que a de formação intensa de coque. Isto pode ser obtido a partir de injeção de correntes de gases para reduzir a pressão parcial dos hidrocarbonetos, como hidrogênio e vapor d'água.

Outro parâmetro que aparentemente interfere na taxa formação e de deposição de coque é o material de construção da tubulação. No levantamento realizado por Coggins (1968), em trechos de superaquecimento de vapor, ele constatou que as tubulações feitas de aço inox apresentaram 100 % de casos de bloqueamento por deposição de coque, enquanto que os de aço Cr/Mo ou aço carbono, apresentaram números de casos bem menores. Provavelmente a maior deposição com aço inox se deveu ao efeito catalítico, principalmente do níquel, sobre a deposição de coque em correntes gasosas de hidrocarbonetos, como apresentado anteriormente.

3. Unidade experimental

3.1. Descrição geral

Nessa fase inicial da pesquisa foi implementada uma bancada experimental para avaliação do craqueamento térmico de gasóleo em fase líquida. Um dos problemas inicialmente vislumbrados na implantação dessa bancada foi o fato de que, no aquecimento monofásico, a temperatura do fluido varia ao longo do processo, dificultando a caracterização da influência da temperatura e do tempo de permanência. Para suplantar essa dificuldade foi construída uma unidade experimental em que o gasóleo é aquecido rapidamente (na assim denominada seção de pré-aquecimento) até a temperatura de teste, e depois circula através de um tubo (seção de teste), no qual a temperatura média do fluido é mantida constante. A figura 2 apresenta o fluxograma de processo da bancada experimental.

A seção de pré-aquecimento é composta de 3 fornos elétricos. O tubo por onde circula o gasóleo passa pelo interior desses fornos, e o aquecimento ocorre primordialmente por radiação. No primeiro forno o aquecimento do gasóleo é feito até uma temperatura de cerca 200 °C, no segundo até cerca de 350 °C e, no terceiro, até a temperatura de observação desejada (temperaturas de 400 a 600 °C).

Estudos prévios da Petrobras indicam que até 350 °C a taxa de craqueamento térmico no gasóleo é pequena. Em vista disso, o projeto dos fornos 1 e 2 não exigiu cuidados especiais. Foram apenas observados requisitos de limitação da temperatura de parede do tubo e de baixa perda de carga no escoamento. Não houve grandes preocupações com o tempo de residência e mesmo com a velocidade de escoamento. Para o forno 3, no entanto, foram impostas velocidades mínimas de escoamento (para evitar a deposição de coque), tempo de residência reduzido (para evitar o desenvolvimento das reações de craqueamento térmico) e pequenas diferenças de temperatura entre o fluido (temperatura média do fluido) e a parede do tubo, pois temperaturas de parede elevadas podem ocasionar a coqueificação do gasóleo.

Saindo da seção de pré-aquecimento, o gasóleo é dirigido à seção de testes. A seção de testes é um tubo com área transversal e comprimento definidos para permitir um tempo de residência que pode variar de 30 s a 2 minutos. A velocidade de escoamento do gasóleo é baixa. Existe um escudo térmico ("guard-heater") que mantém o escoamento em temperatura aproximadamente constante. A temperatura de parede é muito próxima da temperatura média do escoamento. A despeito da baixa velocidade, a influência dos parâmetros de temperatura e tempo de permanência pode ser caracterizada de forma precisa.

Saindo da seção de testes, o gasóleo é resfriado e dirigido para um separador de gases, onde os gases eventualmente resultantes do craqueamento térmico são coletados para amostragem (composição) e quantificação. A quantificação dos gases formados é muito importante, porque ela permite definir o nível de "perda" do produto no processo. Ao final, o gasóleo é enviado para um reservatório de descarga pressurizado com N₂. A pressurização é feita para que não haja vaporização do gasóleo no processo.

Entre os fornos de aquecimento, assim como entre o forno 3 e a seção de testes existem traços elétricos que evitam a queda de temperatura do gasóleo. Os traços elétricos colocados à jusante do forno 3 são os mais importantes e foram eles que impuseram algumas dificuldades nos testes iniciais realizados, conforme será visto mais adiante.

3.2. Controle do processo

Os sistemas que permitem o controle da operação da unidade podem ser sucintamente descritos como a seguir:

- Vazão de gasóleo: controlada através de um medidor de vazão do tipo Coriolis, um controlador PID e um inversor de frequência atuando em bomba volumétrica.

- Temperatura do óleo na saída dos fornos: existem termopares, controladores PID e relés de estado sólido que controlam a corrente elétrica das resistências de aquecimento dos fornos.
- Pressão na linha: controle da pressão de N₂ com válvulas redutoras de pressão.
- Aquecimento com traços elétricos: termopares, controladores PID e relés de estado sólido que controlam a corrente elétrica das resistências dos traços.

3.3. Variáveis e parâmetros medidos

São os seguintes as variáveis e parâmetros medidos:

- Temperatura do gasóleo: medida com termopares na entrada e saída de todos os fornos e na entrada e saída da seção de testes. Nos mesmos pontos são medidas as temperaturas de parede dos tubos. Para medir a temperatura de parede, a junta quente dos termopares é soldada na superfície metálica.
- Vazão de gasóleo: através de um medidor de vazão Coriolis.
- Pressão: na entrada e saída de todos os fornos, na entrada e saída da seção de testes, no cilindro final de descarga. Medida com transdutores de pressão.
- Peso do gasóleo acumulado na saída da seção de testes: através de balança digital. Permite aferir a medida obtida com medidor Coriolis.
- Vazão de gás formado: determinado através de um processo volumétrico em que se mede o número de vezes em que um cilindro de volume conhecido é esvaziado.
- Propriedades físico-químicas do gasóleo: é feita a amostragem intermitente de gasóleo em vários pontos do processo. Os pontos principais são o tanque inicial de armazenamento, a saída do forno 3 (entrada da seção de testes) e a saída da seção de testes. As amostras são enviadas para o laboratório para realização de análises (vide adiante).
- Composição do gás resultante do craqueamento: feita amostragem na saída da seção de testes, no cilindro separador de gases. Amostra enviada para laboratório para análise em espectrômetro de massa.
- Incrustação de coque nas tubulações e na seção de testes. Ao final dos testes experimentais, são realizados dois tipos de ensaio destrutivo. No primeiro, é feito um seccionamento transversal dos tubos a serem amostrados, e as amostras são analisadas através de micrografia, que amplia a seção e permite medir opticamente a espessura da incrustação. No segundo tipo de ensaio, uma amostra de tubo é pesada, fundida e queimada com O₂. A análise do teor de CO₂ e CO permite determinar a quantidade de carbono presente na amostra (coque e carbono presente no material do tubo). Sabendo a composição do material do tubo, é possível inferir a quantidade de coque formado.

As medidas de temperatura do gasóleo são fundamentais para a análise do processo. As temperaturas de parede permitem identificar se não há superaquecimento localizado. As medidas de pressão permitem identificar incrustação indesejada nos tubos de condução no interior dos fornos.

O gasóleo amostrado ao longo do processo sofre várias análises físico-químicas: a) teor de poliaromáticos usando método por ultravioleta; b) teor de asfaltenos a baixa concentração; c) teor de olefinas usando método de ressonância magnética; d) resíduo de carbono pelo método de Ramsbottom; e) levantamento da curva de destilação por método simulado; f) teor de enxofre; g) teor de nitrogênio; h) teor de metais; i) teor de acidez naftênica. Essas análises têm a finalidade de caracterizar o gasóleo sendo processado, do ponto de vista físico-químico, além de avaliar as alterações ocorridas no processamento. A preocupação principal com as alterações havidas, visa principalmente identificar o aparecimento de precursores do coque (p.ex. asfaltenos).

3.4. Parâmetros geométricos

Como visto anteriormente, o projeto do forno 3 exigiu alguns cuidados. Para fixar o comprimento e o diâmetro do tubo, foram feitas algumas simulações, usando diâmetros de 1, 1,5 e 2 mm e comprimentos de 2, 4 e 6 m. As figuras 3 e 4 apresentam a dependência da perda de carga, da velocidade do gasóleo na saída do forno, da diferença de temperatura entre o escoamento e a parede na seção de saída do forno e do tempo de residência com a vazão.

Tendo a vista a limitação de velocidade mínima de escoamento, os requisitos de baixo tempo de residência no forno 3 e de pequenos valores de $(T_p - T_{\text{fluido}})$ na seção de saída, e a necessidade de vazões não muito elevadas (evitar operar com grandes massas de gasóleo, com as consequentes dificuldades de armazenamento, transporte e destinação do rejeito), foi adotado para os ensaios iniciais um diâmetro de 1 mm e comprimento de 2 m.

É preciso salientar que o tubo do forno 3 foi configurado na forma de uma helicóide, com diâmetro de enrolamento de 100 mm.

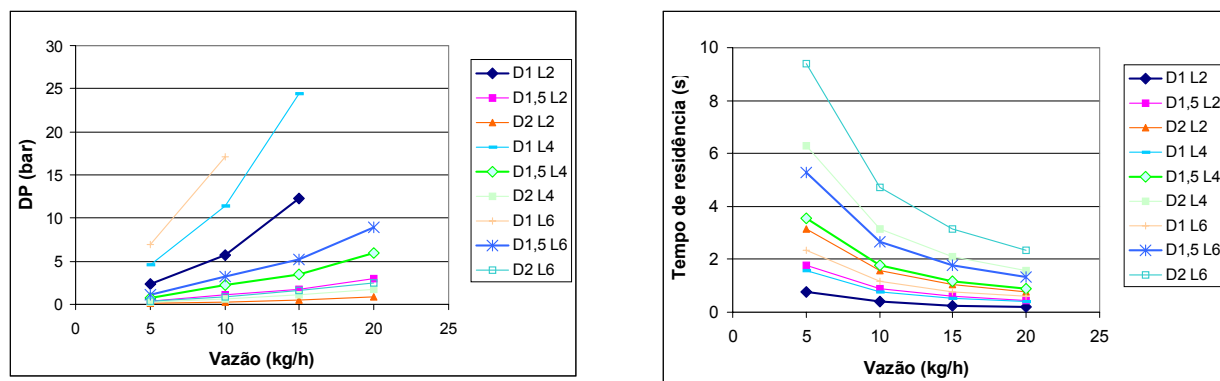


Figura 3. Influência da vazão, diâmetro e comprimento do tubo na perda de carga e no tempo de residência do gásóleo do forno 3.

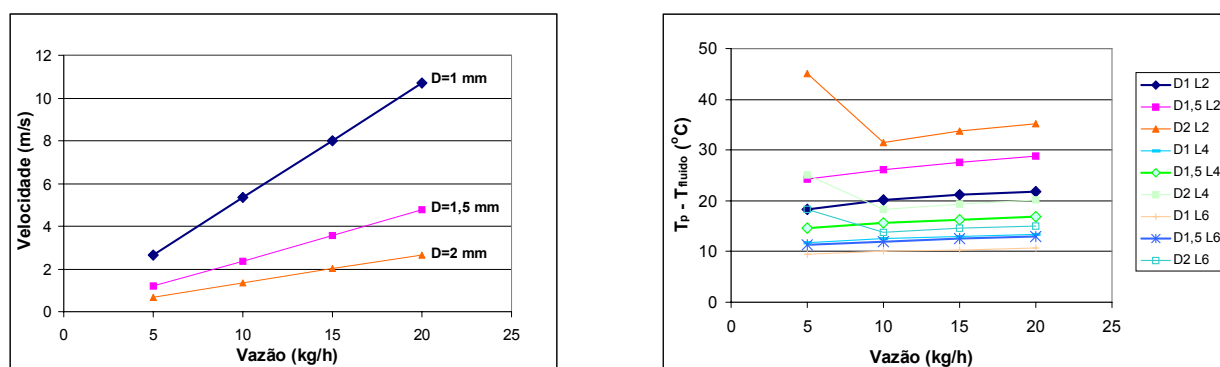


Figura 4. Influência da vazão, diâmetro e comprimento do tubo na velocidade do gásóleo e em (Tp-Tfluido) na seção de saída do forno 3.

4. Ensaios

4.1. Procedimentos experimentais

O procedimento para realização dos ensaios é relativamente trabalhoso. Os fornos têm que ser aquecidos lentamente até a temperatura de ensaio. A velocidade de aquecimento tem que ser controlada para evitar ruptura das peças cerâmicas que suportam as resistências elétricas de fio Kantal. Depois o forno é operado em condições de regime permanente na temperatura de observação por um tempo desejado de cerca de 16 h. Esse valor é presumivelmente suficiente para que seja observada alguma incrustação de coque, mesmo em condições mais brandas de operação.

Até o momento foram realizados 7 ensaios. As condições nominais, e características dos tubos de aquecimento dos ensaios são apresentadas na tabela 1.

4.2. Resultados

A tabela 2 apresenta os principais resultados obtidos em uma série de 7 ensaios. Os 3 últimos ensaios são recentes, e as informações obtidas ainda estão por ser tratadas. À medida que os ensaios foram realizados, foram observadas dificuldades e medidas corretivas foram adotadas. Muitas dessas dificuldades afetaram diretamente os resultados. Os principais resultados e algumas dessas dificuldades são relatadas a seguir:

a) Ensaios 1 e 2

Nos ensaios 1 e 2, a geometria da interligação entre o forno 3 a seção de testes favorecia uma perda exagerada de calor para o meio (linhas pouco curtas, existência de válvulas com grande área superficial para perda de calor para o meio, etc). Isso, aliado a uma vazão pequena de gásóleo e a um sistema de controle deficiente dos traços elétricos, favoreceu a elevação excessiva da temperatura de parede da seção de testes, não obstante a temperatura média do gásóleo se mantivesse controlada (vide tabela 2). O resultado disso foi uma incrustação excessiva na parede da seção de testes no ensaio 2.

Nesses dois ensaios, o comprimento do tubo no forno 3 foi de 2 m, para que o tempo de residência fosse pequeno. Em virtude disso, a diferença de temperatura entre a parede do tubo e o fluido foi de cerca de 80 °C (ensaio 1), na seção de saída. É um valor elevado, mas o pequeno tempo de residência possibilitou uma operação com pouca incrustação.

Tabela 1. Valores nominais de alguns parâmetros e de algumas variáveis de processo para os ensaios realizados.

Variável / parâmetro	Ensaio						
	1	2	3	4	5	6	7
Vazão de gasóleo (kg/h)	5	5	5	5	10	10	10
Temperatura na saída do forno 1 (oC)	-	-	-	200	200	200	200
Temperatura na saída do forno 2 (oC)	350	360	330	400	400	400	400
Temperatura na saída do forno 3 (oC)	450	530	530	500	480	500	520
Diâmetro do tubo forno 1 (mm)	2	2	-	4,7	4,7	4,7	4,7
Diâmetro do tubo forno 2 (mm)	1	1	2	2	3	3	3
Diâmetro do tubo forno 3 (mm)	1	1	1	1	1,5	1,5	1,5
Potência no forno 1 (kW)	3,6	3,6	-	2,4	2,4	2,4	2,4
Potência no forno 2 (kW)	2,4	2,4	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Potência no forno 3 (kW)	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	5,5	5,5
Comprimento do tubo forno 1 (m)	13	13	-	10	10	10	10
Comprimento do tubo forno 2 (m)	1	1	13	13	13	13	13
Comprimento do tubo forno 3 (m)	2	2	6	6	4	4	4
Diâmetro interno do tubo da seção de testes (mm)	15	15	15	15	15	15	15
Comprimento do tubo da seção de testes (m)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Velocidade do gasóleo na seção de saída do forno 3 (m/s)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,4	2,4	2,4
Tempo de residência no forno 3 (s)	0,8	0,8	2,4	2,4	1,8	1,8	1,8
Tempo de residência aproximado na seção de testes (s)	60	60	60	60	30	30	30

Tabela 2. Valores reais de alguns parâmetros e de algumas variáveis de processo para os ensaios realizados.

Variável / parâmetro	Ensaio							
	1	2	3	4	5	6	7	
Vazão de gasóleo (kg/h)	5	5	5	5	10	10	10	
Temperatura do óleo na entrada do forno 1 (°C)	52	52	66	63	51	54	55	
Temperatura na saída do forno 1 (°C)	347	365	-	184	185	185	185	
Temperatura na saída do forno 2 (°C)	356	420	330	403	385	390	390	
Temperatura na saída do forno 3 (°C)	450	530	525	498	480	503	525	
Temperatura de parede do tubo na saída do forno 3 (°C)	530	630	556	510	502	540	565	
Temperatura do gasóleo na saída da seção de testes (°C)	446	540	496	490	480	494	513	
Temperatura de parede na saída da seção de testes (°C)	541	777	506	491	488	504	525	
Pressão na entrada do forno 3 (bar)	9,5	12,5	19	20	11,6	12	13	
Pressão na saída do forno 3 (bar)	8,5	10	9	10	9,5	10	10,5	
Taxa de formação de gases (% vazão mássica total de gasóleo)	-	-	-	0,2	estimado em cerca de 0,01 %	0,13	0,35	
Composição dos gases (% em volume)	CH ₄	38	46	53	63	(*)	(*)	(*)
	CO	-	-	-	8			
	CO ₂	2	<1	<1	1			
	C ₂ H ₄	5	9	7	5			
	C ₂ H ₆	13	16	16	12			
	C ₃ H ₆	13	9	6	3			
	C ₃ H ₈	16	11	10	5			
	C ₄ H ₈	4	3	3	1			
	C ₄ H ₁₀	5	4	3	1			
	C ₅ H ₁₀	2	1	1	<1			
C ₅ H ₁₂	2	1	1	<1				
C ₆ H ₁₂ + C ₆ H ₁₄	-	<1	1	<1				
C ₇ H ₁₆ + C ₇ H ₁₄	-	-	<1	-				
Incrustação na seção de saída do forno 3 (µm)	170		45	(*)	(*)			
Incrustação na seção de saída da seção de testes (µm)	19	Vide figura	500	(*)	(*)	(*)	(*)	
Variação na composição do gasóleo	Não detectada	Não detectada	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	

(*) Sob análise

Pelos motivos já expostos, houve queda de temperatura do fluido entre a saída do forno 3 e a entrada da seção de testes. Para que a temperatura do gasóleo atingisse o valor de 450 °C (ensaio 1) na seção de testes, o controlador de temperatura determinava uma potência relativamente alta no “guard-heater”. Como o coeficiente de transferência de calor era baixo, resultava uma temperatura de parede muito alta. A figura 5 apresenta os valores de temperatura obtidos na planta no ensaio 1. A figura 6 apresenta o estado de incrustação da seção de testes para temperaturas de 450 °C e 530 °C; o lado esquerdo dessa figura permite apenas afirmar que apesar da elevada temperatura de parede, a incrustação não foi excessivamente elevada em 16 h de operação.

No ensaio 2, a temperatura nominal do gasóleo na saída do forno 3 foi de 530 °C. A temperatura de parede na seção de testes elevou-se ainda mais do que no ensaio 1 e atingiu cerca de 780 °C (valor estimado analiticamente) na seção de saída. A incrustação foi excessiva na seção de testes (vide lado direito da figura 6) e houve entupimento na redução localizada na sua saída.

A figura 7 apresenta o estado da incrustação no tubo de aquecimento do forno 3 após os ensaios 1 e 2. Na seção de saída, a incrustação foi de cerca de 170 µm (tubo de 1 mm de diâmetro interno).

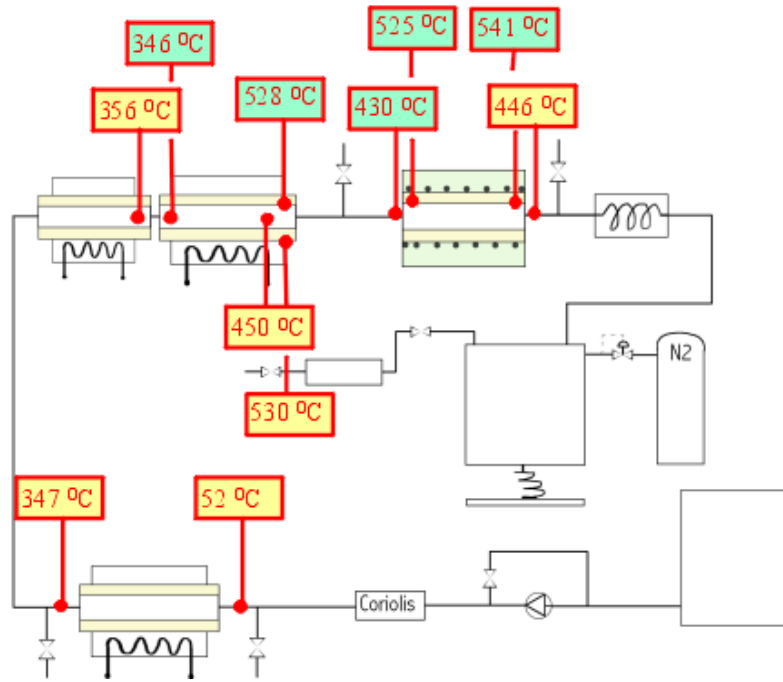


Figura 5. Principais valores de temperatura obtidos no ensaio 1 (temperatura nominal de 450 °C na seção de testes). O fundo amarelo indica valores medidos e o verde, valores estimados analiticamente.

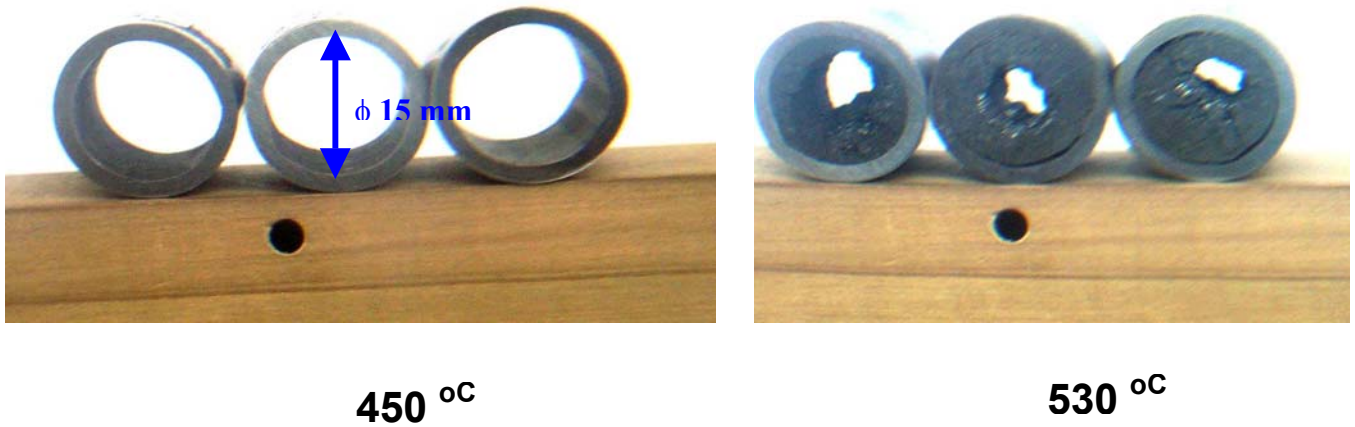


Figura 6. Estado da seção de teste após o ensaio 1 (à esquerda 450 °C; à direita, 530 °C). Da esquerda para a direita, seção de entrada, intermediária e saída da seção de testes.

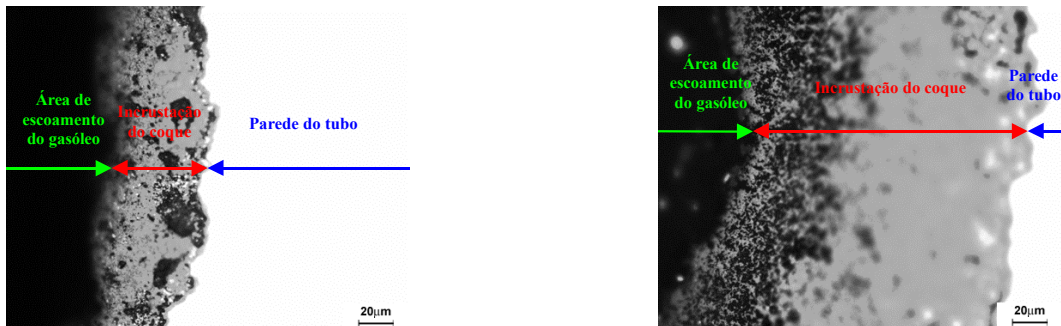


Figura 7. Fotografia microscópica de corte transversal do tubo do forno 2 (à esquerda, seção a 1,5 m da entrada e, à direita, seção a 2 m da entrada). Aumento de 535x.

Não foi medida a vazão de gases, mas a composição determinada indicam a preponderância de frações leves de hidrocarbonetos (frações C1, C2, C3 e C4).

b) Ensaios 3 e 4

No ensaio 3 foram corrigidos os problemas de controle de temperatura da interligação entre o forno 3 e a seção de testes e no “guard-heater” na seção de testes. Além disso, a interligação entre o forno 3 e a seção de testes foi encurtada, para diminuir a perda de calor. Para diminuir a diferença de temperatura $T_p - T_{\text{fluido}}$, o comprimento do tubo foi aumentado de 2 para 6 m (para aumentar a área de troca de calor), que provocou, entretanto, elevação da perda de carga.

De início a operação do forno mostrou-se satisfatória, com temperatura de parede cerca de 20 °C acima da temperatura média do fluido. O grande problema desse ensaio foi o aumento do tempo de residência no forno 3, que provocou craqueamento térmico além do desejado, coqueamento e incrustação excessiva, elevando a perda de carga a valores incompatíveis com a capacidade da bomba. O ensaio não pôde chegar ao fim, por redução excessiva de vazão.

O ensaio 4 foi praticamente uma repetição do ensaio 3, com resultados e problemas semelhantes aos anteriormente verificados.

No ensaio 4 foi medida de vazão de gases provenientes do craqueamento térmico. Para uma temperatura de cerca de 500 °C na saída do forno 2, a vazão de gases foi de cerca de 0,2 % da vazão mássica de gás-óleo, um valor relativamente pequeno. A composição dos gases formados manteve-se com predominância de frações leves de hidrocarbonetos.

c) Ensaios 5, 6 e 7

O diâmetro do tubo do forno 3 foi aumentado de 1 para 1,5 mm e seu comprimento reduzido de 6 para 4 m. No ensaio 5 a temperatura nominal da seção de testes foi de 480 °C, no ensaio 6, de 500 °C, e no ensaio 7, de 520 °C. As modificações introduzidas mostraram-se muito eficientes, aparentemente (tubo ainda não analisado) não houve incrustação excessiva no forno 3, e a perda de carga manteve-se baixa, com pequenas alterações ao longo do ensaio. Os ensaios puderam ser realizados de forma completa, ou seja, foi possível manter uma condição de regime permanente por cerca de 16 h em cada um deles.

A vazão de gases é respectivamente de cerca de 0,01, 0,13 e 0,35 % da vazão mássica de gás-óleo, valor consistente com os níveis de temperatura de cada ensaio. Foi constatado que eles são formados predominantemente na seção de testes, e não no forno 3.

Como esses ensaios são recentes, não foi possível ainda tratar os dados brutos obtidos. Não foram avaliadas ainda as incrustações no tubo do forno 3, nem nas seções de testes utilizadas.

5. Conclusões e comentários finais

Os resultados obtidos até o momento evidenciam que a bancada laboratorial para estudo da coqueificação e do craqueamento térmico atingiu um nível de qualidade operacional que facilita sobremaneira realização de ensaios e obtenção de resultados confiáveis. Esse aspecto faz da bancada uma ferramenta importante na avaliação da influência das variáveis que governam os fenômenos.

Os resultados mostram que a faixa de temperatura ao redor de 500 °C é crítica na aceleração do craqueamento e da coqueificação do gás-óleo líquido. O primeiro passo na sequência dos estudos será a realização de ensaios em temperaturas ainda maiores (possivelmente até 560 °C), e com maiores tempos de permanência na seção de testes (tempos de até 2 minutos).

6. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à PETROBRAS, pela ativa participação que seus técnicos têm tido no desenvolvimento do trabalho. Ao técnico Itaci Eleutério de Souza, pela dedicação na montagem do aparato experimental. Ao estagiário Cesar Lapa, pelo auxílio na edição final do artigo. Finalmente, às agências ANP / FINEP, pelo suporte financeiro concedido.

7. Referências bibliográficas

- Behar, F., Ungerer, P., Kressmann, S., Rudkiewicz, J. L., 1991, “Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins: experimental simulation in a confined system and kinetic modeling”, *Revue De L’Institut Français du Pétrole*; Vol. 46, No 2, pp. 151-181.
- Broutin, P., Ropital, F., Reyniers, M. F., Froment, G. F., 1999, “Anticoking coatings for high temperature petrochemical reactors”, *Oil & Gas Science and Technology – Ver.*, Vol. 54, No 3, pp. 375-385.
- Browne, J., Broutin, P., Ropital, F., 1998 “Coke deposition under steam cracking conditions – Study of the influence of the feedstock conversion by micropilots experiments”, *Materials and Corrosion*, Vol 49, pp. 360-366.

- Castellanos, E., 1993, "Thermal cracking, thermal hydrocracking and catalytic cracking of deasphalted oils" Fuel Science and technology Int'l, Vol 11 and 12, pp. 1731-1758.
- Chantry, W. A., Church, D. M., 1958, "Design of high velocity forced circulation reboilers for fouling service", Chemical Engineering Progress, Vol. 54, No 10, pp. 64-67.
- Coggins, J. R., 1968, "Blocking of naphtha vaporisers – report of gas industry survey", Symposium on operating experience with new gas-making processes, Report N0 . E.R.117, Sept..
- Crittenden, B. D., Khater, E. M. H., 1987, "Fouling from vaporizing kerosine", Journal of Heat Transfer, Vol. 109, August, pp. 583-589.
- Crittenden, B. D., Khater, E. M. H., 1984, "Fouling in a hydrocarbon vaporiser", UK National Conference on Heat Transfer, 1. Rugby, Institution of Chemical Engineers.
- Del Bianco, A., Panariti, N., Prandini, B., Beltrame, P. L., Carniti, P., 1993, "Thermal cracking of petroleum residues 2. Hydrogen-donor solvent addition", FUEL, Vol 72, January, pp. 81-85.
- Eaton, P.; Lux, R., 1984 "Laboratory fouling test apparatus for hydrocarbon feedstocks", ASME, HDT, 22nd National Heat Transfer Conference Papers, Vol. 35, Niagara Falls, NY.
- Ferrera, M., 1999, "Fuel oil additives improve combustion and reduce emissions", Fifth International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Lisbon, Portugal, July, 12-15.
- Figueiredo, J. L., 1981, "Progress in catalyst deactivation", Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Catalyst Deactivation, Algarve, Portugal, May, 18-29.
- Fitzer, E., Mueller, K., Schaefer, W., 1971, "The Chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon", Chemistry Phys. Carbon, Vol. 7, pp. 237-383.
- Frankenfeld, J. W., Taylor, W. F., 1980, "Deposit formation from deoxygenated hydrocarbons. 4. Studies in pure compounds systems", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 19, pp. 65-70.
- Kok, M. V., Karacan, O., 1998, "Pyrolysis analysis and kinetics of crude oils"; Journal of Thermal Analysis, Vol. 52, pp. 781-788.
- Madison, J. J., Roberts, R. M., 1958, Ind. Eng. Chem., Vol. 50 pp 237.
- Mekler, V., Brooks, M. E., 1959, "When is delayed coking worthwhile ?", Petroleum Refiner, June.
- Morrison, R.T., BOYD, R. N., 1973, "Química Orgânica", 7a Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal.
- Perera, W. G., Rafique, K., 1976, "Coking in a fired heater", The Chemical Engineer, February.
- Schucker, R. C., 1983, "Thermogravimetric determination of the coking kinetics of Arab heavy Vacuum residuum", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 22, pp. 615-619.
- Stromberg, R. R., Strauss, S., Achhammer, B. G., 1959, J. Polymer Sci., Vol. 35, pp. 355.
- Taylor, W. F., 1974, "Deposit formation from deoxygenated hydrocarbons. I. General features"; Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., Vol. 13, No. 2.
- Vranos, A., 1981, "Thermal decomposition during vaporization of No. 2 heating oil", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, pp. 544-546.
- Wiere, I. A., 1993, "A phase-separation kinetic model for coke formation", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, pp. 2447-2454.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL EVALUATION OF CRAKING AND COKING OF HYDROCARBONS UNDER HEATING AND VAPORIZING

Marco Antonio Soares de Paiva ; Nelson Seiji Yokaichiya ; Ademar Hakuo Ushima ; Ding Hua

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – Caixa Postal 0141 – CEP 01064-970 – São Paulo (SP)

mpaiva@ipt.br ; nsyokaic@ipt.br ; adidas@ipt.br ; ding@ipt.br

Maria Adelaide Bernardini Basto da Silva ; Flávio Cortiñas Albuquerque

PETROBRAS/CENPES - Cidade Universitária, Quadra 7 - Ilha do Fundão - CEP 21949-900 - Rio de Janeiro, RJ

adelaide@cenpes.petrobras.com.br ; albq@cenpes.petrobras.com.br

***Abstract.** Thermal hydrocarbon cracking is often an undesirable phenomenon in the petrochemical industry, since may originate contaminants. The present research aimed at the study of the hydrocarbon cracking and coke deposition in liquid and gas heating, as well as in vaporizing. Petroleum gasoil was chosen as the primarily hydrocarbon to be focused. An experimental set-up was implemented and the influence of temperature, residence time, velocity, heat flux and the composition of the hydrocarbon can be analyzed. Experiments up to 600 °C may be run. In order to evaluate the intensity of craking and coke formation physical and chemical tests are performed, for instance, craking gas composition and flow, mass of deposited coke, composition (measured in several ways) along the process.*

Keywords. Hydrocarbon coking, hydrocarbon thermal craking, petrochemistry