



CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
MESTRADO PROFISSIONAL EM GESTÃO E TECNOLOGIA INDUSTRIAL

ANTONIO RIMACI MIGUEL JUNIOR

**ANÁLISE COMPARATIVA DE DESEMPENHO DE MODELOS SEMI-
EMPÍRICOS NA PREDIÇÃO DE DEPOSIÇÃO EM BATERIAS DE TROCADORES
DE CALOR DE REFINARIAS DE PETRÓLEO**

Salvador, 2020

ANTONIO RIMACI MIGUEL JUNIOR

**ANÁLISE COMPARATIVA DE DESEMPENHO DE MODELOS SEMI-
EMPÍRICOS NA PREDIÇÃO DE DEPOSIÇÃO EM BATERIAS DE TROCADORES
DE CALOR DE REFINARIAS DE PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu do Centro Universitário SENAI CIMATEC como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Coorientadores: Prof. Dr. Valter Estevam Beal e

Prof. Dr. Ewerton E. da Silva Calixto

Salvador, 2020

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Centro Universitário SENAI CIMATEC

M634 Miguel Junior, Antonio Rimaci

Análise comparativa de desempenho de modelos semi-empíricos na predição de deposição em baterias de trocadores de calor de refinarias de petróleo / Antonio Rimaci Miguel Junior. – Salvador, 2020.

108 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação, Centro Universitário SENAI CIMATEC, Salvador, 2020.

Inclui referências.

1. Trocadores de calor. 2. Refino de petróleo. 3. *Fouling*. 4. Modelo semi-empírico. I. Centro Universitário SENAI CIMATEC. II. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini. III. Título.

CDD 660.2

CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC

Mestrado Profissional em Gestão e Tecnologia Industrial

A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, aprova a Defesa de Mestrado, intitulada "ANÁLISE COMPARATIVA DE DESEMPENHO DE MODELOS SEMI-EMPÍRICOS NA PREDIÇÃO DE DEPOSIÇÃO (FOULING) EM BATERIAS DE TROCADORES DE CALOR DE REFINARIAS DE PETRÓLEO" apresentada no dia 11 de maio de 2020, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial.

Orientador:



Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
SENAI CIMATEC

Coorientador:

Assinado digitalmente por: Valter Estevao Beal
Razão: Dr. Eng. Mec V. E. Beal - Prof. Associado
Localização: Salvador, BA

Prof. Dr. Valter Estevão Beal
SENAI CIMATEC

Coorientador:



Prof. Dr. Ewerton Emmanuel da Silva Calixto
FIEB

Membro Interno:

Assinado digitalmente por: Alex Alisson Bandeira Santos
16:44:42

Prof. Dr. Alex Alisson Bandeira Santos
SENAI CIMATEC

Membro Externo:



Prof. Dr. Reinaldo Coelho Mirre
FIEB

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho as minhas jóias: filho, mãe, pai, irmãs, e esposa, grandes incentivadores e responsáveis por eu ter chegado até aqui.

AGRADECIMENTOS

Ao SENAI CIMATEC, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho de forma integrada à minha atividade profissional.

A meus pais, esposa, irmãs e filho, por todo amor e apoio incondicional.

Aos meus líderes diretos, André Oliveira e Otanea Brito, pela disponibilização das condições adequadas para pleno desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao meu orientador, Fernando Pellegrini, e aos meus coorientadores, Ewerton Calixto e Valter Beal, por toda atenção dispensada durante o desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

Um fenômeno importante na operação de trocadores de calor é a deposição (*fouling*), que é caracterizado pela sedimentação de material sólido na superfície nas paredes ou nos tubos dos trocadores de calor. A deposição é um fenômeno particularmente complexo quando acontece nas baterias de pré-aquecimento (BPAs) de óleo cru, que fornecem calor à corrente de óleo que alimenta as refinarias para manter a eficiência dos processos de destilação atmosférica e a vácuo. Muitos esforços vêm sendo envidados no sentido de se construir modelos matemáticos capazes de serem amplamente aplicados na predição do comportamento dinâmico da deposição nas BPAs. O uso de aparatos experimentais de laboratório tem sido bastante comum para desenvolvimento dos modelos, entretanto a aplicação desses modelos na avaliação e predição do fenômeno em plantas industriais encontra obstáculos. Esse trabalho tem o objetivo de realizar uma análise comparativa entre os principais modelos de predição de deposição em trocadores de calor existentes na literatura. A análise foi dividida em duas etapas: primeiro, avaliou-se o desempenho dos modelos frente a um conjunto de dados obtidos em laboratório. Em seguida, selecionou-se os modelos com melhores desempenhos e esses foram submetidos a análise de desempenho frente a dados industriais. Os resultados mostram que os modelos têm, em geral, desempenho limitado. Na análise dos dados experimentais, foi possível concluir que as informações disponíveis na planta não permitem aplicação dos modelos de forma direta, exigindo adaptações. Ainda assim, os modelos disponíveis na literatura não se aproximam da predição de forma satisfatória do comportamento de deposição em trocadores industriais. Além disso, essa pesquisa aponta que as possíveis razões para esse desempenho são a ausência de informações necessárias à aplicação dos modelos nos dados operacionais e a incipiência de conhecimento acerca da fenomenologia dos mecanismos de deposição. Essas conclusões indicam novas frentes de pesquisa que devem contribuir para geração de um modelo híbrido, que seja dependente apenas das informações disponíveis nas plantas industriais e que consiga fornecer predições de deposição dentro do padrão desejável, permitindo a otimização da operação desses sistemas dentro das refinarias.

Palavras-chave: Trocadores de calor. Refino de Petróleo. *Fouling*. Modelo semi-empírico.

COMPARATIVE ANALYSIS OF PERFORMANCE OF SEMI-EMPIRICAL MODELS IN PREDICTION OF DEPOSITION IN BATTERIES OF HEAT EXCHANGERS IN OIL REFINERIES

ABSTRACT

An important phenomenon in the operation of heat exchangers is fouling, which is characterized by the sedimentation of solid material on the surface of the walls or tubes of the heat exchangers. Fouling is a particular complex trouble when it occurs in crude oil preheating batteries (BPAs), which provide heat to the oil streams that feed refineries to maintain the efficiency of atmospheric and vacuum distillation processes. Many efforts have been made to build mathematical models capable of being widely applied in predicting the dynamic behavior of deposition in BPAs. The use of experimental laboratory apparatus has been quite common for the development of models. However, the application of these models in the evaluation and prediction of fouling in industrial plants face obstacles. This work aims to carry out a comparative analysis among the main deposition prediction models in heat exchangers existing in the literature. The analysis was divided into two stages: first, the performance of the models was evaluated against a set of data obtained in laboratory. Then, the models with the best performance were selected and subjected to performance analysis against industrial data. The results show that the models have, in general, satisfactory performance limited to the specific operating conditions in which they have been validated, and these include the type of oil selected, flow speed and temperatures selected in carrying out the experiments. In the analysis of the experimental data, it was possible to conclude that the information available in the plant's control systems does not allow application of the models directly, requiring adaptations. Even so, the models available in the literature do not satisfactorily predict of the deposition behavior in industrial heat exchangers. This research points out the possible reasons for this performance, indicating new research fronts that might contribute to the generation of a hybrid model that is dependent only on the information available in the plants and is able to provide deposition predictions within the desirable standard, allowing the optimization of the operation of these systems within the refineries.

Keywords: Heat Exchangers. Petroleum Refinery. Fouling. Semi empirical Model.

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Principais aparatos experimentais para o estudo da deposição em BPAs. | 21 |
| Tabela 2. Valores padronizados de R_f para alguns produtos de uma refinaria. | 28 |
| Tabela 3. Correlações em função da temperatura bulk para determinação de propriedades físicas dos óleos. | 37 |
| Tabela 4. Modelos avaliados. | 55 |
| Tabela 5. Parâmetros por modelo e por conjunto de dados após regressão. | 60 |
| Tabela 6. Erros percentuais médios por conjunto de dados e global, por modelo. | 61 |
| Tabela 7. Comparação qualitativa do desempenho dos modelos. | 66 |
| Tabela 8. Erros médios para dados industriais – modelo de Yang & Crittenden (2012). | 75 |
| Tabela 9. Erros médios para dados industriais – modelo de Shetty et al. (2016). | 78 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Sistema de pré-aquecimento de óleo cru até a destilação atmosférica. | 02 |
| Figura 2. Trocador de calor em manutenção. | 04 |
| Figura 3. Perdas relacionadas à deposição em uma refinaria considerando produção de 200 mil barris/dia. | 06 |
| Figura 4. Mecanismos de deposição e seus subprocessos. | 10 |
| Figura 5. Parâmetros influenciados e que influenciam na geração da deposição. | 11 |
| Figura 6. Taxa de deposição da mistura (logarítmica) versus variação de temperatura. | 16 |
| Figura 7. Mecanismo geral de deposição por reação química. | 17 |
| Figura 8. Características dos depósitos predominantes de acordo com as condições operacionais dos trocadores de uma BPA. | 18 |
| Figura 9. Possíveis comportamentos da geração de depósito ao longo do tempo. | 19 |
| Figura 10. Aparato experimental HTRI. | 24 |
| Figura 11. Linha do tempo de estudos relacionados a deposição por reação química. | 26 |
| Figura 12. Perfil do envelope de deposição. | 34 |
| Figura 13. Esquema da metodologia aplicada no desenvolvimento da pesquisa. | 48 |
| Figura 14. Erro médio da previsão de taxa de deposição por modelo e por conjunto de dados. | 59 |
| Figura 15. Erros médios por grupo de dados após regressão de parâmetros. | 62 |
| Figura 16. Arranjo simplificado da BPA utilizada na coleta de dados. | 69 |
| Figura 17. Perfil médio de temperaturas de entrada e de saída das correntes quentes e frias dos trocadores da BPA. | 69 |

| | |
|---|----|
| Figura 18. Perfis dos valores mínimos, médios e máximos de R_f em cada trocador da BPA. | 70 |
| Figura 19. Faixa de erro para os R_f calculados por ponto de medição no trocador TC-12. | 71 |
| Figura 20. Modelo Yang & Crittenden (2012) e dados de deposição do trocador TC-15B. | 76 |
| Figura 21. Modelo Yang & Crittenden (2012) e dados de deposição do trocador TC-14B. | 77 |
| Figura 22. Modelo Shetty et al. (2016) e dados de deposição do trocador TC-12. | 79 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BPAs – Baterias de Pré-Aquecimento de petróleo;

R_f - Resistência térmica de deposição;

E_a - Energia de Ativação;

T_{eff} – Temperatura Efetiva;

T_f – Temperatura de Filme;

T_w – Temperatura de Parede;

T_s – Temperatura de Superfície;

T_b – Temperatura de *Bulk*;

T_m – Temperatura média;

Q_c – Fluxo de calor no trocador limpo;

Q_{op} – Fluxo de calor no trocador em operação;

U_c – Coeficiente global de troca térmica no trocador limpo;

U_{op} - Coeficiente global de troca térmica no trocador em operação;

Pr – Número de Prandtl;

Re – Número de Reynolds;

τ_w – Tensão de Cisalhamento;

UDA – Unidade de Destilação Atmosférica;

HTRI - *Heat Transfer Research Incorporated*;

PFRU - *Portable Fouling Research Unit*;

HLPS – *Hot Liquid Process Simulator*;

HTFU - *High-Temperature Fouling Unit*;

TEMA- *Tubular Exchanger Manufacturers Association*;

CFD - *Computational Fluid Dynamics*.

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | Objetivos | 7 |
| 1.1.1 | Objetivo Geral | 7 |
| 1.1.2 | Objetivos específicos | 7 |
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA | 9 |
| 2.1 | Deposição por Particulado | 12 |
| 2.2 | Deposição por Corrosão | 13 |
| 2.3 | Deposição por Cristalização | 13 |
| 2.4 | Deposição por Reação Química | 14 |
| 2.5 | Evolução dos estudos sobre a deposição | 18 |
| 3 | METODOLOGIA | 45 |
| 3.1 | Estimativa de Erros de Dados Industriais | 48 |
| 3.1.1 | Medição de R_f em plantas industriais | 51 |
| 3.1.2 | Procedimento de cálculo | 52 |
| 4 | ANÁLISE COMPARATIVA DOS MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZANDO DADOS LABORATORIAIS | 55 |
| 5 | ANÁLISE COMPARATIVA DOS MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZANDO DADOS DE UMA PLANTA INDUSTRIAL | 68 |
| 6 | CONCLUSÕES | 80 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 83 |
| | PRODUÇÃO TÉCNICA E CIENTÍFICA | 87 |
| | ANEXO I – ESTIMATIVA DE ERRO E MEDIÇÃO DE R_f POR PONTO E POR TROCADOR | 88 |
| | ANEXO II - DADOS EXPERIMENTAIS DE LABORATÓRIO SELECIONADOS PARA AVALIAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS | 91 |

1 INTRODUÇÃO

O petróleo ainda é a maior fonte de energia para as sociedades humanas. Apesar do crescimento de oferta de outras matrizes, inclusive renováveis, esse produto fóssil não renovável ainda corresponde ao maior percentual de contribuição para fornecimento de energia às nações do globo (IEA, 2017). Desta forma, trata-se da principal fonte de energia para diversos processos industriais e domésticos, além de ter alguns de seus derivados como os principais combustíveis dos veículos utilizados nos modais de transporte público, privado e de mercadorias – essencialmente em um país como o Brasil, onde quase toda a produção industrial e agropecuária é distribuída através da malha rodoviária. Acrescenta-se ainda à importância para a geração de combustíveis, a função vital que os derivados de petróleo têm numa extensa cadeia produtiva que vai desde polímeros de aplicações diversas a medicamentos.

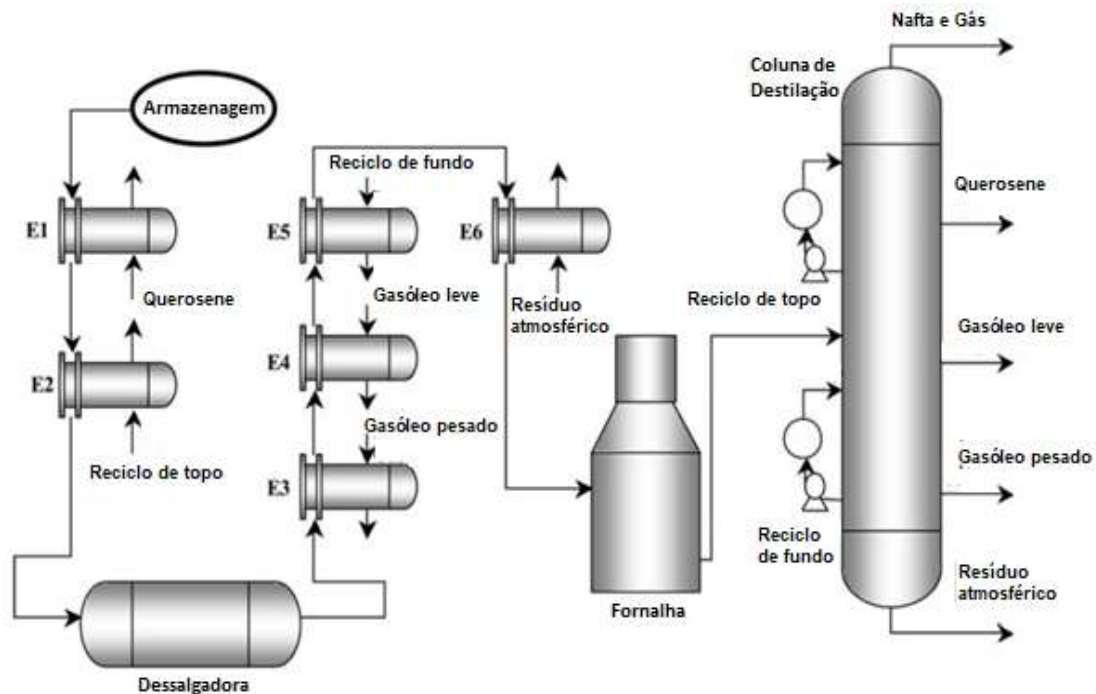
De modo semelhante à sua importância para a matriz energética mundial, pode-se dizer que é amplamente aceita – tanto no meio acadêmico quanto na sociedade em geral - a relevância dos impactos ambientais gerados pela prospecção, exploração, refino e distribuição dos derivados do petróleo, além da considerável contribuição na emissão de carbono ocasionada pela queima dos combustíveis derivados do óleo cru. Um viés relacionado a esse tópico geral é o quanto se consome de energia para produzir e processar o petróleo (MADI, 2005). O gasto energético em sua produção é também um efeito adverso ligado intrinsecamente à emissão de gases de combustão e a disponibilidade de energia para outros fins, como produção de alimentos e bens em geral. Torna-se, portanto, relevante discutir e investigar oportunidades de aumento da eficiência dos processos de produção e processamento de petróleo.

Dentre as etapas relacionadas à produção de petróleo, é possível apontar que o processo de refino, etapa onde o óleo bruto é fracionado em diversos subprodutos, os quais são, de acordo com a conveniência e demandas de mercado, recombinados, craqueados e aditivados, gerando como saída diversos produtos combustíveis e matérias-primas para outros processos industriais, invariavelmente é o maior consumidor de energia em toda a cadeia do petróleo. Isso porque seus processos envolvem mudanças de estados físicos e/ou reações químicas, as quais quase sempre

necessitam de energia para que ocorram. Dessa forma, a demanda energética de uma refinaria de petróleo é geralmente bastante elevada, tornando necessário que sejam estudadas tecnologias para a diminuição desse aporte energético (PRITCHARD, 1988).

Os processos de refino existentes podem variar muito entre unidades de produção, sobretudo pelas demandas locais de produtos e disponibilidades de petróleos de qualidades e composições distintas. Entretanto, é comum a qualquer unidade de refino a necessidade de pré-aquecer o óleo cru recebido, a fim de diminuir o consumo de combustível no forno que antecede ao processo de destilação fracionada atmosférica e a vácuo que são, via de regra, os primeiros processos de uma unidade desse tipo. Esse pré-aquecimento consiste em elevar a temperatura do óleo cru desde a ambiente (cerca de 25 °C) até temperaturas da ordem de 400 °C. Para tanto, se utiliza trocadores de calor no intuito de reaproveitar a energia contida em outras correntes existentes na unidade de refino. Um esquema geral de uma unidade de destilação atmosférica (UDA) pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 – Sistema de pré-aquecimento de óleo cru até a destilação atmosférica. Adaptado de (YEAP et al., 2004).



O óleo cru inicia sua passagem pela bateria de pré-aquecimento (BPA) trocando calor com correntes mais frias do processo, porém mais quentes que o óleo cru – as que estão no topo da coluna de destilação – comumente as correntes de naftas, gasolina ou querosene (trocadores de calor E1 e E2 da Figura 1). Em seguida, o petróleo passa por uma dessalgadora, equipamento que tem a finalidade de extrair traços de água, sais e sólidos em suspensão ainda existentes na corrente de óleo, para dar seguimento ao processo de aquecimento, dessa vez realizando troca térmica com correntes mais quentes existentes no processo – tipicamente correntes de fundo da coluna de destilação – até que a temperatura do óleo esteja dentro da faixa aceitável para alimentação do forno atmosférico (trocadores de calor E3 a E6 da Figura 01).

Essas etapas de aquecimento do óleo geralmente se dão em trocadores de calor do tipo casco e tubos, nos quais a corrente quente é alimentada em contracorrente com a corrente fria – nesse caso, o petróleo. É razoável supor que, quanto mais eficientes forem as BPAs, menos calor será necessário oferecer no forno, o que representa uma economia de combustível, além do aproveitamento otimizado do calor residual nas correntes de processo, incrementando a sustentabilidade (econômica e ambiental) da planta industrial como um todo. Dessa forma, é possível afirmar que o funcionamento adequado das BPAs é um fator importante no consumo energético das refinarias.

Entretanto, existem barreiras ao pleno funcionamento das BPAs. A principal delas trata da diminuição da capacidade de troca térmica dos equipamentos, gerada pelo aumento de resistência térmica de suas paredes. Esse aumento de resistência é quase sempre causado pela geração de deposição (EPSTEIN, 1988).

Fenômeno importante na operação de trocadores de calor, a deposição é caracterizada pelo acúmulo de material sólido na superfície dos equipamentos de troca térmica durante o escoamento de fluidos. Nesse caso específico, é gerado principalmente, mas não exclusivamente, por componentes do óleo cru. O material depositado restringe a área transversal dos tubos e casco, afetando a vazão de escoamento do fluido, além de aumentar a resistência térmica das paredes, limitando o desempenho energético de projeto do equipamento, posto que os depósitos aumentam a resistência da transferência de calor, causando necessariamente uma diminuição na eficiência da unidade. A resistência térmica adicional gerada pela deposição é

geralmente representada pela medida da Resistência Térmica (R_f), introduzida pela ação do depósito (SPEIGHT, 2015). O aumento de resistência térmica é geralmente compensado com o aumento das vazões de fluido quente, até o momento onde se atinge os limites estipulados para determinado equipamento e se faz necessário interromper seu funcionamento para realização de limpeza, como no caso do equipamento visto na Figura 2.

Figura 2 – Trocador de calor em manutenção (VALLE,2012).



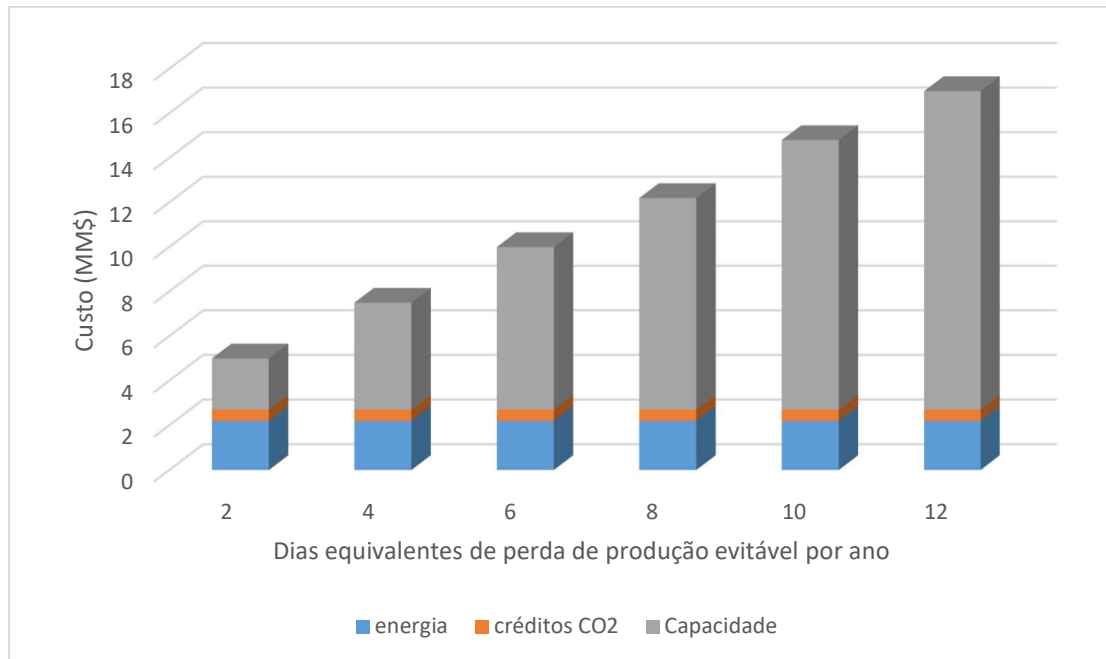
A deposição é um fenômeno comum em diversos processos petroquímicos onde há trocadores de calor, envolvendo correntes orgânicas e/ou inorgânicas, contudo é particularmente mais relevante e complexo no refino de petróleo. Isso porque os mecanismos fenomenológicos que regem a formação de deposição são variados e complexos, e o óleo cru, pela sua própria característica de composição, apresenta condições para o desenvolvimento de grande parte desses mecanismos.

A incrustação crônica gerada em trocadores de calor de pré-aquecimento de óleo cru, é consideravelmente mais complexa que em outros processos (WILSON; ISHIYAMA; POLLEY, 2017). Esse tem a capacidade de gerar incrustação por diferentes mecanismos, e a transição entre um e outro, pode acontecer simplesmente devido a uma mudança de composição: antes do processo de dessalgação, a deposição pode ser regida por cristalização de sais ou coalescência de um material sólido presente no óleo; após essa

etapa, onde ocorre a remoção dos sais e da grande maioria das partículas sólidas, o mecanismo principal passa a ser o de deposição de produtos de reações químicas ocorridas no óleo. Um fator complicador, dentro desse contexto, é da natureza dinâmica dos fenômenos que ocorrem nesse processo: as tomadas de decisão da operação para evitar os efeitos da deposição, como o aumento de vazão, influenciam nos mecanismos de deposição, deslocando o equilíbrio e podendo, ao invés de combater o crescimento da resistência térmica, ativar um novo mecanismo que mantenha a taxa de deposição constante ou até mesmo a aumente. Junte-se a isso o fato de as refinarias trabalharem geralmente com misturas (*blends*) de diversos óleos, o que em muitos casos potencializa a ação de alguns mecanismos e dificulta a predição dos seus efeitos.

Os custos com a remediação da deposição na indústria do petróleo, em geral, estão relacionados à provisão de superfície de troca térmica além da projetada, e a consequente provisão de estrutura civil e mecânica para suportar os trocadores superdimensionados, além dos custos adicionais com combustíveis e com equipamentos para a remediação da geração e limpeza das deposições. Segundo Pritchard (1988) esses custos somados representavam cerca de 1,3 bilhão de dólares americanos por ano nas refinarias norte-americanas no início dos anos 1980. Em termos mais atuais, os custos com a mitigação e remediação da deposição podem chegar a 0,25% do PIB dos países industrializados (VALLE, 2012). A Figura 3 mostra os custos estimados da deposição considerando impactos no consumo energético, redução da produtividade da unidade de refino e na emissão de gases do efeito estufa, para uma refinaria com produção de 200 mil barris por dia, em termos de número de dias parados “evitáveis” equivalentes (KUMANA et al., 2010).

Figura 3 – Perdas relacionadas à deposição em uma refinaria considerando produção de 200 mil barris/dia. Adaptado de (KUMANA et al., 2010).



A evolução das formas de abordagem desses problemas causados pela deposição se deu através das tentativas de prever a formação do depósito, com base nas condições de entrada e parâmetros operacionais do processo. Para tanto, diversos pesquisadores iniciaram a busca por um modelo matemático que pudesse fornecer essa predição do fenômeno.

A validação desses modelos matemáticos através de dados operacionais não é tarefa fácil, essencialmente por conta da ausência de dados confiáveis medidos diretamente das plantas industriais, bem como, em muitos casos, a indisponibilidade do acesso a esses dados por períodos de tempo razoavelmente longos, que permitam acompanhar todas as etapas do fenômeno, desde o trocador limpo até a condição de parada para nova limpeza. Por essa razão, os modelos matemáticos têm sido desenvolvidos e testados, em sua maioria, com base em dados coletados em equipamentos de bancada, desenvolvidos especificamente para esse fim.

Os aparatos experimentais permitem realizar testes com incertezas consideravelmente menores em relação aos dados operacionais, sobretudo as relacionadas à confiabilidade de medição, além de permitir o estudo de sensibilidade do fenômeno a cada variável de forma isolada: velocidade, temperatura de parede,

composição do óleo, dentre outras. No entanto, os modelos desenvolvidos através desses aparatos têm demonstrado inconsistências quando aplicados a dados operacionais de refinarias. Essas advêm, sobretudo, da incapacidade desses modelos em representar a complexidade do fenômeno nas condições em que esse ocorre no ambiente industrial (SMITH et al., 2017).

Essa dificuldade tem levado a indústria a questionar a confiabilidade desses modelos e a reavaliá-los sua aplicabilidade (YEAP et al., 2004). Desse modo, se torna relevante despendere esforços no sentido de avaliar o desempenho desses modelos de forma mais ampla, analisando a sua capacidade de previsão frente a dados de bancada, como também para dados industriais, de forma a apontar caminhos para melhorar a previsão oferecidas por esses modelos. Essa maior assertividade dos modelos na predição do fenômeno de deposição acarretará em ganhos ambientais, com a diminuição do consumo de combustíveis nos fornos e menor quantidade de resíduos oriundos de deposição nos trocadores, que por consequência se configuram também em benefícios econômicos na operação das refinarias.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é realizar uma análise de desempenho dos modelos matemáticos existentes na literatura, fazendo uso de dados experimentais de bancada e dados industriais. Através dessa análise comparativa espera-se que esse trabalho contribua, no futuro, para o desenvolvimento de um modelo matemático híbrido que se aplique a um conjunto amplo de condições operacionais em sistemas de troca térmica.

1.1.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral descrito, será necessário cumprir os seguintes objetivos específicos:

- Coletar e organizar dados experimentais disponíveis na literatura, com base em critérios estabelecidos;

- Aplicar procedimento de cálculo de erros de medição de dados industriais/experimentais, e de parâmetros necessários para implementação da análise comparativa dos modelos matemáticos, mas que são de difícil obtenção nos trabalhos acadêmicos existentes, muito por conta da complexidade dos *blends* utilizados em campo nas refinarias brasileiras;
- Analisar comparativamente o desempenho dos modelos matemáticos frente aos dados coletados.

Espera-se que o resultado do trabalho apresente informações relevantes sobre o comportamento do fenômeno da deposição em trocadores de calor casco e tubos, servindo de base de informações para a construção futura de um modelo matemático híbrido a partir desses dados, o qual seja consideravelmente mais preciso que os já existentes.

Essa dissertação é composta de seis capítulos, que foram organizados da forma descrita a seguir.

O Capítulo 2 aborda a revisão dos trabalhos relevantes e mais recentes disponíveis na literatura a respeito da investigação dos mecanismos fenomenológicos da deposição; estudos experimentais sobre esse fenômeno, abordando os aparatos experimentais mais relevantes desenvolvidos com essa finalidade; bem como os modelos matemáticos desenvolvidos com o objetivo de prever a formação e remoção de depósitos em BPAs. O Capítulo 3 descreve a metodologia aplicada no desenvolvimento do trabalho, incluindo o procedimento utilizado para estimar os erros associados a medição de variáveis de processos em plantas industriais, os quais devem ser incorporados à análise de desempenho dos modelos matemáticos. O Capítulo 4 apresenta a análise comparativa do desempenho de diversos modelos matemáticos em relação a um conjunto de dados experimentais oriundos de aparatos experimentais. O Capítulo 5 apresenta abordagem semelhante à descrita no 4, utilizando dados de uma planta industrial. Por fim, o Capítulo 6 traz as conclusões do presente trabalho, bem como as recomendações para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Na operação de processos industriais onde trocadores de calor compõem os equipamentos do sistema produtivo, a incrustação pode ser percebida principalmente através de dois fatores observáveis na supervisão do processo: o aumento da perda de carga, como consequência da redução do diâmetro interno dos tubos por onde escoam o fluido; e o aumento da resistência de troca térmica, provocado pela adição de uma camada de incrustação. Em termos práticos, esse efeito pode ser mais facilmente mensurável pela gradativa diminuição da temperatura de saída do fluido frio, numa dada condição de entrada do fluido quente.

A importância de se conhecer os efeitos da deposição numa refinaria e, mais ainda, obter ferramentas eficazes de mitigá-los, vai além dos aspectos técnicos da operação da unidade industrial. É, também, um grande problema de gestão dessas unidades. Segundo Yeap et al. (2004), o custo com o aquecimento do óleo numa operação de refino chega a 4% do valor do óleo processado. Para uma refinaria com a produção de 100 mil barris por dia, uma diminuição de fluxo de calor equivalente a diminuição de 1 K na temperatura de saída resulta num incremento de custo com combustível da ordem de £ 25.000 por dia. Já um aumento na resistência hidráulica de escoamento da ordem de 10% significa um incremento de custo de produção na ordem de £ 10.000 por dia. Saber gerir esse avanço da deposição a fim de evitar que esses custos adicionais sejam acrescentados à produção pode ser o divisor entre o sucesso e o fracasso da operação de refinarias de petróleo.

O fenômeno tem efeitos que podem ser generalizados, a despeito do tipo de fluido que passa pelo equipamento. Entretanto, as causas da deposição podem ser muito variadas, e dependem sobremaneira das condições de processo e dos tipos de fluido. Há relatos de problemas com incrustação em equipamentos de troca térmica em indústrias de alimentos (DEKA; DATTA, 2017), petroquímicas (ISOGAI; NAKAMURA, 2003), e de refino de óleo cru (BOTT, 1988). É razoável supor que, apesar de todos os casos citados terem comportamento convergindo para o efeito final de diminuição do rendimento do equipamento, os fenômenos que geram incrustação a partir do aquecimento do leite, por exemplo, são diferentes dos que geram a deposição em óleo cru. Dessa forma, a

investigação do fenômeno, para seu entendimento e posterior geração de soluções aplicáveis ao ambiente industrial, demanda a sua divisão em categorias analíticas as quais, na pesquisa da deposição em equipamentos de troca térmica, são conhecidas como mecanismos de deposição.

Os mecanismos de deposição correspondem a uma classificação para facilitar o estudo desse fenômeno complexo (BOTT, 1988). Apesar de haver algumas classificações dos mecanismos de deposição na literatura, é comum a essas classificações a existência de cinco tipos de mecanismos: biológico, por cristalização, por material particulado, por corrosão e por reação química. Com exceção da última, todas as categorias podem ser aplicadas a fenômenos de deposição em equipamentos de troca térmica, independentemente do tipo de fluido; a deposição por reação química guarda uma aplicação muito maior a fluidos orgânicos, devido à complexidade de reações que podem acontecer nesse tipo de fluido com a variação térmica (WATKINSON; WILSON, 1997). Na Figura 4 estão representados os tipos de mecanismos mais comuns e os subprocessos que os compõem. Segundo Coletti & Macchietto (2011), as indicações mostram as áreas onde há uma pesquisa mais ampla, pesquisas menos avançadas e aquelas onde a pesquisa ainda é relativamente incipiente, segundo legenda.

Figura 4 – Mecanismos de deposição e seus subprocessos. Adaptado de (COLETTI; MACCHIETTO, 2011).

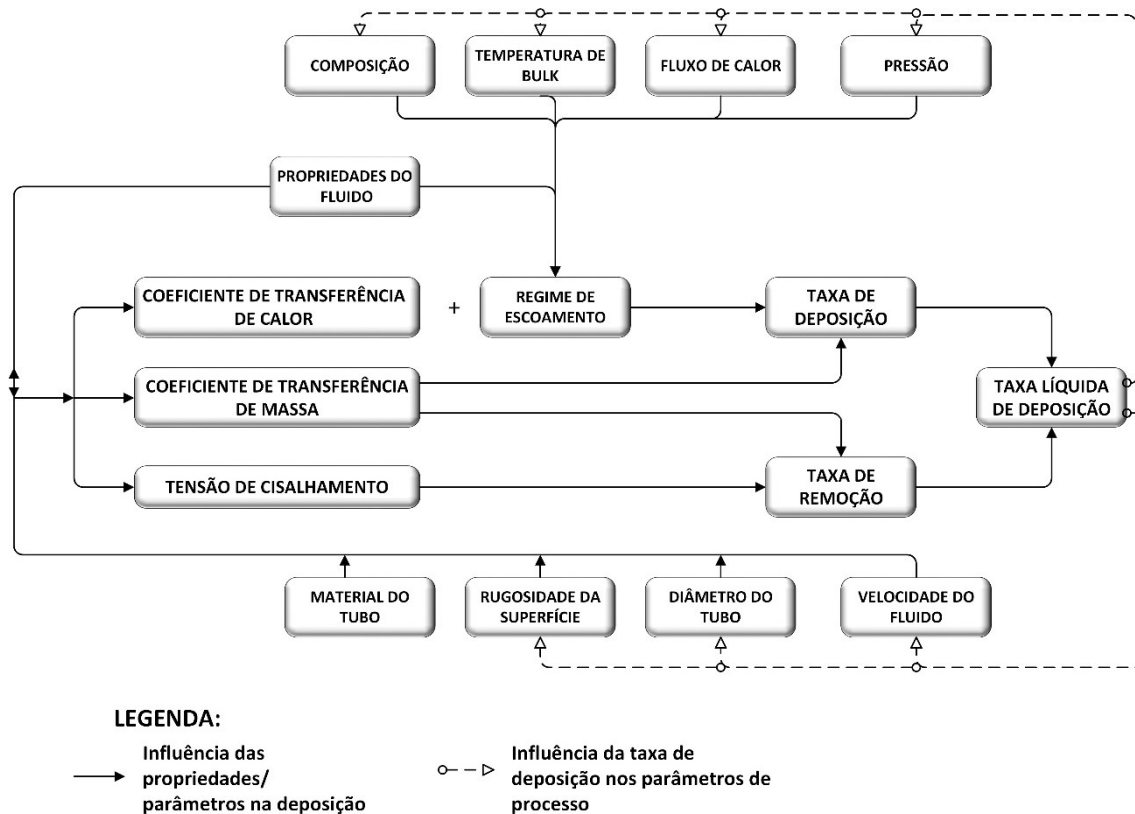
| | | Mecanismo de Deposição | | | | |
|---------------|----------------|------------------------|-------------|----------------|----------|--------------|
| | | Precipitação | Particulado | Reação Química | Corrosão | Biodeposição |
| Sub-processos | Iniciação | | | | | |
| | Transporte | | | | | |
| | Conexão | | | | | |
| | Remoção | | | | | |
| | Envelhecimento | | | | | |

Legenda:

- Pesquisas amplas
- Pesquisas menos avançadas
- Pesquisas incipientes

Para a maior parte dos equipamentos das baterias de pré-aquecimento de óleo cru, o mecanismo de deposição por reação química apresenta maior contribuição quando se considera os trocadores de calor nos quais o petróleo assume temperaturas de entrada acima de 150 °C (SRINIVASAN; WATKINSON, 2005); (WATKINSON; WILSON, 1997). Entretanto, não se pode ignorar os demais mecanismos, pois o fenômeno global é produto da soma das contribuições dos diversos fenômenos, que ocorrem de forma simultânea, influenciando e sendo influenciado pela deposição (CRITTENDEN; ALDERMAN, 1988). A Figura 5 mostra uma representação dessa ambiguidade na causa e efeito da deposição, o que torna mais complexo o pleno entendimento do fenômeno.

Figura 5 - Parâmetros influenciados e que influenciam na geração da deposição. Adaptado de (CRITTENDEN; ALDERMAN, 1988).



A seguir serão discutidos cada um dos principais mecanismos de deposição existentes na literatura e os principais agentes potencializadores e mitigadores desses mecanismos.

2.1 Deposição por Particulado

Considera-se deposição gerada por particulado, toda aquela causada pela adesão de uma partícula sólida contida no fluido, na parede do equipamento de troca térmica (EPSTEIN, 1988). A chegada de uma partícula a superfície pode ocorrer mediante a sedimentação gravitacional ou transporte de partículas causado pelo escoamento do fluido no equipamento. Ambos os mecanismos têm grande relevância na deposição em trocadores de calor, porém, como no petróleo os sedimentos são formados predominantemente por óxidos de ferro (FeO e Fe₂O₃), sulfetos de ferro (FeS e FeS₂) e sílica (SiO₂), componentes que têm peso molecular relativamente baixo frente às moléculas de hidrocarbonetos, o transporte de partículas torna-se mais importante (VALLE, 2012).

Todos os outros mecanismos de deposição envolvem, em algum momento, o transporte e adesão à superfície de troca térmica de uma determinada partícula, ou seja, a deposição de particulado pode ser descrita como uma etapa de todos os outros mecanismos. No mecanismo por reação química, por exemplo, são geradas partículas insolúveis ou muito pesadas no centro da corrente de fluido, que serão transportadas até a superfície. Em processos corrosivos, as partículas oriundas da corrosão de uma determinada estrutura metálica normalmente são geradas em outro ponto da bateria de trocadores e transportadas até o ponto onde se aderem à parede, formando incrustação.

A deposição por particulado, considerando o ambiente de um trocador de calor industrial, é basicamente governada por fenômeno de transporte de massa em regime de escoamento turbulento. Segundo Vatistas (1988), esse transporte é comandado pela difusão Browniana, em caso de pequenas partículas; efeitos inerciais para partículas grandes e difusão Browniana-inercial para partículas de tamanho intermediário.

Jamialahmadi et al. (2009) caracterizam a deposição de particulados de asfalto como um dos maiores problemas na Indústria petrolífera. Apesar de o petróleo bruto ser constituído por várias frações de hidrocarbonetos, os componentes de maiores pesos moleculares do petróleo são os asfaltenos, os quais geralmente se encontram em equilíbrio ou “dissolvidos” por resinas e parafinas contidas em um determinado óleo. A

mistura de petróleos diferentes favorece a quebra desse equilíbrio, facilitando a deposição dos asfaltenos.

2.2 Deposição por Corrosão

A deposição por corrosão ocorre por intermédio de uma reação química ou eletroquímica entre a superfície de transferência de calor e a corrente de fluido, a qual tem como produto a geração de óxido metálico. A incrustação pode ocorrer quando as partículas desses óxidos, produtos da corrosão, se acumulam à superfície proporcionando resistência à transferência de calor (AWAD, 2011). O fluido também pode transportar produtos de corrosão de outras partes do sistema a montante que se depositam na camada termicamente condutora (KLEMES et al., 2016).

Existem métodos tradicionais na indústria para mitigar ou evitar o processo corrosivo, como o uso de materiais de construção resistentes à corrosão, a combinação de materiais entre tubulação e conexões para evitar a formação de pilhas galvânicas e o uso de aditivos inibidores de corrosão (KLEMES et al., 2016). Entretanto, há condições onde o fenômeno se torna presente, transformando-se em um precursor de outros mecanismos de deposição, como a reação química.

2.3 Deposição por Cristalização

Olufade & Simonson (2017) afirmam que o processo de cristalização pode surgir da precipitação de íons a partir de uma solução salina ou de partículas suspensas em um líquido, formando partículas – cristais - que se tornam mais pesadas e se depositam na superfície por ação da gravidade. Vários fatores podem influenciar a geração desses cristais, tais como variação da solubilidade com a variação de temperatura, alterações de pH, rugosidade das superfícies e velocidade de escoamento, sendo que todos esses fatores contribuem para a supersaturação, principal fenômeno gerador de deposição por cristalização.

De acordo com Valle (2012) a deposição por cristalização, em conjunto com o *biofouling* – deposição causada pelo desenvolvimento de microrganismos, como algas, nas paredes do equipamento - é uma das formas mais comuns de incrustação em sistemas de resfriamento de água. Entretanto o fenômeno pode também ser

encontrado em outros sistemas que oferecem condições para o seu desenvolvimento, como nos primeiros trocadores da bateria de pré-aquecimento de petróleo, onde é comum haver resíduos de sais dissolvidos e umidade.

A presença dessas espécies químicas associada às condições de escoamento que transportam essa umidade (ou emulsão) e os sais dissolvidos para as paredes aquecidas do trocador de calor permitem a geração da supersaturação, formando cristais que se tornam depósito. Isso ocorre não apenas pela mudança de fase da água em altas temperaturas. Há ainda a existência da solubilidade salina reversa, na qual um determinado sal tem sua solubilidade diminuída com o aumento da temperatura, o que contribui para a formação de cristais desses sais (ZHAO; CHEN, 2013). A deposição por cristalização é praticamente eliminada das BPAs após a dessalgadora, que tem a função de remover esses compostos. Entretanto, a existência de traços de umidade e salinidade nas correntes de óleo mais avançadas da BPA não são completamente descartadas, podendo esses cristais salinos remanescentes serem precursores de outros mecanismos, como reações químicas.

2.4 Deposição por Reação Química

A incrustação por reação química está, na maior parte dos casos, associada a compostos orgânicos, e tem sido identificada como a principal origem de incrustação em trocadores destinados a pré-aquecimento de petróleo. As elevadas temperaturas encontradas na superfície dos pré-aquecedores favorecem as reações químicas, e partículas oriundas de um processo corrosivo ou de uma cristalização podem participar do mecanismo como catalisadores. Os mecanismos de reação química em trocadores de calor têm sido revisados por um grande número de autores, como Crittenden & Alderman (1988) e Watkinson & Wilson (1997), sendo reconhecido como o tipo de mecanismo mais relevante do fenômeno nesse ambiente específico e fruto de investigação para remediação e predição do mesmo.

São classificados como mecanismos de deposição por reação química todos aqueles em que a partícula depositada nas paredes do equipamento é originada a partir de reações químicas ocorridas na massa de fluido durante a passagem pelo

equipamento (BOTT, 1988). Para hidrocarbonetos em geral, essas partículas são originadas de reações de autoxidação, polimerização, ou decomposição térmica.

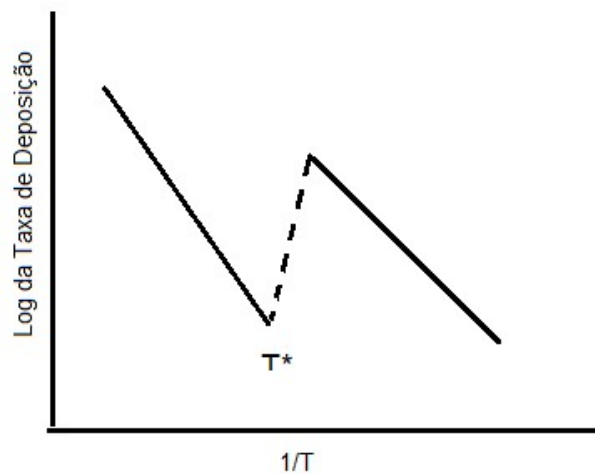
Na maior parte dos casos, o processo de aderência da incrustação por reação química ocorre devido à presença de grandes concentrações de reagentes na carga, constituindo precursores que em seguida migram para a superfície formando os depósitos. A composição do petróleo é talvez a variável mais significativa no processo de incrustação por reação química de petróleos. A incrustação em trocadores de calor por reação química é consequência principalmente da incompatibilidade entre os petróleos processados, constituindo misturas instáveis que afetam a solubilidade de compostos pesados como os asfaltenos (WIEHE; KENNEDY; DICKAKIAN, 2001).

O mecanismo de deposição por reação química considerado mais importante na operação de trocadores de calor de BPAs é o de deposição de asfaltenos. Os mecanismos de autoxidação e polimerização são mais comuns em outras operações presentes numa refinaria, como o craqueamento catalítico, ou mesmo em trocadores de calor de indústrias petroquímicas (WATKINSON; WILSON, 1997). O fato de os diferentes mecanismos aparecerem conjuntamente em diferentes tipos de processo está relacionado à presença dos fatores de processo em níveis que determinam o surgimento de deposição por reação química. Segundo Crittenden (1988) esses fatores são: temperatura, composição, pressão e vazão das correntes, além da existência de corrosão no meio.

A Figura 6 mostra como a taxa de deposição pode variar com a mudança de temperatura. Crittenden (1988) explica que o pico visto no gráfico representa uma mudança de mecanismo de deposição, causada pela variação de temperatura, considerando uma mesma corrente e fixadas as demais condições operacionais, dando um exemplo da complexidade do fenômeno.

Figura 6– Taxa de deposição da mistura (logarítmica) versus variação de temperatura.

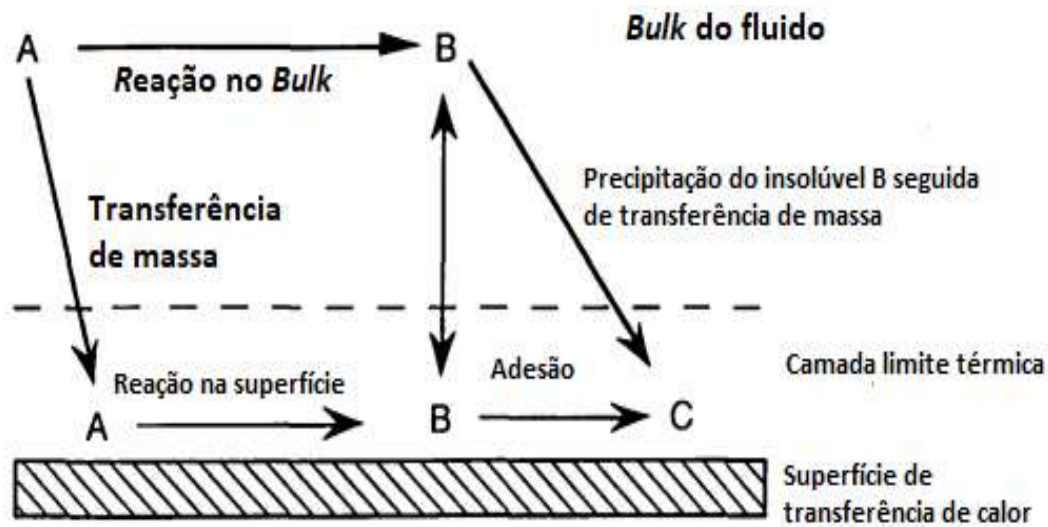
Adaptado de (CRITTENDEN, 1988).



A influência dos fatores pressão e vazão pode variar em casos específicos. Entretanto, é comumente aceito que um aumento de pressão aumenta as taxas de deposição por reação química, enquanto que um aumento de vazão reduz as taxas de deposição, essencialmente em sistemas por onde escoam óleo cru. Esse efeito causado pelo aumento da vazão tem duas causas principais: aumento da transferência de massa causado pelo aumento de velocidades das espécies; e o aumento das taxas de remoção dos depósitos das paredes, devido ao arraste.

Em geral, independente dos níveis operacionais dos fatores de influência já citados e do mecanismo favorecido por esses fatores no meio, pode-se dizer que os processos de deposição causados por reação química seguem o modelo estabelecido por Watkinson & Wilson (1997) onde reagentes ou precursores entram no trocador, e a reação que ocorre no equipamento pode ser a de transformação de precursores em insolúveis depositáveis, ou de reagentes em precursores e, em seguida, compostos insolúveis. Além dos tipos de reação, o modelo contempla também diferentes regiões do trocador onde essas podem ocorrer: no *bulk*, na camada limite térmica ou nas paredes do equipamento. O mecanismo geral proposto pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 – Mecanismo geral de deposição por reação química. Adaptado de (WATKINSON & WILSON, 1997).



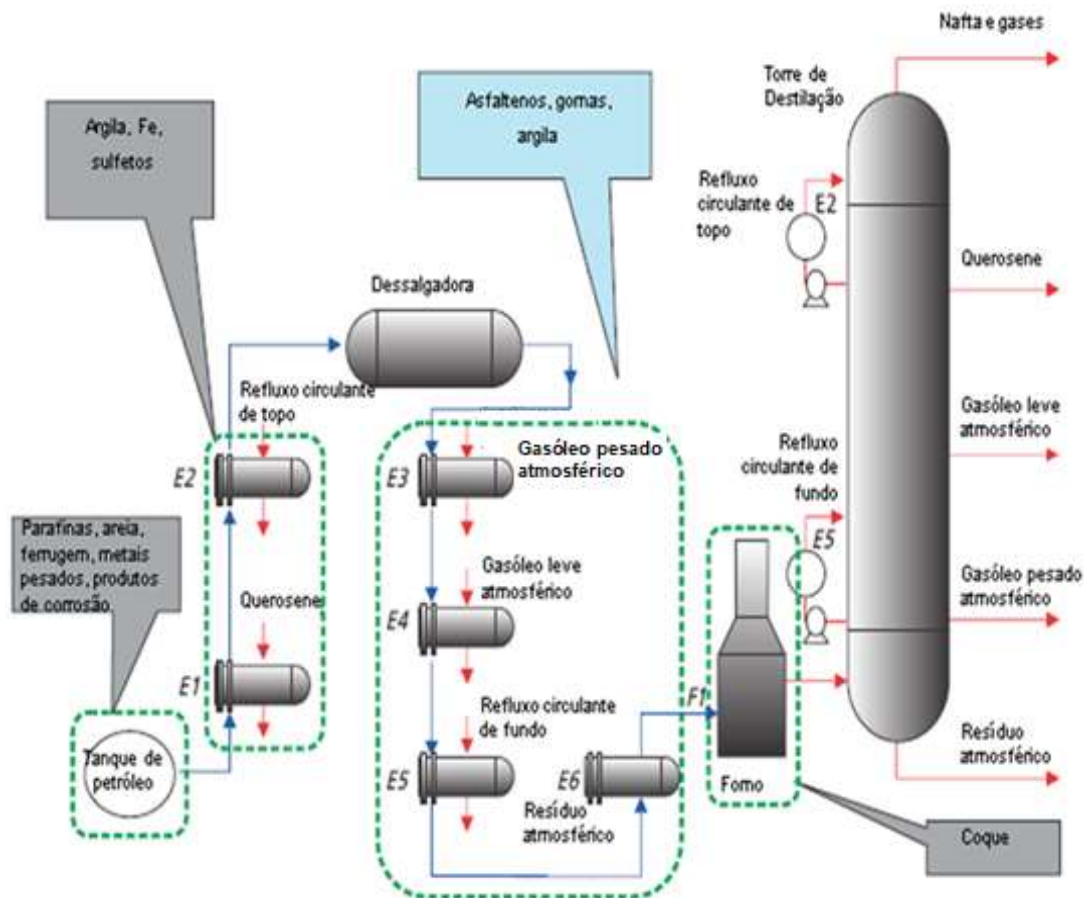
Ainda segundo Watkinson & Wilson (1997), há três fatores que, se conhecidos, permitem a construção de modelos matemáticos voltados para predição do fenômeno de deposição por reação química:

- 1- Identificação dos reagentes e precursores;
- 2- Determinação da cinética de reação que forma os precursores; e
- 3- Zona onde se forma o insolúvel incrustante: *bulk*, camada limite térmica ou paredes.

A Figura 8 mostra os produtos encontrados predominantemente nos depósitos formados nos equipamentos, de acordo com os estágios de uma BPA. O tipo de depósito é uma pista para a determinação do mecanismo dominante – a existência de parafinas e areia e sais, por exemplo, no primeiro trecho, sinaliza uma deposição de partículas de parafina solidificadas ou de grãos de areia, ou ainda de produtos de cristalização; já a presença de asfaltenos e coque nos trechos subsequentes indicam a predominância do mecanismo de reação química.

Apesar de ser uma generalização válida, é importante ressaltar que há sobreposição de mecanismos de deposição durante todo o trajeto do óleo cru nas BPAs.

Figura 8 – Características dos depósitos predominantes de acordo com as condições operacionais dos trocadores de uma BPA. Adaptado de (KUMANA, 2012).



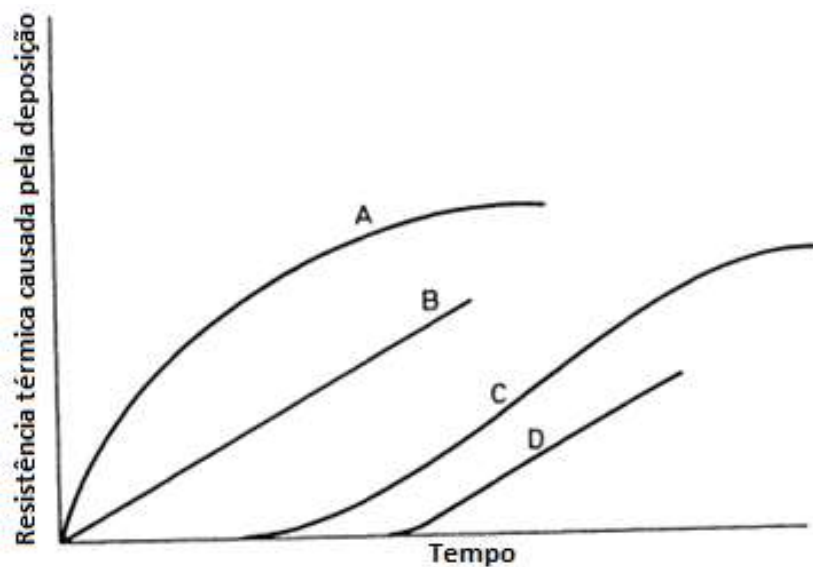
2.5 Evolução dos estudos sobre a deposição

Os estudos relativos ao fenômeno de deposição em processos químicos remontam ao surgimento e expansão das atividades de refino de petróleo e dos processos petroquímicos das indústrias secundárias e terciárias do setor, mais precisamente nas décadas de 60 e 70 do século passado. Entretanto, a partir da crise do petróleo na década de 1970, o interesse pela gestão energética dessas plantas industriais cresceu consideravelmente (BOTT, 1988).

A princípio, as pesquisas nessa área se concentraram em descrever como os depósitos eram formados durante a operação das plantas, e quais seriam as melhores alternativas para mitigar o efeito de resistência térmica gerado por esses depósitos. A Figura 9 mostra os comportamentos possíveis de geração de depósito ao longo do

tempo. Segundo Bott (1988) os comportamentos assintóticos vistos nas curvas A e C são os mais comuns. Nesses casos, após um determinado período de tempo o depósito para de crescer e uma resistência à troca térmica assintótica se forma. A depender do processo e dos mecanismos que geram o depósito, esse período de tempo pode ser de alguns minutos até várias semanas.

Figura 9 – Possíveis comportamentos da geração de depósito ao longo do tempo. Adaptado de (BOTT, 1988).



Esses trabalhos iniciais sobre o fenômeno inspiraram formas de mitigação. As duas principais foram os desenvolvimentos de métodos de dimensionamento otimizados e novos procedimentos operacionais. A primeira linha corresponde a incluir nos cálculos de dimensionamento dos equipamentos a resistência à troca térmica máxima gerada por depósitos, obtida após testes experimentais. Já a segunda consiste em desenvolver formas de mitigação durante a operação dos trocadores, e envolveram o desenvolvimento de aditivos químicos capazes de diminuir a velocidade de formação do depósito, ou ainda promover a limpeza dos depósitos formados. Ambas as linhas de pesquisa geraram avanços consideráveis no que tange à economia de energia na operação desses equipamentos, sem, no entanto, determinar de forma mais precisa a

origem do fenômeno, o que possibilitaria tomar ações mais assertivas e de maior impacto na direção da resolução definitiva do problema.

Os estudos avançaram no sentido de suprir a lacuna citada anteriormente. Para tanto, era necessário desenvolver métodos de bancada que permitissem coletar dados de forma mais precisa e em ambiente controlado, permitindo que as variáveis fossem manipuladas conforme uma ordem estabelecida. Foram desenvolvidos sistemas contemplando células testes em unidades industriais, porém devido às incertezas relacionadas às propriedades dos *blends* da carga processada e da faixa de operação de outras variáveis importantes como vazão e pressão, as análises dos resultados e compreensão do fenômeno tornam-se dependentes de aproximações e premissas que acrescentam imprecisão às suas conclusões.

2.5.1 Evolução dos Estudos Experimentais

De acordo com Wilson, Ishiyama & Polley (2017), o primeiro estudo quantitativo da incrustação de reação química relacionada ao petróleo bruto foi o trabalho sobre o gásóleo de Watkinson & Epstein (1969). O estudo de Scarborough et al. (1979) utilizou um aparato acoplado a uma planta industrial, o qual recebia o óleo previamente aquecido, bombeava esse óleo até um boiler que recebia calor até atingir 343 °C, e em seguida o direcionava a um sistema de tubos paralelos aquecidos longitudinalmente por resistências elétricas. O sistema contava com termopares distribuídos ao longo das seções tubulares paralelas, para medição do acréscimo de temperatura no óleo, e conseqüentemente da resistência térmica gerada pelo depósito. O trabalho de Scarborough (1979), apesar do propósito inicial de estudar o fenômeno de formação de coque em fornos de altas temperaturas, teve considerável relevância nos estudos da deposição em BPAs, pois serviu como base para estudos dos mecanismos de deposição que culminaram no desenvolvimento do clássico modelo de Ebert & Panchal (1995) precursor dos modelos de limiar de deposição, que serão discutidos de forma mais abrangente mais adiante.

Apesar de ter fornecido informações relevantes sobre o fenômeno, o aparato utilizado por Scarborough (1979), ainda carecia do controle das variáveis a nível

laboratorial, além de trazer a incerteza sobre as propriedades do óleo obtido a partir de uma planta industrial, que estão sujeitas a variações. Nesse sentido, diversos aparatos foram desenvolvidos para ambientes controlados onde se pode manipular de forma ordenada essas variáveis. A Tabela 1 traz um resumo desses aparatos, apesar de não contemplar todos, e a Figura 10 mostra uma representação esquemática do aparato experimental desenvolvido pelo *Heat Transfer Research Incorporated* (HTRI). Percebe-se que um ponto em comum entre eles é a capacidade de controle do fluxo de calor, e da medição do impacto da resistência térmica causada pela deposição. Essas informações, em conjunto com o conhecimento das propriedades dos óleos utilizados, permitiram que se avançasse no sentido de estabelecer modelos matemáticos capazes de prever os fenômenos.

Tabela 1 - Principais aparatos experimentais para o estudo de deposição em BPAs. Adaptado de (PENTAL, 2011).

(continua)

| <i>Aparato</i> | <i>Princípio de funcionamento</i> | <i>Referência</i> |
|-------------------------------|--|------------------------------------|
| <i>Coiled Wire Probe</i> | Um tubo de aço inoxidável tem a superfície externa de uma seção coberta por um fio, o qual fornece calor ao ser alimentado com corrente elétrica, por efeito Joule, a uma taxa conhecida. O óleo circula pelo interior do tubo em fluxo laminar. | Fetisoff et al. (1982). |
| <i>Thermal Fouling Tester</i> | Sistema utiliza um trocador de calor miniaturizado, aquecido externamente por resistência elétrica, pelo qual circula óleo. A determinação da taxa de deposição é feita a partir do decréscimo de ΔT do óleo causada pela resistência térmica da deposição gerada. | Wiehe, Kennedy & Dickakian (2001). |

Tabela 1 - Principais aparatos experimentais para o estudo de deposição em BPAs. Adaptado de (PENTAL, 2011).

(continua)

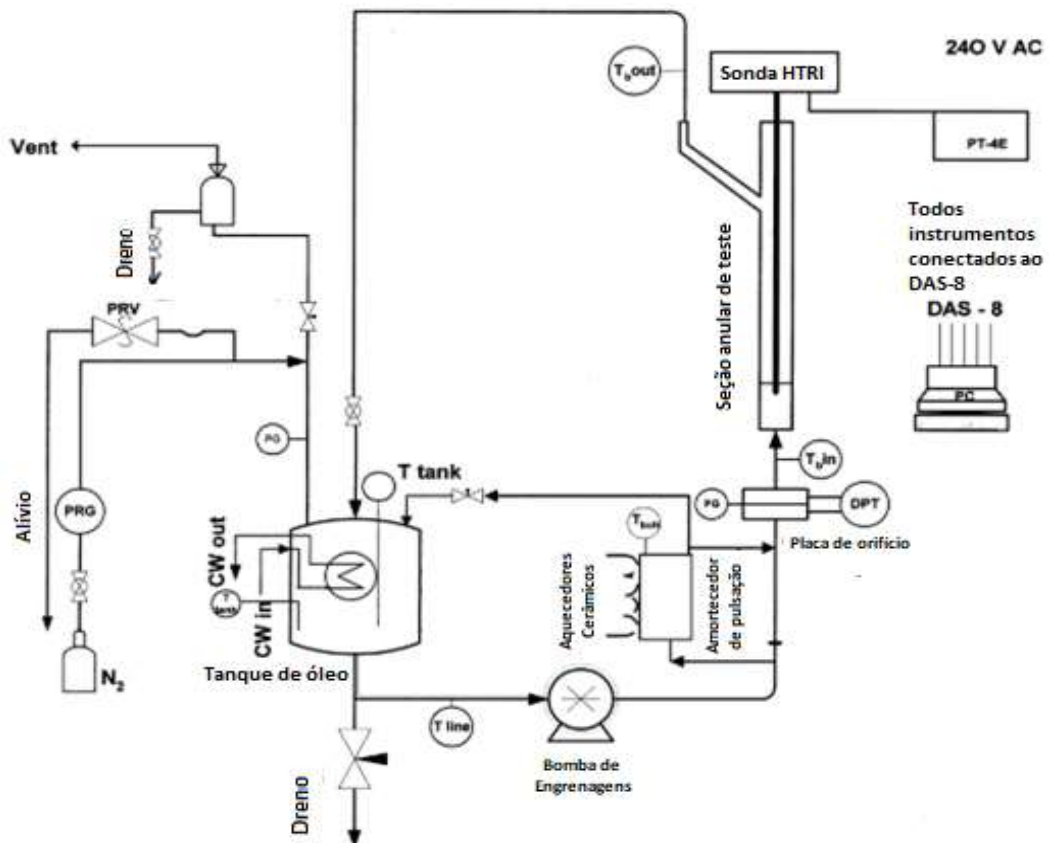
| <i>Aparato</i> | <i>Princípio de funcionamento</i> | <i>Referência</i> |
|------------------------|---|---------------------------|
| <i>Tubular systems</i> | Aparato utiliza dois tubos horizontais paralelos e com as mesmas dimensões, com uma determinada seção tubular aquecida eletricamente (270 mm). Permite controle de aquecimento individual em cada seção. O fluido é bombeado, passa pela seção aquecida e retorna ao tanque de armazenamento. É possível também controlar a pressão do sistema. Os fluxos de calor são de até 282 kW / m ² . A faixa de velocidade de escoamento coberta é de 2 a 4 m / s. | Crittenden et al. (2009). |
| <i>Annular systems</i> | O sistema PFRU (<i>Portable Fouling Research Unit</i>) usado pelo HTRI consiste em uma sonda posicionada concêntrica a um tubo, a qual fornece aquecimento controlado eletricamente a seção anular por onde circula o óleo, bombeado a partir de um tanque de capacidade de 7,5 L. A parte aquecida da seção de teste é de 100 mm. Velocidades na seção de teste podem atingir até 4 m / s. Os fluxos de calor típicos estão na faixa de 400 kW / m ² . | Watkinson (2003). |

Tabela 1 - Principais aparatos experimentais para o estudo de deposição em BPAs. Adaptado de (PENTAL, 2011).

(conclusão)

| <i>Aparato</i> | <i>Princípio de funcionamento</i> | <i>Referência</i> |
|--|--|---------------------|
| <i>Hot Liquid Process Simulator (HLPS)</i> | Sistema de aquecimento elétrico de seção anular e passagem única do óleo. Utiliza uma seção de teste anular com 60 mm de comprimento aquecido. Os fluxos de calor aplicados são tipicamente até 10 kW / m ² . As velocidades de escoamento atingidas neste aparelho (até 5 mL / min) são muito inferiores aos utilizados nos sistemas de PFRU, levando a taxas de incrustação mais elevadas. | Fan et al. (2010). |
| <i>Stirred tank system</i> | Consiste num tanque com agitação fornecida por um rotor cilíndrico, que recebe aquecimento através de uma resistência elétrica do tipo cartucho posicionada numa sonda instalada concentricamente no vaso. O tanque recebe o volume determinado de óleo (geralmente 1 L) e o fornece calor enquanto as temperaturas no <i>bulk</i> são medidas por termopares. Os fluxos de calor variam até 120 kW / m ² . | Young et al. (2011) |

Figura 10 – Aparato experimental HTRI. Adaptado de (SRINIVASAN; WATKINSON, 2005).

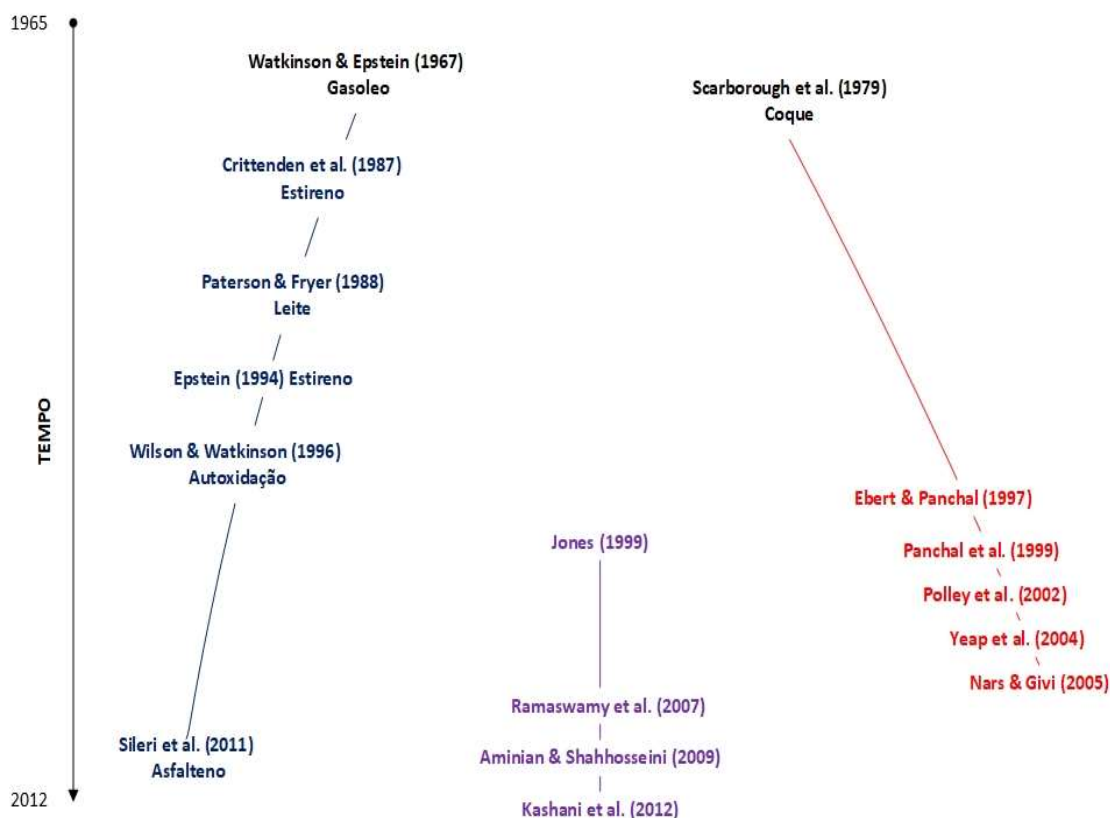


Apesar de fornecerem importante progresso para a construção de modelos matemáticos preditivos, conforme já citado, os dados obtidos através desses aparatos experimentais trazem consigo novos problemas. Assomaning et al. (2000) identificaram questões importantes que devem ser avaliadas ao extrapolar os dados de incrustação de laboratório para a indústria, como os efeitos da composição do fluido, da recirculação de fluidos (comum nos aparatos de laboratório), a diferença de natureza dos mecanismos de incrustação na indústria e no laboratório, a dinâmica de escoamento dos fluidos nos trocadores de calor, que geralmente têm velocidades muito maiores e circulam em regime turbulento, ao contrário dos aparatos experimentais que utilizam baixas velocidades e Reynolds para acelerar a formação de depósito; além das diferenças entre os efeitos de pressão e temperatura em unidades de laboratório e nas plantas industriais.

A despeito dessas considerações, os dados obtidos em laboratório têm sido utilizados com muita frequência para construção dos modelos matemáticos. Muito embora existam trabalhos que buscam determinar correlações matemáticas a partir de dados obtidos em plantas industriais (CRITTENDEN et al., 1992), pode-se dizer que a maior parte dos autores têm iniciado suas análises a partir de trabalhos de determinação de taxas de depósito em aparatos experimentais de laboratório (POLLEY et al., 2002b); (YANG; CRITTENDEN, 2012); (NASR; GIVI, 2006). Entre os trabalhos relevantes de determinação de dados em aparatos laboratoriais, os quais alimentaram diversos trabalhos de construção e verificação de modelos, destacam-se os de Knudsen et al. (1999), que determinaram taxas de depósito em óleos oriundos do Alasca utilizando o aparato de testes com aquecimento anular desenvolvido pela HTRI; e Saleh et al. (2003), que fizeram análise e coleta de dados de forma análoga para petróleos Australianos.

A Figura 11 mostra como a evolução histórica da pesquisa nesse campo têm se dado em desenvolvimento de modelos matemáticos baseados em resultados de testes experimentais, sejam com dados de campo ou em laboratório. Observa-se ao menos três linhas de desenvolvimento de conhecimento: a em vermelho, que mostra a trajetória do desenvolvimento de modelos que buscam determinar as condições limítrofes de deposição (*Threshold Models*) e partiram do estudo de Scarborough (1979); a em azul, que mostra a evolução dos modelos determinísticos e se basearam inicialmente nos dados experimentais obtidos por Watkinson & Epstein (1969); e a linha em roxo, mais recente, que mostra a evolução dos modelos que se baseiam em redes neurais artificiais.

Figura 11 – Linha do tempo de estudos relacionados a deposição por reação química. Adaptado de (WILSON; ISHIYAMA; POLLEY, 2017).



Os estudos experimentais em bancada permitiram também que outros aspectos do fenômeno pudessem ser avaliados. Bennet et al. (2009) realizaram um estudo amplo, no qual foram testados cinco tipos de óleo. Para tanto, fizeram uma caracterização extensa desses óleos em laboratório, e realizaram os testes em campo numa unidade anular, análoga ao PFRU, e também desenvolvida pelo HTRI, a *High-Temperature Fouling Unit* (HTFU). Os autores cruzaram os resultados dos experimentos com outros dados obtidos, como o fator de estabilidade do óleo (proporção entre resinas, asfaltenos e parafinas), salinidade, além de resultados de caracterização, por diversas técnicas (Difratometria de Raios X - DRX, Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR, Termogravimetria - TGA e análise elementar), dos depósitos gerados, para estimar quais mecanismos foram preponderantes para a deposição gerada naquelas condições operacionais. O estudo concluiu, após o cruzamento dessa gama de informações, que para aqueles determinados óleos, naquelas condições de turbulência, temperatura de

superfície e materiais do equipamento, o coqueamento era o mecanismo principal de geração de depósito, entretanto a contribuição da corrosão e do particulado eram relevantes. A utilização de simulações em *Computational Fluid Dynamics* (CFD) e cálculos utilizando a equação de Arrhenius permitiram ainda determinar a energia de ativação para cada um dos óleos. Esse nível de detalhamento da informação só se faz possível em aparatos experimentais, nos quais são planejados e estruturados experimentos com óleos específicos e isolados, condições muito difíceis de se reproduzir em uma planta industrial, por todos os aspectos já citados.

Em outro trabalho relevante da mesma linha, Fan et al. (2010) realizaram experimentos em um sistema HLPS com o objetivo de avaliar a performance desse aparato experimental, bem como estabelecer procedimentos de experimentos para o estudo dos mecanismos de deposição em óleos crus. Para tanto, selecionaram um óleo cru leve, com massa específica de $0,83 \text{ g/cm}^3$ e razão atômica Hidrogênio/Carbono de 1,98. A instabilidade de asfaltenos e alto teor de sólidos suspensos foram aspectos decisivos na escolha, posto que a ideia era favorecer a ocorrência de deposição. A metodologia utilizada foi parecida com a do trabalho de Bennet et al. (2009), com a caracterização extensiva do óleo, realização do experimento de deposição, coleta e caracterização do depósito - análise elementar, termogravimetria e análise morfológica foram realizadas. Nesse caso, os autores foram além e desenvolveram um modelo matemático para as condições de escoamento laminar, com base nos dados obtidos no experimento no HLPS.

Os resultados comprovaram que há uma relação direta entre o aumento de temperatura da superfície aquecida e a taxa de formação de depósito, isso porque se trata de um óleo com asfaltenos instáveis, que em fluxo laminar se deslocam para as paredes por difusão molecular e, à medida que a temperatura da parede aumenta, mais rápida é a reação química que transforma esse asfaleno em um depósito aderido à superfície de troca térmica. Entretanto, os autores fazem a ressalva de que, em condições de escoamento turbulento, a deposição por material particulado ganha maior importância, devendo ter um maior impacto em condições operacionais das plantas industriais.

2.5.2 Evolução dos Modelos Matemáticos

O efeito da deposição nos cálculos de equipamentos de troca térmica envolve a consideração da resistência de depósito (*fouling factor*), a qual é adicionada às resistências térmicas convectiva e condutiva na determinação do coeficiente global de transferência de calor no equipamento atingido pelo depósito. Esse efeito de adição de resistência térmica em trocadores de calor ocorre com a adesão de depósitos, as quais acontecem tanto no lado do casco quanto dos tubos, sendo a influência do depósito no lado do fluido quente mais ou menos relevante de acordo com as temperaturas envolvidas e o tipo de fluido que circula pelo equipamento.

De acordo com Kakaç & Liu (2002), a dificuldade em representar casos específicos de deposição para BPAs é devida à falta de informações mais profundas sobre os múltiplos fenômenos envolvidos. Essa se torna um problema para os engenheiros que dimensionam os equipamentos de troca térmica, posto que impossibilita considerar os efeitos da deposição de forma precisa. A solução mais adotada, ainda segundo o autor, é a determinação de valores fixos de resistência de deposição de acordo com o fluido de trabalho. A referência mais amplamente difundida nessa determinação é a *Tubular Exchanger Manufacturers Association* (TEMA), que estabelece padrões para os principais fluidos utilizados nas indústrias. A Tabela 2 traz alguns exemplos de padrões de R_f estabelecidos nas tabelas divulgadas pela TEMA.

Apesar de fornecerem uma aproximação útil para o dimensionamento, os valores padronizados de R_f não apresentam flexibilidade suficiente para permitir a operação de trocadores sem demandar paralisações periódicas para limpeza. Dessa forma, essa continua sendo uma demanda da indústria, motivo pelo qual os estudos sobre modelos matemáticos vêm evoluindo nos últimos anos.

Tabela 2 – valores padronizados de R_f para alguns produtos de uma refinaria, segundo a *Standards of Tubular Exchanger Manufacturers Association* (TEMA). Adaptado de (KAKAÇ & LIU, 2002).

| <i>PRODUTO</i> | <i>$R_f (m^2.K/W)$</i> |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| GASOLINA | 0,000352 |
| NAFTA E DESTILADOS LEVES | 0,000352 – 0,000528 |
| QUEROSENE | 0,000352 – 0,000528 |
| GASÓLEO PESADO | 0,000528 – 0,000881 |
| RESÍDUO DE FUNDO D. ATMOSFÉRICA | 0,001233 |

Em linhas gerais, é possível afirmar que os fatores que exercem influência sobre a taxa de deposição são a geometria do trocador de calor, condições de acabamento da superfície de troca térmica – sendo esses fatores potencializadores da adesão de partículas, estando portanto associados à deposição por particulado, cristalização ou reação química -, a composição e propriedades do fluido (densidade, viscosidade, capacidade calorífica e condutividade térmica) e as condições operacionais, sendo as mais relevantes a temperatura de superfície (ou a temperatura de filme) e a vazão, expressa também pela velocidade de escoamento, e que estão diretamente relacionados à deposição pelo mecanismo de reação química (VALLE, 2012); (WILSON; ISHIYAMA; POLLEY, 2017).

Com base nessas informações mais genéricas e de conhecimento geral entre a comunidade científica que se debruça sobre esse tema, foram desenvolvidas três abordagens para construção de modelos matemáticos que associam as condições existentes e a taxa de depósito em correntes de petróleo (WILSON; ISHIYAMA; POLLEY, 2017): (i) determinísticos (nesse caso no sentido de modelos teóricos); (ii) semi-empíricos; e (iii) métodos não paramétricos, como redes neurais artificiais, que correspondem respectivamente às linhas azul, vermelha e roxa da Figura 12.

A abordagem determinística ou teórica parte do estabelecimento de premissas para descrever os fenômenos físicos presentes durante a operação de um equipamento de troca térmica. Realiza a análise física desses fenômenos, descreve-os em equações matemáticas, atribui peso a cada uma delas e, assim, permite a criação de modelos que geralmente são testados a partir de dados experimentais. Essa abordagem, por si só, tem se mostrado pouco eficaz para explicar a deposição em ambientes tão complexos quanto os trocadores que aquecem óleo cru (WILSON; ISHIYAMA; POLLEY, 2017). Uma das razões da pouca eficácia pode residir exatamente na complexidade dos fenômenos, o que necessariamente demanda a construção de modelos complexos. É provável que modelos determinísticos mais rigorosos tragam consigo a necessidade de descrever a fenomenologia das reações químicas existentes no ambiente dos trocadores de calor, o que certamente ampliaria sua eficácia, mas diminuiria muito a probabilidade do seu desenvolvimento.

Os modelos semi-empíricos, por outro lado, também consideram os efeitos das condições operacionais, dos fenômenos físicos (temperatura, velocidade, transferências de massa e calor, por exemplo) e das equações que os regem. Entretanto, utilizam dados experimentais para estimação de parâmetros que possam adequar a abordagem determinística ao processo dinâmico experimental, de modo que consigam representar o fenômeno sem, no entanto, descrevê-lo integralmente em sua complexidade – essencialmente o efeito causado pelas reações químicas. Esse tipo de abordagem desempenha atualmente um papel central na evolução dos estudos nesse campo, especialmente a partir do estabelecimento do conceito de limiar de deposição (*threshold fouling*) por Ebert & Panchal (1995), o qual se tornou o ponto de partida para o desenvolvimento de diversos modelos baseados nessas premissas e diversos estudos de avaliação e calibração desses modelos frente a dados experimentais (NAKAO et al., 2017). A grande vantagem dos modelos baseados na premissa do limiar de deposição reside na simplificação da descrição de fenômenos, os quais são representados por correlações mais gerais e têm suas imperfeições corrigidas pela aplicação e calibração dos parâmetros dos modelos.

A abordagem por redes neurais é mais recente, fruto do atual potencial de processamento de dados disponível nas atuais tecnologias de informação. Essa abordagem reúne as técnicas que utilizam algoritmos capazes de determinar um grande volume de relações causais entre um conjunto bastante heterogêneo de entradas e saídas do fenômeno, e têm muito potencial em gerar modelos preditivos que abarquem toda a complexidade do fenômeno de deposição nos próximos anos (WILSON; ISHIYAMA; POLLEY, 2017). Entretanto, essas ainda demandam conjuntos de dados de treinamento do algoritmo, que necessitam ser consideravelmente extensos e diversificados, tornando esses estudos demorados e custosos.

Pelas razões já citadas, os modelos matemáticos mais comuns na literatura constituem modelos semi-empíricos desenvolvidos com base em dados experimentais de laboratório (ou de sistemas piloto acoplados a plantas industriais), e que buscam descrever a taxa de depósito segundo o resultado líquido dos processos simultâneos e competitivos de deposição (formação) e remoção. Esse tipo de estudo abrange abordagens mais híbridas entre o determinismo e os modelos semi-empíricos, como as

contribuições de Kern & Seaton (1959), Crittenden et al. (1987), Epstein (1994); até modelos eminentemente semi-empíricos, como os de Ebert & Panchal (1995), Panchal et al., (1999), Polley et al. (2002b), Saleh et al. (2003), Yeap et al. (2004), Polley et al. (2002a), Yang & Crittenden (2012), Shetty et al. (2016) dentre outros. Revisões da evolução desses estudos relacionados à deposição podem ser encontradas em (BOMBARDELLI, 2005); (DESHANNAVAR et al., 2010) e (OGBONNAYA; AJAYI, 2017).

Devido à relevância desse tipo de modelo no campo científico e os resultados alcançados pelos modelos avaliados, que têm obtido mais sucesso que as outras abordagens citadas, inclusive se aproximando em muitos casos da previsão consistente dos fenômenos de deposição em sistemas complexos como as BPAs de refinarias, esse trabalho se concentra nos modelos semi-empíricos que utilizam a abordagem de limiar de deposição. Ressalva-se desse recorte dois modelos mais recentes baseados nos estudos de Epstein (1994) que, se não são exatamente semi-empíricos e descendentes do modelo de Ebert & Panchal (1995), têm trabalhos recentes com resultados relevantes, motivo pelo qual são analisados nesse trabalho.

Um aspecto comum aos modelos avaliados nessa pesquisa é a compreensão de que as condições que levam à formação de depósitos, como as reações químicas, transporte de particulados e cristalização, competem com as condições que impedem a permanência desse depósito na superfície de troca térmica, ligada à fluidodinâmica do escoamento. Ainda há uma lacuna relevante no que tange à compreensão fenomenológica dos mecanismos. Os modelos em geral preveem a contribuição de reações químicas na deposição, através da incorporação da equação de Arrhenius:

$$\frac{dR_f}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT_s}} \quad (2.1)$$

em que $\frac{dR_f}{dt}$ é a taxa de deposição, E é a energia de ativação, T_s é a temperatura de superfície e A é um fator de proporcionalidade ou pré-exponencial. Variações desta equação são utilizadas em diversos modelos, visando contemplar e quantificar a influência da temperatura na geração de depósito em trocadores de calor. Isso permite que esses modelos sejam capazes de determinar a energia de ativação necessária para

desencadear o mecanismo de reação química e gerar os depósitos como produtos das reações. No entanto, ainda não está claro quais, quantas e a que mecanismos obedecem essas reações. Essa lacuna pode ser identificada em todos os modelos analisados.

Em termos matemáticos, a taxa de crescimento de depósito (resistência de deposição ou fator de deposição, R_f) é dada pela diferença entre a taxa de deposição e remoção. Essa premissa foi estabelecida no primeiro modelo que descreve o comportamento da deposição, desenvolvido por Kern & Seaton (1959) e visto na Equação (2.2):

$$\frac{dR_f}{dt} = \phi_D - \phi_R \quad (2.2)$$

onde ϕ_D e ϕ_R representam as taxas de formação e remoção do depósito, respectivamente.

Kern & Seaton (1959) concluíram que havia um comportamento assintótico da taxa de deposição a partir da análise de dados experimentais. Esse comportamento se estabelecia nas condições de uma taxa de formação de depósito constante e uma taxa de remoção proporcional à quantidade de depósito (NAKAO et al., 2017), representado pela Equação (2.3):

$$R_f = R_f^*(1 - e^{-Bt}) \quad (2.3)$$

em que R_f^* é a resistência térmica de depósito assintótica, e B um parâmetro que representa a constante de tempo inversa para o perfil assintótico da deposição.

Esse modelo, apesar de ter sido confrontado com dados experimentais, é de difícil aplicação para o projeto e a operação de um trocador de calor, já que essa é dependente do conhecimento dos valores de R_f^* e B, o que o torna conseqüentemente dependente da realização de experimentos nas condições do processo (BOTT, 1995).

Outra observação importante no modelo proposto por Kern & Seaton (1959) é que com o aumento da velocidade, a tensão de cisalhamento tende a aumentar ao ponto no

qual a taxa de formação de depósito e de remoção se equivalem, ou seja, $\frac{dR_f}{dt} = 0$, levando ao comportamento assintótico do gráfico de resistência total de deposição *versus* tempo. Isso é possível devido a competição entre a remoção, onde $\frac{dR_f}{dt}$ alcança valores negativos, pois a retirada é maior que a entrada de depósitos e a formação, representada por uma taxa de resistência sempre positiva (NAKAO et al., 2017).

O modelo semi-empírico de limiar de deposição (*threshold fouling*) apresentado por Ebert & Panchal (1995) é considerado um marco no estudo de deposição em BPAs. Traz uma inovação ao campo de estudo, ao buscar a previsão da taxa linear de deposição para condições em que se inicia a deposição (taxa de deposição próxima a zero), dada em função da temperatura do filme e da velocidade do fluido e, a partir disso, determinar condições operacionais de temperatura e velocidade nas quais a deposição não ocorre. O modelo é descrito na Equação (2.4).

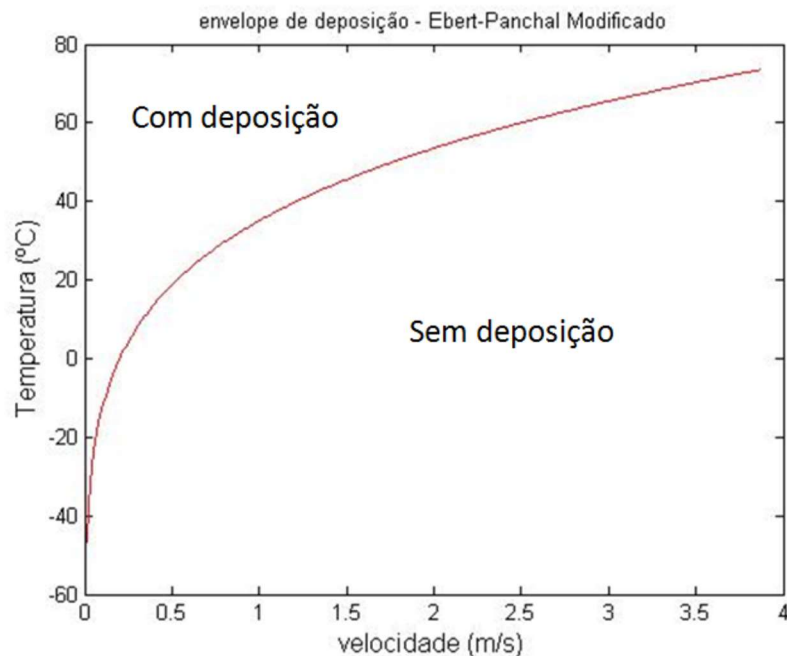
$$\frac{dR_f}{dt} = \alpha Re^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT_f}\right) - \gamma\tau_w \quad (2.4)$$

em que R é a constante universal dos gases, T_f é a temperatura de filme, obtida pela média aritmética entre a temperatura da interface depósito-fluido e a temperatura de parede, Re é o número de Reynolds para o escoamento em contato com o depósito, τ_w é a tensão de cisalhamento na superfície do depósito, e α e β são parâmetros do termo de deposição do modelo e γ é o parâmetro do termo de remoção. Os parâmetros α , β e γ , além de E_a , são estimados para os dados experimentais.

O modelo de Ebert & Panchal (1995) mantém a principal contribuição de Kern & Seaton (1959), ao relacionar o primeiro termo à geração de deposição por meio do mecanismo de reação química, e o segundo termo se referindo ao efeito de supressão da deposição, ligado à tensão de cisalhamento. O valor assintótico é dado pelo equilíbrio de ambos os termos, na condição de deposição nula $\left(\frac{dR_f}{dt} = 0\right)$. Desta forma, Ebert & Panchal (1995) avançaram ao propor a geração de uma curva que represente a relação

entre a velocidade média de escoamento e a temperatura do filme onde a região acima dela representa as combinações entre condições de temperatura e velocidade nas quais existe uma tendência para formar depósitos, enquanto a região abaixo da curva representa o conjunto de combinações onde não há condições para a deposição ocorrer (Figura 12). Este gráfico, chamado de envelope de deposição, é relevante, à medida que permite prever as condições operacionais dos trocadores de calor para evitar a deposição. A proposição de Ebert & Panchal (1995) inspirou uma série de trabalhos subsequentes focados em aprimorar e/ou propor novos modelos do tipo limiar de deposição.

Figura 12 – Perfil do envelope de deposição. Adaptado de (COSTA et al., 2013).



Ebert & Panchal (1995) estabeleceram premissas importantes para o seu modelo matemático, as quais derivam de divergências em relação ao estabelecido por Kern & Seaton (1959). Grande parte das revisões e/ou proposições de novos modelos se baseiam em questionamentos a essas premissas. São elas:

- 1- O modelo se propõe a determinar a temperatura de filme onde a deposição se inicia, e não uma resistência assintótica de deposição;

- 2- As taxas de deposição e remoção são independentes da espessura do filme de depósito existente;
- 3- A formação e remoção de depósito acontecem na camada limite térmica, sendo a geração ocasionada por reação química e a remoção fruto de mecanismos de transporte causados pela tensão de cisalhamento. Por isso, a temperatura utilizada no termo relacionado à equação de Arrhenius é a temperatura de filme (T_f).

Uma versão modificada deste modelo foi estabelecida por Panchal et al. (1999). Nesta revisão, os autores assumiram que a reação química de deposição ocorre na superfície interna da parede do tubo, adotando-se a temperatura de superfície de deposição (T_s) em vez da temperatura de filme, considerando que a formação do depósito não está na camada limite mas na região de completa turbulência; além disso, incorporou o número adimensional de Prandtl (Pr), que relaciona a viscosidade cinemática com a condutividade térmica e o calor específico do fluido, estabelecendo uma relação entre a difusão de quantidade de movimento e a difusão de quantidade de calor. O modelo pode ser visto na Equação (2.5):

$$\frac{dR_f}{dt} = a Re^b Pr^{-0,33} \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right) - c \tau_w \quad (2.5)$$

O modelo proposto por Polley et al. (2002b) parte de uma modificação do modelo de Ebert & Panchal (1995), uma vez que este não havia sido eficaz na reprodução e previsão dos depósitos gerados em estudo experimental desenvolvido por Knudsen et al. (1999). Neste modelo, a formação do depósito segue a consideração de Paterson e Fryer (1988), na qual a incrustação é resultado de uma reação química predominante que encontra energia suficiente para ocorrer. A transformação dos produtos dessa reação em depósito não é apenas resultado da interação do agente incrustante com as superfícies do trocador, mas de fatores ligados à formação de uma subcamada de depósito, com tamanho (espessura), temperatura e velocidade tais que possibilitem a ocorrência da reação subsequente que permite a fixação do depósito. O termo de deposição apresenta o número de Nusselt para escoamentos turbulentos internos

(função dos números de Prandtl e Reynolds, nesse caso expresso como $a \cdot \text{Re}^{-0,8} \cdot \text{Pr}^{-0,33}$), sendo influência da dinâmica do fluido, da reação química e da temperatura da parede, em substituição à temperatura de filme, o que parte da constatação de que a maior quantidade de depósito formado encontra-se na superfície do tubo. O termo de remoção segue a proposta de Crittenden et al. (1987), segundo a qual a remoção se dá diretamente aos fenômenos de transferência de massa, em substituição à tensão de cisalhamento proposta por Ebert & Panchal (1995). Em suma, as premissas que orientam o modelo de Polley et al. (2002b) são:

- (i) A potência de -0,8 no número de Re no termo de deposição contempla a influência da velocidade na espessura do filme de transferência de calor, sendo mais adequado para escoamentos turbulentos do que 0,66, valor estabelecido por Panchal et al. (1999);
- (ii) A reação é assumida como função da temperatura da parede;
- (iii) Substituição da tensão de cisalhamento no termo de supressão pelo número de Re na potência de 0,8, assumindo-se que esse valor de potência representa melhor a relação entre remoção e velocidade de escoamento.

Com base nessas premissas, o modelo resultante é o representado na Equação (2.6):

$$\frac{dR_f}{dt} = a \text{Re}^{-0,8} \text{Pr}^{-0,33} \exp\left(-\frac{E}{RT_w}\right) - c \text{Re}^{0,8} \quad (2.6)$$

onde T_w é a temperatura de parede interna. Polley et al. (2002b) realizaram uma série de testes do seu modelo em confronto com dados experimentais, tanto de laboratório quanto de refinarias. Uma contribuição importante desse trabalho foi a determinação de correlações matemáticas para estimação de propriedades dos óleos crus, essencialmente quando essas informações não estão disponíveis. Isso permitiu que o modelo fosse testado contra dados operacionais de refinarias, ainda que se tenha levado em consideração os erros associados a essas aproximações. A Tabela 3 mostra as correlações definidas pelos autores com esse fim.

Tabela 3 – Correlações em função da temperatura *bulk* para determinação de propriedades físicas dos óleos (POLLEY et al., 2002b).

| PROPRIEDADE | UNIDADE | CORRELAÇÃO (T EM °C) | VALOR A 204 °C |
|------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------|
| MASSA ESPECÍFICA | kg/m ³ | $\rho = 917 - 0,833T$ | 747 |
| VISCOSIDADE CINEMÁTICA | mPa.s | $\mu = 0,0985.exp(406/T)$ | 0,70 |
| CALOR ESPECÍFICO | J/kg.K | $C_p = 1940 + 3T$ | 2550 |
| CONDUTIVIDADE TÉRMICA | W/m.K | $\lambda = 0,145 - 0,0001T$ | 0,125 |

O modelo de Polley et al. (2002b) se adequa melhor aos dados de Knudsen et al. (1999) do que o de Ebert & Panchal (1995), tanto em relação às condições iniciais de geração de deposição quanto à predição das taxas subsequentes, após o início da geração de depósito. Também apresentou desvio médio de 6% em relação aos dados industriais de uma refinaria da Shell utilizados por Panchal et al. (1999).

Saleh et al. (2003) propuseram um modelo com ajuste de dados experimentais de deposição onde a taxa de resistência segue uma lei da potência, na qual são variáveis independentes: pressão, temperatura de superfície (ou de filme) e velocidade de escoamento, conforme Equação (2.7):

$$\frac{dR_f}{dT} = A_0 P^m u^n e^{-E/RT_{film}} \quad (2.7)$$

onde A_0 , m , n são parâmetros do modelo, E é a energia de ativação, u é a velocidade de escoamento e P a pressão do sistema. Apesar de apresentar um modelo com termos que não aparecem diretamente na equação de Ebert & Panchal (1995), além de não apresentar um termo de remoção explícito e não utilizar os números de Reynolds e Prandtl, o modelo de Saleh et al. (2003) tinha a pretensão de descrever o limiar de deposição para o sistema estudado, ou seja, se baseia nos pressupostos dos modelos dessa categoria. Os dados experimentais utilizados para esse fim referem-se a um petróleo australiano leve cru com baixos teores de asfaltenos e enxofre. Os autores verificaram que a taxa de depósito aumentou cerca de 60% com o aumento da temperatura *bulk* de 80 °C a 120 °C. No entanto, este efeito não pode ser dissociado do efeito da vazão, já que, conforme aumenta a temperatura *bulk*, o número de Reynolds

acompanha levemente esta tendência, para uma dada velocidade. Os dados se mostraram condizentes com a previsão de um modelo de limiar baseado na temperatura de filme, cuja variação foi de 131 a 182 °C. Posteriormente, Saleh et al. (2003) estudaram o efeito da mistura de óleos crus em determinadas condições operacionais, com o objetivo de controlar a ocorrência da deposição.

Os modelos derivados do estudo de Epstein (1994) merecem destaque devido tanto à relevância dos resultados obtidos quanto por serem modelos que caminham, alternativamente, para uma maior complexidade, buscando se equilibrar entre a necessidade de dar mais profundidade ao entendimento fenomenológico dos processos existentes nos trocadores de calor e a falta de informações mais precisas e confiáveis sobre esses fenômenos. Nessa categoria, se destaca o trabalho de Yeap et al. (2004) que, a partir das considerações de que faltam informações mais confiáveis para fundamentar o desenvolvimento de modelos mais complexos, e da avaliação do modelo desenvolvido por Epstein (1994) para deposição por reação química - que considera fatores como a concentração de reagentes, coeficiente de película de transferência de massa e tempo de residência - propuseram um modelo mais rigoroso, o qual possui mais dependências da temperatura e da velocidade de escoamento do que os modelos derivados de Ebert & Panchal (1995). O modelo de Yeap et al. (2004) tem característica inovadora pois, ao tempo em que se inspira em um modelo mais complexo, propõe uma modificação no termo de deposição de Epstein, incluindo o termo $c.u^{0,8}$, de modo que o modelo pudesse prever não somente as condições do limiar de deposição em função da velocidade, como também o valor da máxima velocidade associada à taxa de deposição, conforme Equação (2.8):

$$\frac{dRf}{dt} = \frac{A_{III} f u T_s^{2/3} \rho^{2/3} \mu^{-4/3}}{1 + B_{III} u^3 f^2 \rho^{-1/3} \mu^{-1/3} T_s^{2/3} \exp\left(\frac{E_{III}}{RT_s}\right)} - C_{III} u^{0,8} \quad (2.8)$$

onde A_{III} , B_{III} , C_{III} e E_{III} são parâmetros dimensionais do modelo.

Os autores compararam o desempenho de três modelos – o seu próprio, Panchal et al. (1999) e Polley et al. (2002b) - para um conjunto de dez dados coletados a partir de medições experimentais de plantas. Mostrou-se que o modelo de Epstein modificado

é mais robusto, especialmente para as condições experimentais onde os autores consideram os efeitos de transferência de massa relevantes; para sistemas onde há predominância da reação química, o modelo de Polley et al. (2002b) é satisfatoriamente confiável. Os autores também avaliaram os efeitos hidráulicos e de reprojeto, e constataram que os três modelos apresentaram incertezas significativas.

Na mesma linha de modelos de deposição inspirados no trabalho de Epstein (1994), Yang & Crittenden (2012) propuseram a substituição da velocidade no termo de supressão de Yeap et al. (2004) pela tensão de cisalhamento, por considerar que o fato de ter ignorado a influência dessa grandeza em seu modelo era o motivo para os resultados pouco ajustados do modelo de Yeap et al. (2004) quando o mesmo foi aplicado em um sistema com geometrias internas complexas em tubos de trocadores de calor.

Nasr & Givi (2006) desenvolveram um modelo para previsão da taxa de depósito em trocadores de calor de baterias de pré-aquecimento de petróleo, utilizando os mesmos dados do petróleo Australiano leve obtidos de Saleh et al. (2003). Nesse modelo, os autores propõem remover a dependência do número de Prandtl para o termo de deposição, indicando que esse pode ser ajustado com o uso do parâmetro dimensional do modelo; e também definem que a remoção é dependente da transferência de massa, portanto dependente do número de Reynolds. O parâmetro da potência do Re no termo da deposição deve ser ajustado por dados experimentais para cada tipo de petróleo. O modelo de Nasr & Givi (2006) pode ser visto na Equação (2.9).

$$\frac{dR_f}{dt} = \alpha Re^\beta e^{\left(\frac{-E}{RT_f}\right)} - \gamma Re^{0,4} \quad (2.9)$$

Ao contrário de Polley et al. (2002b), os autores mantiveram a temperatura de filme no termo exponencial da reação química. Os autores obtiveram resultados considerados satisfatórios, com erros relativos às taxas de deposição experimentais inferiores aos obtidos na aplicação do modelo de Polley et al. (2002b).

Polley (2010) revisou modelos de deposição dinâmica baseados na equação de Ebert & Panchal (1995) e propôs uma forma generalizada onde o pré-fator no termo de deposição envolve o coeficiente de película de transferência de calor, ou seja, a/h_{film} .

Uma das razões para levar em conta esta abordagem foi estender os resultados a outras geometrias de trocadores. A proposta envolve um aspecto diferente, pois o efeito do cisalhamento do fluido não está presente no termo de supressão, mas é representado por uma função de probabilidade, conforme a Equação (2.10):

$$S_p = 1 - \left(\frac{\tau_w - 2}{98} \right)^n \quad (2.10)$$

em que n é um coeficiente arbitrariamente definido como 0,5, e τ_w é a tensão de cisalhamento. O termo incorpora a equação da taxa de resistência de deposição vista na Equação (2.11):

$$\frac{dR_f}{dt} = \frac{a}{h_{film}} \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right) S_p \quad (2.11)$$

em que h_{film} é o coeficiente de película, e a é o parâmetro pré-exponencial para a cinética de Arrhenius.

Em estudo posterior, Polley et al. (2011) reformularam o modelo de Polley (2010), destituindo a função de probabilidade no termo da deposição, retornando com o termo de supressão de Ebert & Panchal (1995), dependente da tensão de cisalhamento.

Shetty et al. (2016) propuseram um modelo baseado também no que foi definido por Ebert & Panchal (1995). No entanto, trouxeram uma inovação ao adotar a chamada temperatura de filme efetiva (T_{eff}) na equação de Arrhenius. A justificativa para essa mudança se baseia na constatação de que os modelos disponíveis não captam – independente do uso da temperatura de filme ou de parede – o efeito da temperatura do *bulk* na taxa de deposição. Segundo os autores, esse efeito é considerável e é responsável por parte relevante dos desvios obtidos pelos modelos predecessores ao seu. Utilizando a temperatura efetiva é possível corrigir esse desvio, ao adotar pesos para as temperaturas que são de fato parâmetros do modelo, e têm valores diferentes à medida em que o sistema de troca térmica muda. A equação para cálculo da temperatura efetiva pode ser vista na Equação (2.12):

$$T_{eff} = \alpha_1 T_s + \alpha_2 T_b \quad (2.12)$$

onde T_s e T_b são as temperaturas de superfície e *bulk*, respectivamente, e α_1 e α_2 são os parâmetros do modelo e menores que 1. Os autores utilizaram, neste estudo, três tipos diferentes de óleos crus com variação das condições operacionais referentes às temperaturas de superfície e de *bulk*, além das velocidades. Os resultados das taxas previstas pelo modelo foram comparados com os modelos de Nasr & Givi (2006) e Panchal et al. (1999), obtendo erros relativos médios menores na previsão das taxas de deposição para os dados experimentais avaliados.

Wilson, Ishiyama & Polley (2017) discutem as razões pelas quais existem poucos modelos de limiar de deposição na literatura a partir de 2005. Uma delas se apoia no fato de que os conjuntos de dados são relativamente modestos e raramente completos, pois há necessidade de estudos de laboratório cuidadosamente controlados, a fim de minimizar as incertezas, importante para diferenciar os modelos a partir da análise de regressão usada para ajustar os parâmetros dos modelos de limiar. Tais testes requerem recursos intensivos, como tempo, investimento e capacitação técnica.

Outra razão que limita o desenvolvimento de novos modelos é que, por conter muitos componentes, o óleo cru traz uma complexidade ao mecanismo químico envolvido na formação dos depósitos, o que se torna ainda mais relevante quando se considera o pouco conhecimento sobre os precursores da deposição (WILSON; ISHIYAMA; POLLEY, 2017). Em função da complexidade dos processos químicos envolvidos, torna-se necessário desenvolver modelos mais rigorosos, capazes de relacionar o comportamento térmico com a composição química do óleo e os mecanismos de deposição presentes. Isso passa pelo conhecimento aprofundado da fenomenologia das reações químicas geradoras de deposição, o que atualmente ainda está distante.

O passo seguinte é desenvolver metodologias de aplicação desses modelos na predição de deposição em plantas industriais. Segundo Smith et al. (2017), existem quatro pontos chave que devem ser levados em consideração no momento de realizar

a transição do modelo matemático aplicável para dados de laboratório para processos industriais. São eles:

- i) Modo de operação: enquanto os equipamentos de laboratório operam de forma descontínua, em batelada, utilizando um óleo em circuito fechado, as indústrias geralmente operam em regime contínuo, sem recirculação. Essa diferença afeta particularmente a concentração dos precursores da deposição na corrente aquecida, bem como a condição da superfície de troca térmica no momento da passagem do óleo, posto que nos trocadores de calor industriais a condição da superfície é função da taxa de deposição das horas posteriores de operação, enquanto nos equipamentos de laboratório a superfície geralmente é limpa a cada batelada;
- ii) Propósito do equipamento: os trocadores de calor da refinaria servem ao propósito de maximizar a produção, de forma que é inviável impor condições de operação que favoreçam o estudo científico. Da mesma forma, é tarefa difícil simular em equipamentos de laboratório a variação de condições de operação que acontecem nas BPAs;
- iii) Fluxo de calor: nos equipamentos de laboratório o fluxo de calor é fornecido eletricamente e de forma constante e, quando ocorre a deposição, a temperatura de parede acaba aumentando devido à resistência a transferência de calor entre parede e o fluido. Nos trocadores, se ocorre a deposição, geralmente a temperatura de parede diminui, o que demanda um aumento de fluxo do fluido quente e, portanto, o fornecimento de mais calor ao sistema. Os equipamentos de bancada geralmente não conseguem reproduzir esse processo;
- iv) Medição de depósito: enquanto os aparatos experimentais dispõem de diversas informações, dentre elas temperaturas de parede, *bulk*, fluxo de calor, dentre outras, permitindo calcular a taxa de deposição de forma mais assertiva, o cálculo dessa variável em processos industriais depende das informações disponíveis na malha de controle e supervisão da planta. Essas

geralmente se resumem a temperaturas e vazões de entrada e saída dos fluidos no equipamento.

Dessa forma, é necessário analisar os dados coletados para adaptar os modelos matemáticos às informações disponíveis e interpretar os fenômenos físicos existentes no trocador antes da aplicação dos modelos. Essa avaliação, inclusive, pode gerar modificações nesses modelos a fim de melhorar a sua eficácia na predição de deposição em plantas industriais.

Um dos caminhos seguidos mais recentemente é a proposição de modelos combinados para determinação do comportamento da deposição em sistemas industriais de troca térmica. O trabalho desenvolvido por Ishiyama et al. (2017) teve como objetivo descrever um método prático de abordagem do gerenciamento da deposição em uma unidade industrial. Para tanto, utilizaram de ferramentas de simulação para determinação das taxas de deposição em uma unidade de craqueamento térmico. Os resultados de simulação, associados a análises químicas das correntes e medição da formação de depósito em campo, levaram a conclusão de que havia dois mecanismos governando a deposição: deposição por particulados e por reação química.

Desse modo, os autores tiveram de propor modelos matemáticos para os dois mecanismos e determinar em quais condições de processo cada um deles seria aplicável. Os modelos de deposição por reação química e por particulado, propostos por Ishiyama et al. (2017) para aplicação combinada podem ser vistos nas equações (2.13) e (2.14), respectivamente:

$$\frac{dR_f}{dt} = \frac{c_1}{h} \exp\left(\frac{-E_1}{RT_s}\right) - c_2 \tau_s \quad (2.13)$$

$$\frac{dR_f}{dt} = c_8 \frac{\rho^{0,66} C_f^{0,5}}{\mu^{0,66}} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_s}\right) - c_9 \tau_s \quad (2.14)$$

onde c_1 , c_2 , c_8 e c_9 são constantes dos modelos; E_1 e E_2 são as energias de ativação respectivas de cada modelo (e mecanismo); h é o coeficiente de filme, T_s é a

temperatura de superfície de troca térmica; C_f é o fator de fricção; ρ é a massa específica do fluido; μ é a viscosidade do fluido; R é a constante geral dos gases e; τ_s é a tensão de cisalhamento. Apesar do modelo utilizado para deposição por particulado conter o termo de Arrhenius, o mesmo tem ali outra função, qual seja, representar a fixação do depósito nas paredes sendo governada pela temperatura de superfície (T_s).

Ishiyama et al. (2017) aplicaram os modelos combinados a nove trocadores da bateria, utilizando combinações apropriadas de acordo com o tipo de fluido e o regime de escoamento, considerando as contribuições do casco e dos tubos. Obtiveram resultados relevantes na predição da deposição no contexto abordado.

Os resultados relevantes obtidos por Ishiyama et al. (2017) apontam para a possibilidade de resolução dos problemas de predição da deposição em BPAs utilizando o mesmo tipo de metodologia. Essa passa por identificar a composição das correntes do processo; determinar a que mecanismo de deposição cada corrente é suscetível; estabelecer um modelo matemático para cada um dos mecanismos identificados nas correntes; estabelecer combinações entre esses modelos para descrever o comportamento da deposição em cada um dos trocadores da bateria. No entanto, ainda não estão disponíveis trabalhos que demonstrem esse tipo de aplicação para BPAs de óleo cru.

3 METODOLOGIA

Como abordado no Capítulo 1, o objetivo principal desse trabalho é fornecer uma análise comparativa do desempenho dos modelos matemáticos construídos para determinação da taxa de deposição e predição do seu comportamento em BPAs. Essa análise teve como premissa a avaliação dos modelos selecionados nas mesmas condições, utilizando as mesmas bases de dados e aplicando a todos de forma equânime qualquer ajuste ou adaptação das variáveis que se fizesse necessária. Desta forma, a metodologia utilizada nesse trabalho seguiu quatro etapas, descritas a seguir.

A primeira etapa consistiu em identificar e selecionar os modelos matemáticos a serem testados, e as fontes de dados experimentais que seriam utilizadas para realização dessa avaliação. Como foi discutido no Capítulo 2, a literatura apresenta uma considerável diversidade em relação aos modelos preditivos de deposição em equipamentos de troca térmica. As bases teóricas que os suportam também são diversas e, a depender do tipo de operação a qual o modelo se destina, podem ser bastante específicas.

Desse modo, a fim de delimitar de forma inequívoca o recorte desse trabalho, definiu-se que os modelos a serem avaliados seriam aqueles construídos exclusivamente para predição do fenômeno de deposição em trocadores de calor de BPAs de refinaria de petróleo.

Um outro recorte necessário é no tipo de modelo abordado, dentro do contexto já inserido. Os modelos matemáticos voltados para esse fenômeno são classificados por Wilson, Ishiyama & Polley (2017) como “determinísticos” ou teóricos, semi-empíricos e os de abordagem por Redes Neurais Artificiais, conforme descrito no Capítulo 2. É importante salientar que os modelos semi-empíricos são aqueles que, em sua metodologia de desenvolvimento, foram além das descrições teóricas dos fenômenos envolvidos na deposição, realizando o confronto do modelo baseando em determinadas premissas teóricas com dados experimentais e, a partir desses resultados, propuseram ajustes de determinados parâmetros desses modelos para que se adequassem melhor aos resultados experimentais. São modelos, portanto, elaborados a partir de dados experimentais, motivo pelo qual esses serão o objeto desse trabalho.

Partindo dessas premissas, foram selecionados nove modelos matemáticos que atendem aos critérios descritos. Foram eles os modelos de Ebert & Panchal (1995), Panchal et al. (1999), Polley et al. (2002a), Polley et al. (2002b), Saleh et al. (2003), Yeap et al. (2004), Nasr & Givi (2006), Yang & Crittenden (2012) e Shetty et al. (2016).

Buscou-se trabalhar com as versões mais recentes dos principais modelos disponíveis na literatura. A seleção dos modelos utilizou como critério a disponibilidade dos trabalhos originais e os dados utilizados nesses trabalhos para a validação dos modelos, de modo que fosse possível a reprodução dos cálculos realizados pelos autores. Dentre esses modelos, para os quais foi possível reproduzir os resultados a partir dos dados experimentais disponibilizados pelo autor, foram selecionados.

A segunda etapa consistiu em determinar os trabalhos experimentais que serviriam de banco de dados para a análise comparativa. Nesse ponto, foram utilizados como critérios a disponibilidade dos dados em literatura, a obtenção desses em aparatos experimentais onde as variáveis podem ser medidas e controladas com maior confiabilidade (em comparação com os dados industriais), bem como a disponibilidade de outras informações relevantes, como propriedades físico-químicas dos óleos, dimensional dos equipamentos, tempo de experimentos, dentre outras informações que, se disponíveis, facilitam a aplicação dos modelos. Com base nessas premissas, foram selecionados quatro conjuntos de dados, que serviram de base para avaliação de todos os nove modelos matemáticos.

A avaliação dos modelos com bases nesses dados experimentais de laboratório foi realizada em duas etapas. Primeiro, aplicou-se cada modelo com as condições de entrada de cada dado operacional, sem, no entanto, fazer qualquer otimização dos valores dos parâmetros contidos nos artigos originais. Em seguida, foi realizada uma nova rodada, dessa vez com a otimização dos parâmetros de cada modelo para cada conjunto de dados experimentais.

Essa análise em duas etapas permitiu avaliar a sensibilidade dos modelos, em suas versões originais, aos conjuntos de dados com características distintas, o que possibilitou obter algumas conclusões a respeito da dependência da análise empírica dos modelos. Na segunda etapa, o objetivo foi, de fato, testar o desempenho dos

modelos após a estimação dos parâmetros, verificando sua versatilidade quando se busca a convergência com os dados empíricos.

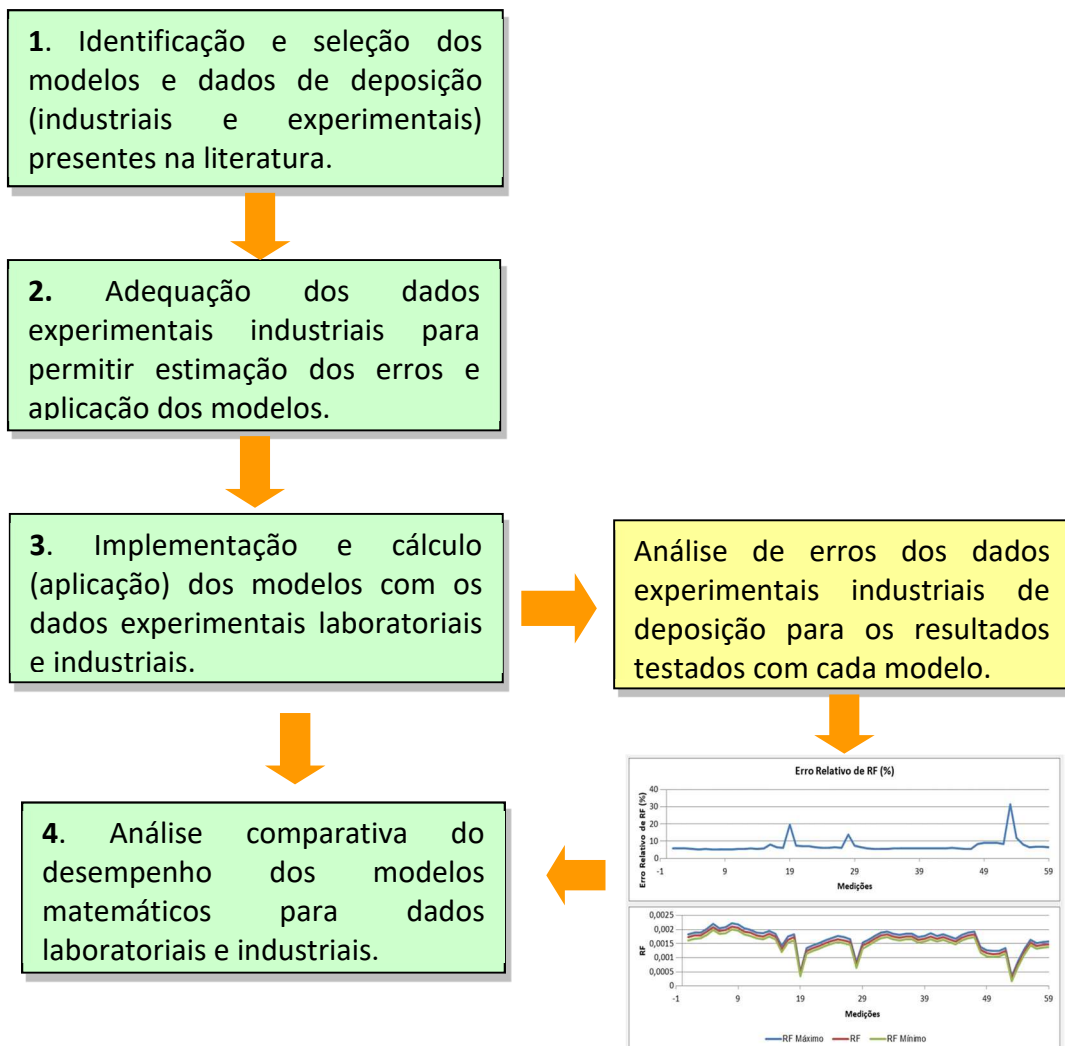
Após a avaliação do desempenho dos modelos em relação a dados experimentais de laboratório, três deles foram selecionados para análise de desempenho frente a dados industriais. O critério utilizado para essa seleção foi o desempenho médio de cada modelo, obtido através da média do percentual de desvio do valor de taxa de deposição calculado pelo modelo em relação ao medido experimentalmente. Os modelos que obtiveram desempenho médio inferior a 50% de desvio, foram selecionados para a etapa posterior.

A aplicação dos modelos aos dados industriais demandou diversos ajustes das variáveis disponíveis. O primeiro diz respeito a consideração dos desvios causados pelas incertezas de medição dos dados industriais. Para mitigar esse efeito, utilizou-se o procedimento desenvolvido por Crittenden (1992) e detalhado na seção 3.1 desse Capítulo. O trabalho de Crittenden (1992) foi selecionado devido a sua singularidade, posto que se trata de uma aplicação direta de premissas do cálculo de incertezas às condições de operação de trocadores de calor industriais.

O segundo ponto de ajuste demandado pelos dados industriais se relaciona com as propriedades físico-químicas dos *blends* utilizados pelas refinarias. A solução definida, nesse caso, deve ser aplicável a todos os modelos, e depender exclusivamente de informações disponíveis nos dados coletados. Dessa forma, utilizou-se o conjunto de correlações propostas por Polley et al. (2002b), e descritas no Capítulo 2, como forma de obter, ainda que através de uma aproximação, as principais propriedades físico-químicas com base apenas nos dados de temperatura.

Por fim, se fez necessário realizar alguns ajustes na forma como os dados industriais foram apresentados, de modo a torná-los compatíveis para aplicação aos diversos modelos matemáticos. A descrição detalhada desses ajustes será feita no Capítulo 5. A Figura 13 mostra um esquema da metodologia descrita e que foi empregada nesse trabalho.

Figura 13 – Esquema da metodologia aplicada no desenvolvimento da pesquisa.



3.1 Estimativa De Erros De Dados Industriais

De forma análoga ao consenso acerca da influência da temperatura no fenômeno da deposição, é comumente aceita a relação inversa entre vazão – ou velocidade de escoamento - e taxa de deposição para BPAs. Esta relação pode ser explicada por pelo menos dois mecanismos. Primeiro, o aumento da vazão conduz ao aumento do coeficiente de troca térmica, diminuindo as temperaturas da parede e do filme, desfavorecendo o alcance da energia de ativação das reações químicas. Uma outra razão para a diminuição da deposição é que o aumento de velocidade aumenta também a

tensão de cisalhamento do material, o que gera um aumento da remoção da deposição por arraste.

Todos os modelos matemáticos já discutidos contemplam um termo relativo à taxa de remoção do depósito formado. Estes termos, via de regra, têm alguma relação com a vazão. Enquanto Polley et al. (2002b) e Nasr & Givi (2006) correlacionam esta taxa ao número de Reynolds, os modelos de Ebert & Panchal (1995) utilizam a taxa de cisalhamento como grandeza diretamente proporcional a esta remoção. Independente do caminho que os autores definam para este termo, é consenso que o mesmo tem relação direta com a vazão do fluido.

Dessa forma, é possível afirmar que o desenvolvimento e validação desses modelos depende diretamente de uma medição precisa das variáveis temperatura e vazão. Os erros associados podem variar de acordo com a precisão dos instrumentos utilizados. Além disso, um problema recorrente dos dados experimentais obtidos de plantas industriais diz respeito à ausência de algumas informações importantes para a validação dos modelos, como a composição do *blend*, que impacta diretamente na determinação de propriedades físicas, como massa específica do fluido, calor específico e viscosidade, necessárias para o cálculo de parâmetros dos modelos; velocidade de escoamento, área de troca térmica, além das temperaturas intermediárias entre os *bulks* das duas correntes que atravessam os trocadores de calor. Esses problemas podem ser contornados por dois caminhos. O primeiro é fazer uso de aproximações disponíveis na literatura, como a que Polley et al. (2002b) lança mão ao utilizar um sistema de equações para o cálculo das propriedades do *blend* a partir apenas da temperatura, ou a aproximação decorrente da suposição de variação linear da temperatura realizada por Ebert & Panchal (1995) para estimar a temperatura de filme, ambas já mostradas nesse trabalho. Essa alternativa contorna o problema da falta de informações. No entanto, não elimina a incerteza das medições das variáveis e acrescenta, a essas, a incerteza associada a tais aproximações.

O outro caminho é realizar medições em ambiente controlado, a partir de um aparato experimental desenvolvido exclusivamente para esse fim. Como já discutido, diversos trabalhos com esse viés foram desenvolvidos nos últimos anos (FAN et al., 2010); (SRINIVASAN; WATKINSON, 2005); (CRITTENDEN et al., 2009), e duas grandes

iniciativas que contemplam esta tarefa: o HTRI e o projeto *Crude Oil Fouling* (CROF) desenvolvido pela *Engineering Sciences Data Unit* (ESDU), através da construção de aparatos experimentais projetados para este fim específico, permitiram que uma gama de trabalhos fossem desenvolvidos em ambientes onde os erros associados são eliminados ou reduzidos a valores mínimos, além de permitir a aceleração do processo de deposição, diminuindo o tempo necessário para a conclusão de estudos experimentais robustos (VALLE, 2012).

Esses aparatos lançam mão de conceitos diversos, como o cilindro aquecido, tubos concêntricos com seção anular aquecida, dentre outras e, apesar de eficientes para os fins a que se propõem, são bastante diferentes do arranjo convencional da troca térmica existente na indústria, o que traz como principal consequência a dificuldade de aplicação direta dos modelos desenvolvidos a partir de dados experimentais de bancada para dados de plantas industriais.

Uma das dificuldades em se promover essa aproximação está exatamente na medição da influência de fatores que, num ambiente laboratorial, podem ser controlados, como as variações de composição do *blend*, fluxo e temperatura, inerentes à operação de uma planta industrial (ASOMANING; PANCHAL; LIAO, 2000). Em muitos casos, as condições operacionais onde os modelos têm desempenho preditivo são muito restritas e num intervalo de medição de dados industriais consideravelmente pequeno.

Desta forma, desenvolver métodos que possibilitem a diminuição das incertezas associadas aos dados de deposição obtidos em plantas industriais é de suma importância para validação dos modelos matemáticos. Evidentemente, uma refinaria não pode operar em condições idênticas às obtidas em aparatos experimentais, de forma que as variações inerentes ao processo produtivo não podem ser eliminadas. Um caminho possível para a diminuição das incertezas é mensurar e contabilizar os erros de medição das variáveis em ambiente industrial, segregando as variações inerentes do processo das que são causadas pela incerteza das medições.

Essa seção apresenta um procedimento para estimação desses erros associados, a qual será utilizada para avaliação do desempenho dos modelos matemáticos quando avaliados em relação a dados industriais.

3.1.1 Medição de R_f em plantas industriais

As refinarias, em geral, possuem algum método de registro do avanço do efeito da deposição em suas BPAs. Essa estimativa do depósito gerado pode ser obtida através de um registro da variação das temperaturas de entrada e saída de cada trocador de calor ao longo do tempo. Como a geometria dos trocadores é conhecida, é possível calcular, para cada ΔT de operação, o fluxo de calor (Q) e o coeficiente global de troca térmica (U) para a condição do trocador limpo, e assim determinar as temperaturas de saída teóricas para os dois fluidos envolvidos na troca térmica, através das Equações a seguir:

$$Q = \dot{m}C_p\Delta T \quad (3.1)$$

em que \dot{m} é a vazão mássica do fluido e C_p é o calor específico do fluido;

$$Q = UA\Delta T_m \quad (3.2)$$

em que ΔT_m é a variação logarítmica da temperatura, sendo $\Delta T_m = F\Delta T_{ml}$;

$$\Delta T_m = F\Delta T_{ml} \quad (3.3)$$

em que F é o fator de correção para o número de passes nos tubos do trocador.

A partir destes cálculos e com a obtenção dos dados de temperatura e vazão disponíveis na operação da planta, é possível calcular em tempo real a diferença entre o fluxo de calor e o coeficiente global do trocador limpo (U_c e Q_c) e os dados operacionais (U_{op} e Q_{op}). Essa diferença representa a resistência de incrustação instantânea naquele equipamento, mediante a correlação (3.4):

$$R_f(t) = \frac{1}{U_{op}} - \frac{1}{U_c} \quad (3.4)$$

Atualmente, refinarias modernas possuem algoritmos específicos para realização desses cálculos em tempo real, fornecendo informações relevantes para a operação das BPAs. Entretanto, apesar do avanço tecnológico na melhoria de eficiência

computacional, a determinação do R_f operacional no ambiente industrial depende diretamente da qualidade das medições de vazão e temperatura, o que está associado às condições de medição dessas variáveis em campo – precisão e condição física dos instrumentos. A existência de erros associados a estas medições transfere a sua incerteza para o valor de R_f obtido com o emprego dessa metodologia de cálculo. Desta forma, torna-se necessário estimar esses erros associados e considerá-los na determinação tanto da resistência de incrustação instantânea quanto no cálculo das taxas de deposição (dR_f/dt).

3.1.2 Procedimento de cálculo

A partir do cálculo de ΔT_m , Q_{op} , U_{op} e da determinação de F pelo método descrito, é possível estimar os erros relativos em Q_{op} e U_{op} , advindos dos erros absolutos na medição de temperatura e vazão em cada ponto de medição de um conjunto de dados industriais. Utilizando-se a metodologia elaborada por Crittenden et al. (1992), foram estabelecidas as seguintes premissas:

- (i) As incertezas de medição das temperaturas podem se anular ou se complementar, potencializando o seu efeito. Para atingir o pior caso, o cálculo foi realizado somando-se os efeitos das incertezas de cada ponto de medição;
- (ii) O cálculo de Q_{op} foi realizado a partir do fluido quente, para dirimir o impacto da falta de informações sobre propriedades físicas dos *blends* utilizados;
- (iii) Para fins de cálculo, foram fixados os erros absoluto na medição de temperatura em 0,5 °C, e relativo na medição de vazão, em 0,5%, apesar de existirem instrumentos mais e menos precisos;
- (iv) Considera-se que o erro associado ao cálculo de U_c é desprezível, devido à alta precisão dos dados utilizados nesse cálculo.

A correlações definidas por Crittenden et al. (1992) e utilizadas nesse trabalho são mostradas a seguir. O erro absoluto da medição de R_f está contido nos erros de medição de U_c e U_{op} . Considerando a premissa de calcular o pior efeito, têm-se a equação (3.5).

$$\delta R_f = \frac{\delta U_c}{U_c^2} + \frac{\delta U_{op}}{U_{op}^2} \quad (3.5)$$

Ignorando os erros no cálculo de U_c e na área, o erro absoluto em U_{op} é calculado através da equação (3.6).

$$\delta U_{op} = \left| \frac{\delta U_{op}}{\delta Q} \right| \delta Q + \left| \frac{\delta U_{op}}{\delta t_1} \right| \delta t_1 + \left| \frac{\delta U_{op}}{\delta t_2} \right| \delta t_2 + \left| \frac{\delta U_{op}}{\delta T_1} \right| \delta T_1 + \left| \frac{\delta U_{op}}{\delta T_2} \right| \delta T_2 \quad (3.6)$$

Para o fluxo de calor Q , admitindo-se que não há erro no cálculo de C_p , têm-se o erro absoluto calculado através da equação (3.7):

$$\delta Q = \left| \frac{\delta Q}{\delta M} \right| \delta M + \left| \frac{\delta Q}{\delta T_1} \right| \delta T_1 + \left| \frac{\delta Q}{\delta T_2} \right| \delta T_2 \quad (3.7)$$

em que t_1 e t_2 são as temperaturas de entrada e de saída do fluido frio, respectivamente, T_1 e T_2 são as temperaturas de entrada e de saída do fluido quente, respectivamente, e M é a vazão mássica. O procedimento de cálculo que se segue após a aplicação das equações citadas acima leva ao cálculo do erro relativo do fluxo de calor Q , que alimenta o cálculo do erro relativo no cálculo de U_{op} . Com essas informações é possível obter o erro absoluto no cálculo de R_f e, em seguida, calcular ponto a ponto o erro relativo com base no valor de R_f calculado mediante os dados coletados (3.8).

$$\text{Erro relativo} = \frac{\delta R_f}{R_f} \quad (3.8)$$

Para fins de compatibilidade com os dados coletados, os valores de Q foram calculados em kcal, U_{op} em kcal/h.m².K e R_f em m².h.°C/kcal. É importante salientar, ainda, que os dados coletados se referem ao valor de R_f global, ou seja, considerando a deposição tanto nos tubos quanto no casco do trocador de calor. Considerando que convencionalmente, em trocadores industriais, o fluido frio passa pelos tubos (existem exceções), a depender dos fluidos quentes utilizados, a deposição no casco pode ser bastante relevante. No entanto, a maioria dos modelos matemáticos desenvolvidos se reportam apenas à deposição nos tubos. Essa consideração é importante e será utilizada na análise comparativa dos modelos frente a dados industriais.

A relevância da aplicação dessa metodologia quando se avalia dados industriais é relativamente alta, nos aspectos econômico e ambiental: o planejamento das campanhas de limpeza - que tem custo considerável e geram resíduos perigosos - é feito com base nos dados medidos e calculados pelos algoritmos das refinarias. É possível que o planejamento da parada para limpeza se baseie em uma informação de resistência de depósito acima do real, gerando uma programação de limpeza precipitada; ou ainda o inverso, a leitura da resistência de deposição com valores inferiores aos reais, causando a operação do trocador por um período de tempo maior que o admissível. Considerando que essa condição pode atingir um conjunto de trocadores que operam nas mesmas condições operacionais, o impacto financeiro da incerteza dessa medição nesses níveis pode vir a ser relevante, dependendo de sua extensão dentro de uma BPA.

Mais ainda, a contabilização das incertezas de medição é relevante na avaliação e validação dos modelos matemáticos para predição do fenômeno de deposição. É possível que um modelo que não realize a previsão de deposição corretamente, quando comparado com os dados operacionais, seja considerado válido se for avaliado dentro da margem de erro de medição. Dessa forma, é importante avaliar os erros relativos da medição de dados operacionais, quando se pretende utilizá-los para avaliar os modelos matemáticos, sob pena de descartar um modelo possivelmente válido.

Nesse trabalho, a metodologia descrita foi utilizada para estimar o erro associado a medição de variáveis na determinação da taxa de deposição em trocadores de calor da BPA de uma unidade industrial. Os resultados e discussões dessa aplicação serão apresentados no Capítulo 5. Os erros relativos médios estimados com essa metodologia para todos os trocadores da BPA analisada estão disponíveis no Anexo 1.

4 ANÁLISE COMPARATIVA DOS MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZANDO DADOS LABORATORIAIS

No Capítulo anterior, foram feitas a apresentação e avaliação dos modelos matemáticos disponíveis na literatura aplicáveis à previsão da deposição em trocadores de calor de BPAs e desenvolvidos a partir da busca pelo limiar das condições potencialmente geradoras desse fenômeno. Neste Capítulo, se propõe a realização de uma análise comparativa do desempenho de previsão desses modelos frente a conjuntos de dados de deposição obtidos em condições controladas, através de aparatos experimentais destinados a esse fim, os quais já foram apresentados nesse trabalho. Essa comparação, que toma como base um conjunto único de dados para todos os modelos, permite avaliar não só a precisão, bem como a flexibilidade desses modelos quando confrontados a condições diversas de temperatura, vazão, e propriedades físico-químicas dos óleos.

Conforme descrito no Capítulo 3, inicialmente foram selecionados 09 modelos que predizem a taxa de deposição a partir do aumento de resistência térmica em trocadores de calor. A Tabela 4 traz as referências e uma breve descrição das principais características dos modelos selecionados.

Tabela 4 - Modelos avaliados.

(continua)

| Modelo | Principais Características |
|-----------------------------------|--|
| <i>Ebert & Panchal (1995)</i> | Primeiro modelo de limiar de deposição. Utiliza temperatura de filme no termo de Arrhenius e tensão de cisalhamento no termo de remoção. |
| <i>Panchal et al. (1999)</i> | Modifica o modelo de Ebert & Panchal fixando valores no expoente do Reynolds e incluindo o número de Prandtl no termo de deposição. |
| <i>Polley et al. (2002a)</i> | Propõe modificações no modelo de Ebert & Panchal, alterando o valor fixado no expoente do Reynolds no termo de deposição e utilizando temperatura de parede na termo de Arrhenius. |
| <i>Polley et al. (2002b)</i> | Propõe modificações no modelo de Ebert & Panchal, alterando o valor fixado no expoente do Reynolds no termo de deposição, utilizando temperatura de parede na equação de Arrhenius e o número de Reynolds no termo de remoção. |

Tabela 4 - Modelos avaliados.**(conclusão)**

| Modelo | Principais Características |
|---------------------------------|--|
| <i>Saleh et al. (2003)</i> | Modelo inspirado nos antecessores, insere uma dependência da pressão do sistema e não apresenta um termo exclusivo para remoção. |
| <i>Yeap et al. (2004)</i> | Inspirado no modelo de Epstein, apresenta maior complexidade e mais variáveis associadas ao termo de deposição. |
| <i>Nasr e Givi (2006)</i> | Inspirando em Ebert & Panchal, não fixa valor para expoente do Reynolds e remove o número de Prandtl do termo de deposição; utiliza o número de Reynolds também no termo de remoção. |
| <i>Yang e Crittenden (2012)</i> | Inspirado nos modelos de Epstein e Yeap, substitui a dependência da velocidade do termo de remoção de Yeap por uma dependência da tensão de cisalhamento. |
| <i>Shetty et al. (2016)</i> | Inspirando em Ebert & Panchal, substitui a temperatura de filme do termo de Arrhenius pelo conceito de Temperatura Efetiva, uma média ponderada entre temperatura de filme e de parede com pesos considerados como parâmetros do modelo. |

Selecionados os modelos, a etapa seguinte consistiu em determinar os conjuntos de dados de referência para a análise comparativa. Com base nos requisitos descritos no Capítulo 3, foram selecionados quatro conjuntos de dados obtidos pelos seguintes autores: Polley et al. (2002), Nasr e Givi (2006), Crittenden et al. (2009), e Shetty et al. (2016). Buscou-se, ainda, utilizar um conjunto de dados que contemplasse óleos de diferentes tipos e em diferentes condições operacionais. Cabe aqui, então, discorrer sobre a diversidade existente entre os dados utilizados, visando demonstrar a tentativa em avaliar a flexibilidade dos modelos. Os dados experimentais selecionados estão disponíveis no Anexo II.

Os dados disponibilizados por Polley et al. (2002b) correspondem a diversos experimentos, realizados em tipos de óleos e ambiente operacional diferentes entre si. Dessa forma, foi necessário fazer uma seleção dos dados disponibilizados pelo autor, atendendo aos critérios informados anteriormente – e nesse caso foi fator determinante o conjunto de dados para o qual havia maiores informações sobre o óleo utilizado. Foram selecionados os dados retirados do trabalho de Knudsen et al. (1999), o qual realizou uma série de experimentos com um petróleo do Alasca em uma célula de testes anular. Estão disponíveis dados de taxa de deposição gerados em quatro diferentes velocidades de escoamento (0,91, 1,68, 2,44 e 3,05 m/s), e em diversas temperaturas

de parede – variando entre 232 e 371 °C. Também foi disponibilizada a massa específica do óleo: 961 kg/m³ a 16,6 °C. Trata-se de um óleo relativamente pesado, com grau API 16.

Crittenden et al. (2009) utilizaram dados obtidos pelos próprios autores em um aparato piloto de tubos paralelos. Foi utilizado o óleo cru mexicano de Maya, do qual foram disponibilizados os valores de algumas propriedades, como o grau API 21,1, 4,1% resinas e asfaltenos em sua composição, além da viscosidade cinemática em duas temperaturas: 161,5 mm²/s à 30 °C e 54,80 mm²/s à 50 °C. Os experimentos foram realizados numa faixa de velocidade superior à utilizada por Knudsen et al. (1999), entre 0,5 e 4,0 m/s, e em um aparato que utiliza tubos e não seções anulares, apesar das faixas de temperaturas serem similares entre os dois trabalhos.

O conjunto de dados utilizados por Nasr & Givi (2006) foi retirado do trabalho de Saleh et al. (2003), os quais realizaram experimentos utilizando um óleo australiano leve, num aparato de experimentos equipado com uma seção anular de testes (HTRI). O óleo utilizado tinha grau API 47, e teores muito baixos de resinas e asfaltenos. Os autores utilizaram faixas de velocidades e temperatura mais baixas que os outros dados já avaliados: 0,25 a 0,4 m/s e 180 a 245 °C, respectivamente.

Shetty et al. (2016) realizaram seus experimentos em um aparato piloto de seções anulares paralelas. Utilizaram três óleos diferentes: o grau API variou entre 18 e 47, e os teores de asfaltenos entre 0,2 e 7%, indicando que os petróleos tinham diferenças significativas entre si. Apesar da velocidade utilizada ser praticamente constante - foi de 0,49 m/s em 12 dos 15 experimentos, sendo utilizado 0,35 m/s nos outros três – as temperaturas utilizadas foram consideravelmente mais altas que nos outros dados selecionados, entre 243 e 334 °C.

A descrição das metodologias de obtenção dos dados de deposição mostra que foi possível obter um conjunto de dados com considerável heterogeneidade, tanto em relação aos tipos de óleos, quanto aos tipos de aparatos e condições experimentais, de modo que o conjunto de dados parece adequado para avaliar a flexibilidade dos modelos estudados.

Todos os modelos selecionados foram testados para os quatro conjuntos de dados selecionados. Num primeiro momento, o teste consistiu em aplicar diretamente o

modelo com os parâmetros determinados pelos autores. É sabido que essa determinação de parâmetros é realizada com base na regressão dos parâmetros, buscando minimizar os erros em relação às taxas de deposição medidas experimentalmente. A aplicação direta dos modelos com os parâmetros encontrados nos seus trabalhos originais tem a função de avaliar a flexibilidade dos modelos “crus” frente à variação dos dados de entrada, o que permite - apesar de não haver pretensão, nesse momento, de encontrar um modelo que obtenha erros mínimos em relação às taxas de deposição medidas em todos os conjuntos de dados, utilizando os mesmos valores para os parâmetros – observar se há maior afinidade dos modelos por determinadas condições operacionais, ou ainda se há um determinado modelo que se distancia menos das taxas de deposição medidas, independente da variação dessas condições operacionais.

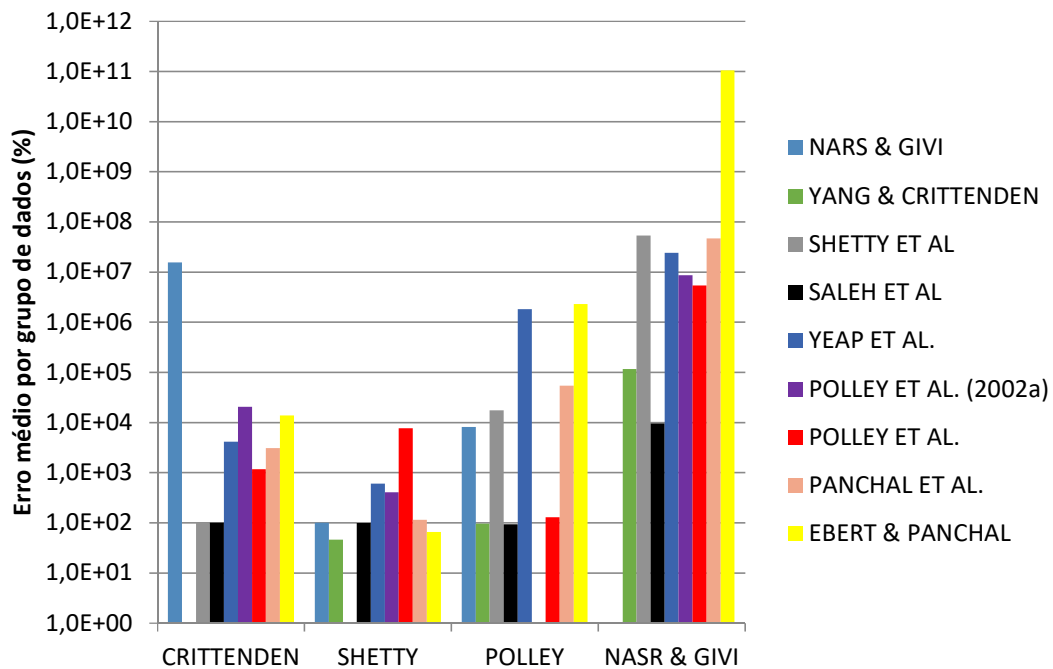
Após o cálculo da taxa de deposição prevista por cada modelo para cada conjunto de dados, foi calculado o erro percentual relativo entre o $\left(\frac{dR_f}{dt}\right)$ medido experimentalmente, e o $\left(\frac{dR_f}{dt}\right)$ calculado segundo os modelos. Os erros médios relativos de cada modelo, para cada conjunto de dados, podem ser vistos na Figura 14.

Mediante análise do gráfico da Figura 14, é possível perceber que os erros médios encontrados estão bastante distantes do considerado adequado para modelos preditivos de taxas de deposição, que seriam valores abaixo de 20% (WILSON; ISHIYAMA; POLLEY, 2017).

Apesar dessas considerações, é possível perceber que alguns modelos apresentaram desempenho mais destacado. O modelo de Saleh et al. (2003), por exemplo, obteve erros abaixo de 100% para três dos quatro conjuntos de dados. Mesmo desempenho foi observado para o modelo de Yang & Crittenden (2012), considerando que o primeiro conjunto de dados do gráfico foi disponibilizado pelos próprios autores, excluindo-se a necessidade de incluir o seu modelo na análise comparativa para esse conjunto específico de dados. Os demais modelos tiveram desempenho inconstante, tendo desempenhos mais razoáveis para alguns dos dados e totalmente destoantes para outros, como é o caso do modelo de Ebert & Panchal (1995), que obteve erro médio

abaixo de 100% para o conjunto de dados de Shetty et al. (2016). Entretanto, apresentou erros acima de 10.000% para os demais conjuntos de dados.

Figura 14 – Erro médio da previsão de taxa de deposição por modelo e por conjunto de dados.



Essa análise inicial demonstra que nenhum dos modelos é flexível o suficiente para prever as taxas de deposição nos sistemas estudados utilizando os valores de parâmetros apresentados nos trabalhos originais, de forma que é inevitável, para avaliação de seus desempenhos, realizar a regressão dos parâmetros para cada sistema de troca térmica. Dessa forma, a segunda etapa dessa análise consiste em avaliar comparativamente as previsões de cada modelo após realização da regressão de seus parâmetros.

Os resultados das regressões dos parâmetros para cada um dos conjuntos de dados e para os nove modelos em análise podem ser vistos na Tabela 5. A Tabela 6 traz os erros médios e desvio padrão por modelo e por conjunto de dados, bem como o valor médio global atingido por cada modelo, e a Figura 15 mostra a mesma informação graficamente. As regressões foram realizadas por meio da ferramenta Solver do Microsoft Excel®, utilizando o método GRG não linear.

Tabela 5 – Parâmetros por modelo e por conjunto de dados após regressão.

(continua)

| Modelo | Const. | Unidades | Dados | | | | | |
|--------------------------|--------|--|-------------------|---------------|-------------|---------------|-----------|-----------|
| | | | Crittenden et al. | Polley et al. | Nasr & Givi | Shetty et al. | | |
| | | | | | | 1 | 2 | 3 |
| Ebert & Panchal (1995) | A | (K.m ² /kW)/h | 2,22E+07 | 2,21E+07 | 1,12E+07 | 1,12E+07 | 1,12E+07 | 1,12E+07 |
| | B | - | -1,61 | -1,70 | -4,35 | -4,34598 | -4,34598 | -4,34598 |
| | C | m ² /N(Km ² /kW)/h | -5,64E-07 | -3,82E-08 | -5,52E-08 | -2,35E-03 | -2,46E-03 | -1,23E-01 |
| | E | kJ/mol | 52,18 | 48,00 | 25,06 | 68 | 62,45 | 58 |
| Panchal et al. (1999) | A | (K.m ² /kW)/h | 2,23E+07 | 2,21E+07 | 1,12E+07 | 1,12E+07 | 1,12E+07 | 1,12E+07 |
| | B | - | -1,48 | - | -4,35 | -4,35 | -4,35 | -4,35 |
| | C | m ² /N(Km ² /kW)/h | -6,32E-07 | -3,82E-08 | -2,17E-07 | -2,45E-03 | -2,46E-03 | -1,23E-01 |
| | E | kJ/mol | 52,10 | 48,00 | 20,80 | 68,00 | 63,23 | 57,84 |
| Polley et al. (2002a) | A | m ² .K/kW.h | 3,38E+04 | 9,99E+03 | 1,96E+00 | 2,82E+06 | 4,75E+04 | 2,31E+06 |
| | B | - | -5,86E-01 | -4,98E-01 | -5,11E-01 | -4,68E-01 | -2,83E-01 | -1,35E-01 |
| | C | m ² K/kW.h .Pa | -8,77E-01 | -9,56E-01 | -9,83E-01 | 4,56E-01 | 2,98E-01 | -2,67E-01 |
| | Y | - | -1,36E-07 | -1,15E-08 | 3,56E-07 | -2,35E-03 | -1,79E-03 | -1,23E-01 |
| | E | kJ/mol | 48,00 | 67,40 | 24,35 | 168,24 | 64,74 | 136,59 |
| Saleh et al. (2003) | A | m ² .K/kJ | 1,49E-04 | 8,28E-04 | 6,81E-07 | 1,19E-03 | 1,19E-03 | 1,56E-03 |
| | B | - | -0,40 | -2,43 | -0,001 | -2,40 | -1,85 | -2,94 |
| | C | - | 1,65 | 1,30 | 0,91 | 0,30 | 0,26 | 0,37 |
| | E | kJ/mol | 52,10 | 74,88 | 22,62 | 14,96 | 9,98 | 11,93 |
| Yeap et al. (2004) | A | Kg ^{2/3} K ^{1/3} m ^{5/3} (kW) ⁻¹ s ^{-1/3} h ⁻¹ | 8,98E-10 | 5,80E-10 | 5,30E-12 | 9,11E-08 | 9,11E-08 | 6,57E-07 |
| | B | m ^{13/3} s ^{8/3} kg ^{2/3} K ^{-2/3} | 3,97E-05 | 2,44E-04 | 1,14E-03 | 1,35E+02 | 2,08E+03 | 2,86E+03 |
| | C | m ^{6/5} Ks ^{4/5} kW ⁻¹ h ⁻¹ | 1,16E-04 | 6,06E-07 | 1,73E-06 | 5,00E-06 | 1,00E-07 | 2,00E-06 |
| | E | kJ/mol | 61,59 | 100,86 | 76,44 | 30,33 | 12,23 | 14,95 |
| Polley et al. (2002b) | A | m ² kW ⁻¹ h ⁻¹ | 9,51E+03 | - | -3,11E-09 | 8,30E+03 | 4,74E+04 | 9,93E+03 |
| | Y | m ² kW ⁻¹ h ⁻¹ | 1,00E-09 | - | 2,43E+00 | -4,62E-07 | 6,18E-06 | 7,14E-06 |
| | E | kJ/mol | 52,10 | - | 22,61 | 34,90 | 23,13 | 16,06 |
| Yang & Crittenden (2012) | A | Kg ^{2/3} K ^{1/3} m ^{5/3} (kW) ⁻¹ s ^{-1/3} h ⁻¹ | - | 1,81E-03 | 1,30E-04 | - | 2,50E+00 | - |
| | B | m ^{13/3} kg ^{2/3} s ^{8/3} K ^{-2/3} | - | 3,996E-05 | 1,55E-05 | -4,32E-05 | 4,05E-05 | -2,25E-03 |
| | C | m ^{6/5} Ks ^{4/5} K ^{-2/3} (kW) ⁻¹ h ⁻¹ | - | 6,8794E-09 | 5,59E-09 | -3,80E-03 | 1,70E-03 | -1,86E-01 |
| | E | kJ/mol | - | 56,16 | 22,61 | 34,57 | 23,17 | 16,00 |

Tabela 5 – Parâmetros por modelo e por conjunto de dados após regressão.

(conclusão)

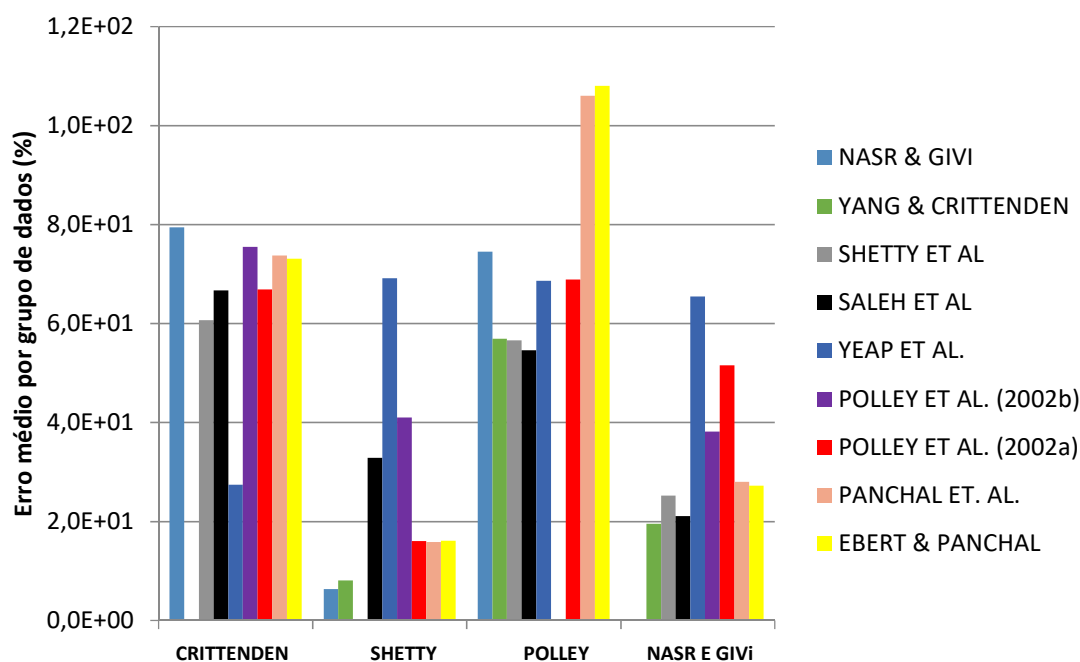
| Modelo | Const. | Unidades | Dados | | | | | |
|--------------------|--------|--------------------------|-------------------|---------------|--------------|---------------|-----------|-----------|
| | | | Crittenden et al. | Polley et al. | Nasr & Givi | Shetty et al. | | |
| | | | | | | 1 | 2 | 3 |
| Shetty (2016) | A | m ² K/Wmin | 2,54E+06 | 1,50E+06 | 10,98 | - | - | - |
| | B | - | -0,2893931 | - | -1,547 | - | - | - |
| | C | m ² K/kWminPa | 2,53E-04 | 1,36E-06 | -5,89249E-08 | - | - | - |
| | α1 | - | 8,85E-01 | 5,53E-01 | 5,53E-01 | - | - | - |
| | α2 | - | 7,94E-01 | 4,47E-01 | 4,47E-01 | - | - | - |
| | E | kJ/mol | 123,92 | 48,04 | 22,618 | - | - | - |
| Nasr & Givi (2006) | A | m ² K/kJ | 2,91E+01 | 8,00E+00 | - | 4,95E+00 | 3,27E-01 | 2,09E+00 |
| | B | - | -6,61E-03 | - | - | -3,37E-01 | -2,09E-01 | -4,95E-02 |
| | C | m ² K/kJ | -5,06E-07 | -1,28E-08 | - | 1,51E-04 | 8,26E-05 | 1,18E-02 |
| | E | kJ/mol | 51,54 | 50,00 | - | 12,41 | 8,02 | 3,75 |

Tabela 6 – Erros percentuais médios por conjunto de dados e global, por modelo.

CONJUNTOS DE DADOS

| MODELO | CRITTENDEN ET AL. | NASR & GIVI | POLLEY ET AL. | SHETTY ET AL. | MÉDIA | DESVIO PADRÃO |
|--------------------------|-------------------|-------------|---------------|---------------|-------|---------------|
| EBERT & PANCHAL (1995) | 73,1 | 27,3 | 108 | 16,1 | 56,1 | 36,8 |
| PANCHAL ET AL. (1999) | 73,7 | 28 | 106 | 15,9 | 55,9 | 36,1 |
| POLLEY ET AL. (2002A) | 66,9 | 51,5 | 68,9 | 16 | 50,8 | 21,2 |
| POLLEY ET AL. (2002B) | 75,4 | 38,1 | - | 41 | 51,5 | 16,9 |
| NASR & GIVI (2006) | 79,4 | - | 74,5 | 6,3 | 53,4 | 33,4 |
| YANG & CRITTENDEN (2012) | - | 19,5 | 56,9 | 8,1 | 28,2 | 20,8 |
| SHETTY ET AL. (2016) | 60,7 | 25,2 | 56,6 | - | 47,5 | 15,9 |
| SALEH ET AL. (2003) | 66,7 | 21,1 | 54,6 | 32,8 | 43,8 | 17,9 |
| YEAP ET AL. (2004) | 27,4 | 65,5 | 68,6 | 69,2 | 57,7 | 17,5 |

Figura 15 – Erros médios percentuais por grupo de dados após regressão de parâmetros



A Tabela 6 mostra que, mesmo após a regressão dos parâmetros, o desempenho dos modelos continua instável, à medida que se varia o conjunto de dados de referência para estimação dos erros. Essa constatação confirma o que foi visto na primeira etapa de avaliação, qual seja, de que os modelos apresentam, em geral, pouca flexibilidade no que tange à variação das condições operacionais e características físico-químicas dos óleos avaliados. Tomando como referência o critério estabelecido por Wilson et al. (2015) - percentual médio de erro abaixo de 20%, é possível afirmar que em apenas cinco pontos da Tabela 6, têm-se condições onde o modelo previu de forma eficaz o comportamento da taxa de deposição, e que nas médias globais nenhum dos modelos conseguiu obter essa performance.

Com o objetivo de dirimir o problema da instabilidade de performance frente a variação do conjunto de dados, foi calculado o desempenho médio global dos modelos, por meio da determinação da média aritmética dos erros percentuais médios para cada conjunto de dados - os resultados constam na última coluna da Tabela 6. Observa-se que, nesse caso, três modelos se destacam: Yang & Crittenden (2012), Saleh et al. (2003), e Shetty et al. (2016). Esses três modelos tiveram erros médios globais abaixo de 50%. Além disso, foram os únicos que não tiveram erros médios acima de 67% para

nenhum conjunto de dados. Todavia, a diferença entre o desempenho global dos modelos é relativamente sutil, tendo outros modelos que se aproximaram bastante do ponto de corte. Para fins de análise, no entanto, a seleção é eficaz para a avaliação frente a dados industriais, pois elimina modelos muito parecidos entre si, gerando uma amostra representativa com três modelos com diferenças significativas.

O modelo de melhor desempenho, Yang & Crittenden (2012), por ser derivado do modelo de Epstein (1994), tem o seu termo de deposição menos dependente da correlação de Arrhenius, incluindo diretamente no seu cálculo propriedades do fluido e dos parâmetros operacionais (velocidade de escoamento, viscosidade e massa específica do óleo), e considera a temperatura de superfície como referência para o termo de Arrhenius, o que, segundo os autores, possibilita a descrição de fenômenos tanto de transporte de massa quanto de reação química. Trata-se, portanto, de um modelo mais rigoroso. Já o modelo de Shetty et al. (2016) tem um termo de deposição composto basicamente pelos números de Reynolds e Prandtl e a equação de Arrhenius. Todavia, como já analisado, inova na aplicação da temperatura efetiva (T_{eff}), que tem como objetivo descrever melhor o efeito da temperatura de *bulk*. O ponto em comum mais evidente é a aplicação da tensão de cisalhamento no termo de remoção, nos dois modelos, divergindo de outros modelos dentre os avaliados, os quais consideram a velocidade de escoamento (ou o número de Reynolds) nesse termo. Isso significa que, para esses dois modelos, o fenômeno preponderante na remoção da deposição é o descolamento das partículas aderidas através da força de cisalhamento, ao invés de um fenômeno de transporte de massas, por exemplo um transporte por convecção, que dependeria muito mais da velocidade de escoamento. O modelo de Saleh et al. (2003) é talvez o que mais se diferencia dos outros avaliados nesse trabalho. É o único que aplica a pressão de operação diretamente no termo de deposição, associado à velocidade de escoamento e à equação de Arrhenius, e também o único que não possui um termo de remoção explícito em sua equação.

Essa pouca sinergia entre os modelos de melhor performance na análise realizada pode ser um indício de que não há, entre as premissas utilizadas pelos autores para proposição de modelos semi-empíricos, aquelas que atendam de forma abrangente a todas as condições operacionais. Cabe avaliar se há entre essas premissas aquelas que

se adequem melhor a condições operacionais específicas, dentre as consideradas nos conjuntos de dados utilizados. Dessa forma, é possível caminhar para o estabelecimento de condições para obtenção de um modelo híbrido.

Com base no desempenho de cada um dos modelos avaliados frente à variação das condições dos dados experimentais, levantou-se as condições para a criação da Tabela 7. Nela, está mensurada de forma qualitativa o desempenho de cada modelo em relação às principais variáveis dos dados experimentais. Esse levantamento permite realizar uma análise preliminar a respeito da aplicabilidade dos modelos para determinadas condições operacionais, bem como identificar a sensibilidade desses a variação de parâmetros críticos do fenômeno, como velocidade de escoamento, composição do óleo ou temperatura de parede. Trata-se de uma análise qualitativa, mas que pode ser desenvolvida de forma quantitativa quando for possível acessar uma quantidade maior de dados experimentais.

O modelo de Yang & Crittenden (2012) teve uma performance bastante pior no conjunto de dados de Polley et al. (2002b) – 56,9% de erro médio contra 8,1% e 19,5% nos outros conjuntos de dados. Como já comentado, o conjunto de dados disponibilizados por Polley et al. (2002b) se refere a um óleo pesado, com grau API 16, e com teores desconhecidos de resinas e asfaltenos. O óleo utilizado nos dados de Nasr & Givi (2006) era bastante leve – na ordem de API 47 -, com um teor de resinas e asfaltenos baixo, na ordem de 0,5%; enquanto que os dados de Shetty et al. (2016) incluem três tipos de óleo, os quais são intermediários entre leves pesados: API 18,7, 27,67 e 28,21, respectivamente, e um deles tem o teor de resinas e asfaltenos na ordem de 7%. Dessa forma, é possível afirmar que esse modelo apresentou boa performance para densidade do óleo intermediária e baixa, tendo os melhores desempenhos quando aplicado a sistemas que utilizaram óleos com teores baixos de resinas e asfaltenos. A falta de informações sobre o óleo utilizado por Polley et al. (2002b) não permite concluir que o desempenho pior do modelo tem relação direta com a presença dessas partículas mais pesadas e propensas a reação química as quais geram precursores da deposição. Entretanto, é possível afirmar que o modelo parece de fato ser mais abrangente, atendendo melhor a sistemas onde há simultaneamente transporte de massa (partículas

pesadas dos óleos com menor grau API) e reação química (altos teores de resinas e asfaltenos), o que fica evidenciado na avaliação qualitativa da Tabela 7.

O modelo de Shetty et al. (2016), por sua vez, apresentou desempenho melhor para o conjunto de dados de Nasr & Givi (2006) (25,2% de erro médio), enquanto teve performance pior e relativamente parecida para os dados de Polley et al. (2002b) e Crittenden et al. (2009). Nesse caso, é possível perceber uma correlação entre a densidade do óleo e a performance do modelo, de ordem direta: o modelo apresentou melhor desempenho para o óleo de maior grau API. Cabe ressaltar que, ainda assim, o seu desempenho nesse conjunto de dados não superou o modelo de Yang & Crittenden (2012). A relação também fica evidenciada em relação ao teor de resinas e asfaltenos, tendo o modelo um desempenho pior no conjunto de dados onde se tem um teor elevado desses compostos. Essa correlação pode ser vista na avaliação qualitativa da Tabela 7, a qual mostra que o modelo teve desempenho pior nos pontos de baixas temperaturas, baixo grau API e alto teor de resinas e asfaltenos.

O desempenho do modelo de Saleh et al. (2003) também parece seguir a linha de tendência de correlação com a densidade do óleo, pois apresentou seu melhor desempenho para os dados de Nasr & Givi (2006) (grau API 47) e Shetty et al. (2016) (graus API intermediários). Entretanto, não teve desempenho semelhante para os dados de Polley et al. (2002b) e Crittenden et al. (2009), que foram realizados com óleos pesados. O modelo parece funcionar melhor em óleos leves, e tem desempenho similar tanto em condições de altos quanto de baixos teores de resinas e asfaltenos, o que novamente está representado qualitativamente na Tabela 7. Essa constatação vai ao encontro da observação de que o modelo é direcionado para preponderância do mecanismo de reação química, de forma análoga ao modelo de Shetty et al. (2016).

Tabela 7 – Comparação qualitativa do desempenho dos modelos.

| MODELO | CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------|---|--------------------------------|------------------------------|--------------------|--|
| | Altas velocidades (> 2,0 m/s) | Altas temperaturas (>250°C) | Altos °API (> 25) | Altos teores de resinas e asfaltenos (> 4%) | Baixas velocidades (< 2,0 m/s) | Baixas temperaturas (<250°C) | Baixos °API (< 25) | Baixos teores de resinas e asfaltenos (< 4%) |
| EBERT & PANCHAL (1995) | N/A | +++ | +++++ | N/A | +++ | ++++ | N/A | +++++ |
| PANCHAL ET AL. (1999) | N/A | +++ | +++++ | N/A | ++++ | ++++ | N/A | +++++ |
| POLLEY ET AL. (2002A) | +++ | +++ | ++++ | +++ | ++++ | +++ | +++ | ++++ |
| POLLEY ET AL. (2002B) | +++ | +++ | ++++ | +++ | ++++ | ++++ | +++ | ++++ |
| NASR & GIVI (2006) | +++ | +++ | +++++ | +++ | ++++ | ++++ | +++ | +++++ |
| YANG & CRITTENDEN (2012) | +++++ | +++++ | +++++ | +++++ | ++++ | +++++ | ++++ | +++++ |
| SHETTY ET AL. (2016) | +++ | +++ | +++++ | +++ | ++++ | ++++ | +++ | +++++ |
| SALEH ET AL. (2003) | +++ | ++++ | +++++ | +++ | ++++ | ++++ | +++ | +++++ |
| YEAP ET AL. (2004) | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ |

Legenda:

N/A - Erro médio acima de 75%
 +++ - Erro médio entre 75 e 50%;
 ++++ - Erro médio entre 50 e 25%;
 +++++ - Erro médio abaixo de 25%.

A Tabela 7 permite, ainda, obter informações importantes sobre os possíveis pontos de melhoria possíveis para os modelos avaliados. É possível perceber que os modelos de limiar de deposição, originados a partir do modelo de Ebert & Panchal

(1995), apresentam desempenho consideravelmente pior em condições de altas temperaturas; altas velocidades; altos teores de resinas e asfaltenos e; baixos °API.

Analisando à luz da estrutura das equações desses modelos, é possível afirmar que esse desempenho denota uma falha na previsão do comportamento da deposição por particulado, mais abundante em sistemas onde circula um óleo mais pesado e/ou com maior teor de componentes pesados - resinas e asfaltenos. Além disso, o desempenho pior em sistemas mais quentes mostra que o termo de Arrhenius não descreve de forma razoável a contribuição das reações químicas, ao menos a partir dos 250 °C, critério adotado nessa análise. Por último, parece que há um claro desvio na predição dos modelos em velocidades acima de 2 m/s, o que indica que as soluções encontradas para o termo de remoção das equações são limitadas e ainda não descrevem de forma satisfatória a remoção de depósito das paredes, apesar dessa relação diretamente proporcional já ter sido evidenciada em diversos trabalhos.

Dessa forma, a proposição de melhorias nesses modelos teria de passar por proposições de novas equações, baseada em outras premissas teóricas, para esses três fragmentos do fenômeno global, destacados no último parágrafo. Ou ainda, de forma alternativa, novos trabalhos podem propor um aprofundamento no entendimento da fenomenologia desses processos destacados, o que permitirá a proposição de equações mais aderentes ao seu comportamento real.

O desempenho do modelo de Yang & Crittenden (2012) o coloca a frente dos outros, com a menor média global de erros relativos e desempenho satisfatório em condições variadas de aplicação. Entretanto, pelo razoável desempenho médio global dos outros dois modelos destacados, e considerando a significativa simplificação que representa a aplicação desses em detrimento do primeiro, os mesmos não devem ser desconsiderados na análise referente a aplicação dos modelos a dados de deposição industriais.

5 ANÁLISE COMPARATIVA DOS MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZANDO DADOS DE UMA PLANTA INDUSTRIAL

Como já discutido no Capítulo 2, a utilização de modelos matemáticos desenvolvidos em aparatos experimentais na predição do comportamento da deposição em plantas industriais enfrenta inúmeros desafios. O objetivo desse Capítulo é analisar os dados industriais disponíveis para propor as adequações necessárias e, assim, permitir a aplicação dos modelos matemáticos, com base nas premissas definidas por Smith et al. (2017).

Para aplicar os modelos selecionados no Capítulo anterior e avaliar o seu desempenho frente aos dados industriais, foram utilizados dados operacionais fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS e coletados da BPA de uma refinaria, num período de 45 dias, entre 07/09/2018 e 21/10/2018. Os dados brutos trazem informações de temperaturas de entrada e saída e de vazões dos fluidos quentes e frios, além do valor de R_f instantâneo calculado pelo algoritmo da unidade para os 25 trocadores de calor da BPA. O fluxograma simplificado da BPA pode ser visto na Figura 16, o perfil de temperaturas de entrada e saída global do fluido frio e os pontos máximos, médios e mínimos de R_f por trocador podem ser vistos nas Figuras 17 e 18, respectivamente. Nesse sistema, a maior parte do óleo cru (fluido frio) é alimentada pelos tubos dos trocadores, enquanto que os produtos do petróleo (fluido quente) são colocados para o lado do casco. A exceção está nos trocadores TC-01A, TC-02A, TC-03A, TC-01B, TC-02B, TC-03B e TC-12, em que o óleo cru é passado no lado do casco e, a corrente de produtos de petróleo, no lado dos tubos.

Figura 16 – Arranjo simplificado da BPA utilizada na coleta de dados. Fonte: própria.

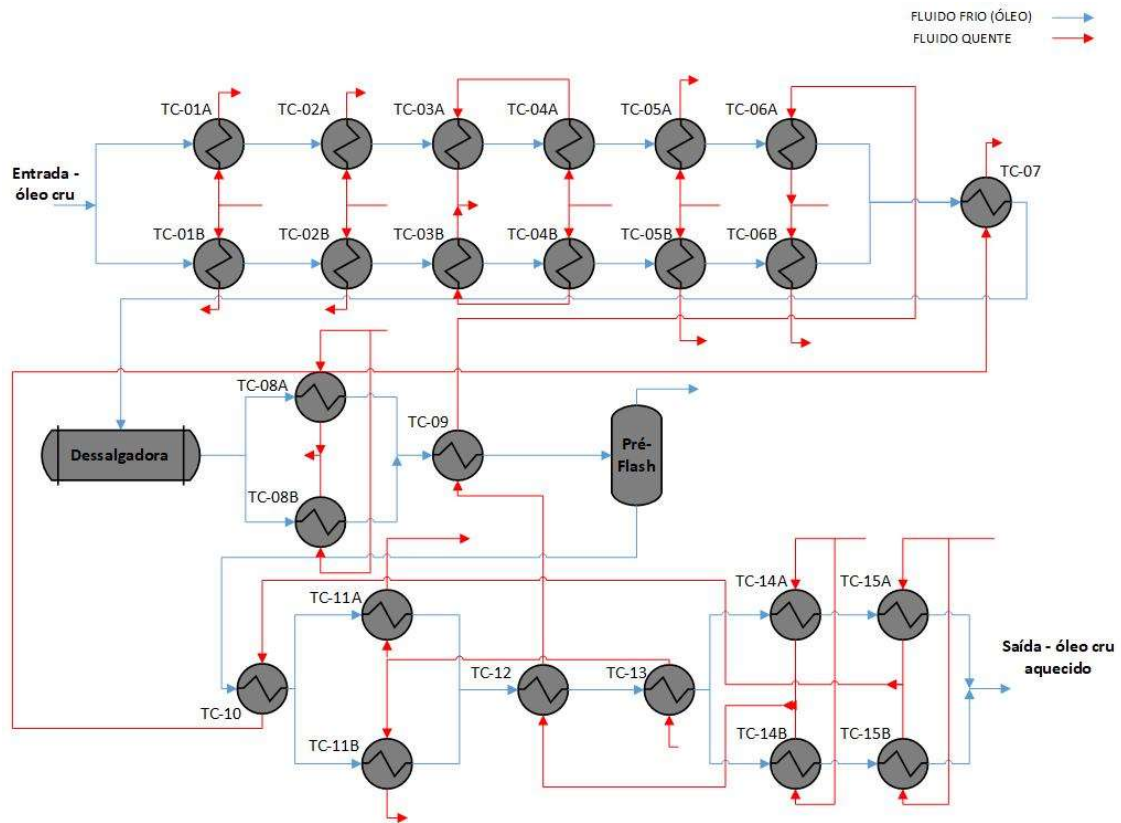


Figura 17 - Perfil médio de temperaturas de entrada e de saída das correntes quentes e frias dos trocadores da BPA. Fonte: própria.

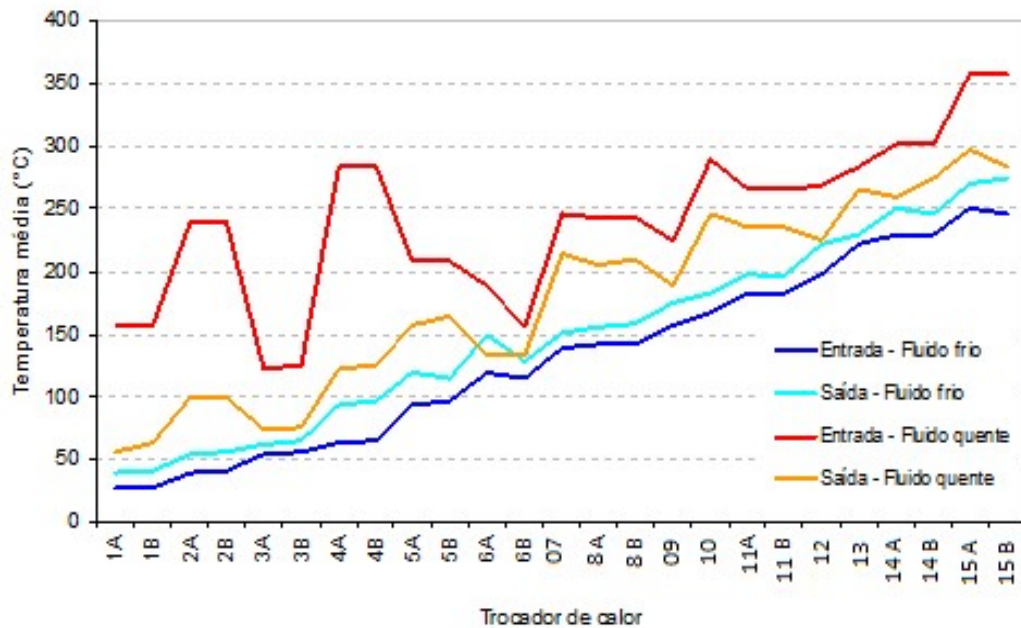
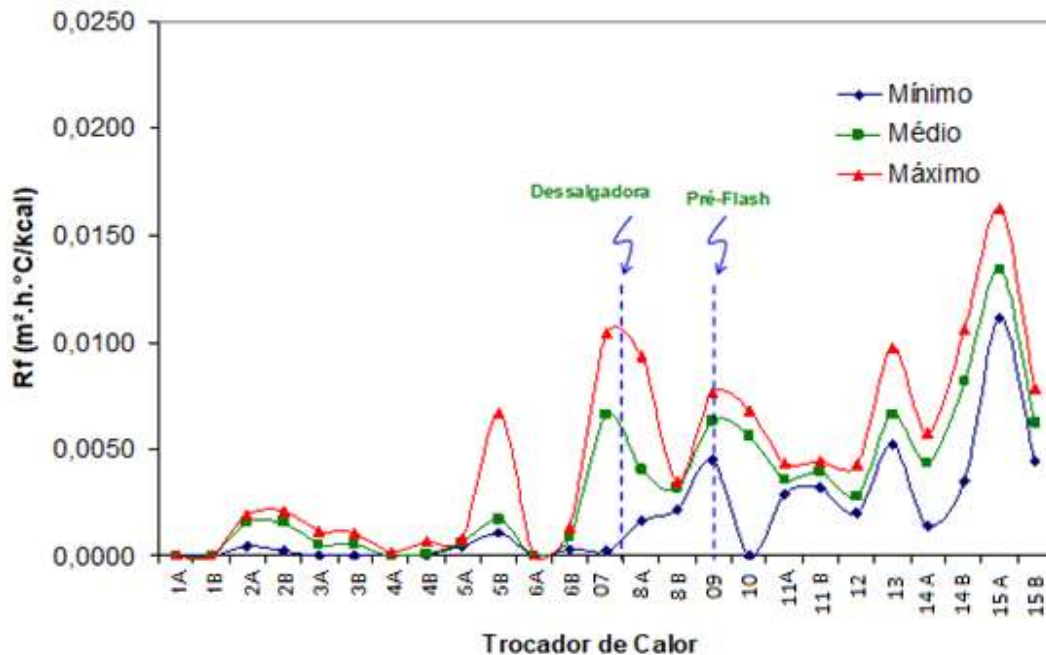


Figura 18 - Perfis dos valores mínimos, médios e máximos de R_f em cada trocador da BPA. Fonte: própria.



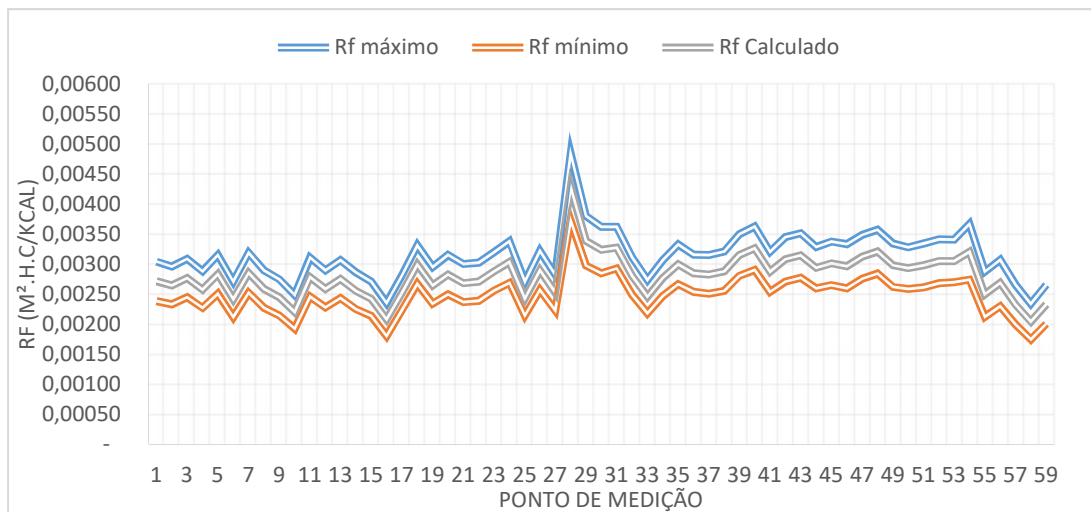
As Figuras 17 e 18 permitem concluir que há um aumento progressivo da média do R_f ao longo da bateria, à medida que se aumenta a temperatura do óleo cru. Como já discutido, esse comportamento é comum nas BPAs e denota a existência - com peso relevante - de deposição pelo mecanismo de reação química. Dessa forma, esses dados favorecem a análise dos modelos selecionados, os quais, conforme discutido no Capítulo 4, tiveram desempenho melhor em sistemas onde esse mecanismo está presente.

Destes dados brutos, foram excluídos da análise os trocadores que aparentemente passaram por limpeza recente ou operam em condições de *no-fouling*, e apresentavam valores de R_f calculados iguais a zero durante todo o período contemplado, ou mais de dois terços dos valores iguais a zero com picos muito acentuados de R_f , demonstrando que esses valores consistem em erros grosseiros de medição. Desta forma, foram excluídos os trocadores TC-01A, TC-01B, TC-04A, TC-04B e TC-06A, restando dados dos outros 20 equipamentos para análise.

Após a filtragem e organização dos dados, foi utilizada a metodologia descrita no Capítulo 3 desse trabalho para determinar o erro associado a medição das variáveis de processo para cada ponto de medição, de forma a gerar uma faixa de erro para os valores de R_f calculados. Após a aplicação dessa metodologia para os dados referentes

aos 20 trocadores de calor analisados, foram plotados dois gráficos por trocador: um trazendo o erro relativo por ponto de medição de R_f , e outro exibindo a faixa onde o valor “real” de R_f está contido por medição, considerando os valores máximos e mínimos possíveis após a determinação do erro relativo de cada ponto. A Figura 19 traz, como exemplo, o gráfico de faixa de R_f para o trocador TC-12. Os erros relativos médios dos trocadores avaliados foram todos iguais ou superiores a 9%. O trocador com maior média de erro relativo teve 57%. Esses valores estão embutidos e já foram considerados nas análises de desempenho dos modelos que serão apresentadas a seguir.

Figura 19 – Faixa de erro para os R_f calculados por ponto de medição no trocador TC-12. Fonte: própria.



5.1 Ajustes dos dados operacionais

Conforme já discutido em Capítulos anteriores, a aplicação dos modelos matemáticos de limiar de deposição a dados obtidos em plantas industriais encontra diversos desafios, os quais acrescentam incertezas aos resultados. Uma delas, a incerteza relativa ao erro de medição das variáveis temperatura e vazão, foi mitigada pela metodologia discutida no Capítulo 3 e aplicada na seção anterior. Esse tópico aborda outros ajustes e premissas adotadas visando a adequação dos dados para aplicação aos modelos matemáticos selecionados no Capítulo 4, tendo como referência os pontos chave abordados por Smith et al. (2017).

O primeiro ajuste necessário para possibilitar a aplicação dos modelos matemáticos selecionados aos dados industriais foi a transformação das medições pontuais de R_f em taxas de deposição. Os dados brutos apresentam os valores discretos de R_f em $m^2 \cdot h \cdot C / Kcal$, relacionados a uma data e hora de medição. Para transformar esses dados em valores de $\frac{dR_f}{dt}$, calculou-se a taxa correspondente a cada ponto de medição através da Equação (5.1):

$$\frac{dR_f}{dt_i} = \frac{(R_{f_i} - R_{f_{i-1}})}{(t_i - t_{i-1})} \quad (5.1)$$

Onde R_{f_i} são os valores de R_f para cada ponto; $R_{f_{i-1}}$ são os valores de R_f para o ponto imediatamente anterior; t_i é o tempo decorrido até a medição do ponto i ; e t_{i-1} é o tempo onde foi medido o ponto imediatamente anterior. As temperaturas – de parede, de *bulk* ou de filme - também demandam análises e ajustes. Nos equipamentos de laboratório, essas temperaturas são conhecidas e o desvio longitudinal desse valor ao longo da célula de testes pode ser descartado, uma vez que a extensão da região aquecida é geralmente muito pequena. Essa característica não é encontrada nos trocadores de calor industriais, os quais geralmente têm longas extensões e possuem um perfil de temperaturas que variam desde as entradas até as saídas. A única informação disponível nos dados industriais são as temperaturas de entrada e saída das correntes frias e quentes. Entretanto, os modelos demandam que seja aplicado um valor discreto de temperatura o qual é de difícil determinação com os dados disponíveis. Para mitigar esse problema, foram utilizadas as temperaturas médias das correntes frias e quentes, quando necessário. É sabido que essa medida acrescenta incerteza ao resultado final. No entanto, torna a tarefa de aplicação dos modelos mais simples e acaba se comportando como um erro sistemático, na medida em que a premissa foi adotada na aplicação de todos os três modelos.

Um outro desafio está na propriedade dos óleos – ou *blends* – que estavam sendo aquecidos no momento da coleta de dados. É sabido que as refinarias utilizam um vasto número de misturas entre óleos, de acordo com disponibilidade e estratégica econômica. Essa variação da carga de entrada acrescenta uma mudança nas propriedades físico-químicas dos óleos, informações necessárias para aplicação dos

modelos matemáticos. Considerando a indisponibilidade de informação sobre os *blends* aplicados no exato momento da coleta de dados, e a complexidade em se obter essas informações, utilizou-se as correlações definidas por Polley et al. (2002b) e apresentadas no Capítulo 2, para definição de todas as propriedades físico-químicas dos óleos necessárias para aplicação dos modelos. Mais uma vez, essa aproximação acrescenta um erro sistemático a análise, que será refletido em todos os modelos, o que diminui sua influência em termos de análise comparativa entre os mesmos.

Por último, o cálculo de alguns parâmetros de processo, como número de Reynolds, Prandtl e tensão de cisalhamento, demanda informações da geometria dos trocadores de calor, as quais variam para cada um dos 20 equipamentos analisados, o que não acontece nos equipamentos de laboratório, que possuem geometria única e conhecida. Para mitigar esse problema, utilizou-se os dados de simulação dos trocadores realizados em *software* do HTRI, e disponibilizados pela PETROBRAS.

Para consideração dos erros relativos à medição de variáveis, considerando que os mesmos foram determinados para os piores casos possíveis, e que eles representam uma possibilidade de variação do valor real para mais ou para menos, utilizou-se a relação vista na Equação (5.2) para realizar o abatimento desse desvio em relação aos erros dos modelos:

$$E_{Ci} = E_{Mi} - E_{m_{oi}} \quad (5.2)$$

onde E_{Ci} é o erro corrigido para o ponto de medição i ; E_{Mi} é o erro obtido diretamente na aplicação do modelo para o ponto de medição i ; e $E_{m_{oi}}$ é o erro calculado relativo a desvios de medição das variáveis no ponto de medição i .

Cabe ressaltar também uma necessidade de ajuste dos modelos. Os trocadores industriais apresentam fluxo de fluidos no casco e nos tubos, de forma que é possível a existência de deposição em ambos, dependendo do fluido utilizado para aquecimento do óleo. Os modelos matemáticos, via de regra, são elaborados para prever a deposição no interior dos tubos, de forma que se faz necessário incluir um novo termo nas equações na tentativa de prever a deposição no casco, quando essa for possível. Esse desvio pode ser contornado aplicando uma repetição da equação do modelo, contudo baseada nas propriedades físico químicas e parâmetros de processo do fluido quente, e

somando esse termo ao termo original do modelo. A mesma metodologia foi utilizada por Valle (2012), com o mesmo objetivo descrito aqui, e pode ser vista na Equação (5.3) abaixo, aplicada ao modelo de Saleh et al. (2003).

$$\frac{dR_f}{dt} = [au^{b_1}P^{c_1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_F}\right)]_{tubo} + [au^{b_2}P^{c_2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_F}\right)]_{casco} \quad (5.3)$$

O ajuste demonstrado na Equação (6.3) também permitiu concluir a inviabilidade de aplicação do modelo de Saleh et al. (2003) frente aos dados industriais disponíveis. Como discutido, esse modelo demanda a medição de pressão instantânea para determinação da taxa de deposição. A única informação de pressão disponível era a da simulação realizada no *software* do HTRI, a qual se trata de um valor fixo para todo o período de medição. Dessa forma, torna-se impossível que o modelo preveja as oscilações durante a operação da planta. As tentativas de aplicação demonstraram um comportamento praticamente constante do modelo, que é dependente da pressão e da temperatura de filme, ambas com oscilações bem menores do que as representadas pelas outras correlações, que utilizam as informações das vazões e temperaturas. Desse modo, serão apresentados a seguir os resultados obtidos para os modelos de Yang & Crittenden (2012) e Shetty et al. (2016).

5.2 Aplicação do modelo de Yang & Crittenden (2012)

A Tabela 8 traz os resultados dos erros médios em relação aos dados operacionais após a aplicação do modelo. A terceira coluna traz os erros após a consideração dos erros relativos a medição de variáveis, segundo metodologia já citada.

Tabela 8 – Erros médios para dados industriais – modelo de Yang & Crittenden (2012)

| TROCADOR DE CALOR | ERRO RELATIVO MÉDIO (%) | ERRO RELATIVO MÉDIO COM ERRO DE MEDIÇÃO (%) |
|--------------------------|--------------------------------|--|
| TC-02A | 100 | 88 |
| TC-02B | 100 | 86 |
| TC-03A | 160 | 116 |
| TC-03B | 189 | 96 |
| TC-05A | 98 | 70 |
| TC-05B | 100 | 82 |
| TC-06B | 109 | 60 |
| TC-07 | 110 | 98 |
| TC-08A | 95 | 86 |
| TC-08B | 97 | 86 |
| TC-09 | 116 | 105 |
| TC-10 | 122 | 112 |
| TC-11A | 151 | 138 |
| TC-11B | 127 | 114 |
| TC-12 | 113 | 101 |
| TC-13 | 99 | 81 |
| TC-14A | 303 | 290 |
| TC-14B | 555 | 542 |
| TC-15A | 226 | 217 |
| TC-15B | 777 | 768 |
| MÉDIA | 187 | 167 |

Observa-se que o modelo oscilou próximo da faixa de 100% de erro médio em praticamente todos os trocadores, com a exceção dos quatro trocadores mais quentes do circuito, entre o TC-14A e TC-15B. Quando se considera o erro após o desconto dos desvios por erro de medição das variáveis, essa média cai para algo em torno de 80%, mais uma vez, sem considerar os quatro trocadores mais quentes. Como já comentado, o modelo de Yang & Crittenden (2012) se diferencia dos demais avaliados nesse trabalho por conta da intenção de prever a deposição por mecanismos de transferência de massa e reação química. O modelo apresenta um comportamento relativamente constante para os trocadores mais frios e intermediários, inclusive os que estão antes da dessalgadora. Entretanto, o seu desvio aumenta significativamente nos quatro últimos trocadores da bateria, onde as temperaturas são mais elevadas, o que favorece o aumento da intensidade e número de reações químicas, acrescentando bastante

complexidade ao fenômeno. Os desvios nos trocadores frios e intermediários parecem ser passíveis de diminuição se for implantada uma rotina de otimização mais rigorosa. No entanto, o comportamento nos quatro últimos trocadores parece indicar que o modelo precisará ser aperfeiçoado para um ambiente com muita intensidade de reações químicas.

Apesar das considerações feitas, a análise gráfica mostra que o modelo de Yang & Crittenden (2012) é sensível às variações do processo, apresentando, em praticamente todos os trocadores, variações proporcionais às apresentadas nos dados operacionais. As Figuras 20 e 21 mostram os gráficos do comportamento do modelo frente aos dados operacionais para os trocadores TC-15B e TC-14B, sendo ambos da região mais quente do circuito, e também os trocadores para os quais o modelo apresentou os maiores desvios médios. Observa-se que o comportamento do gráfico correspondente ao modelo se assemelha bastante ao que representa os dados industriais, nos dois casos, apesar dos altos valores dos desvios médios.

Figura 20 –Modelo Yang & Crittenden (2012) e dados de deposição do trocador TC-15B. Fonte: própria.

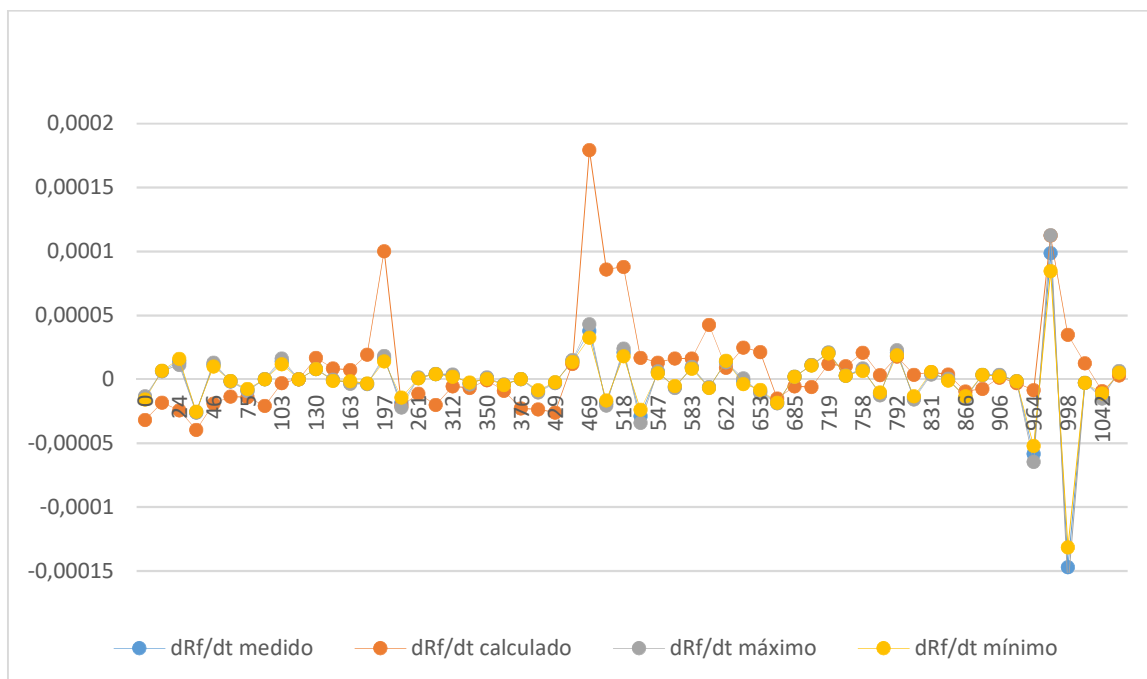
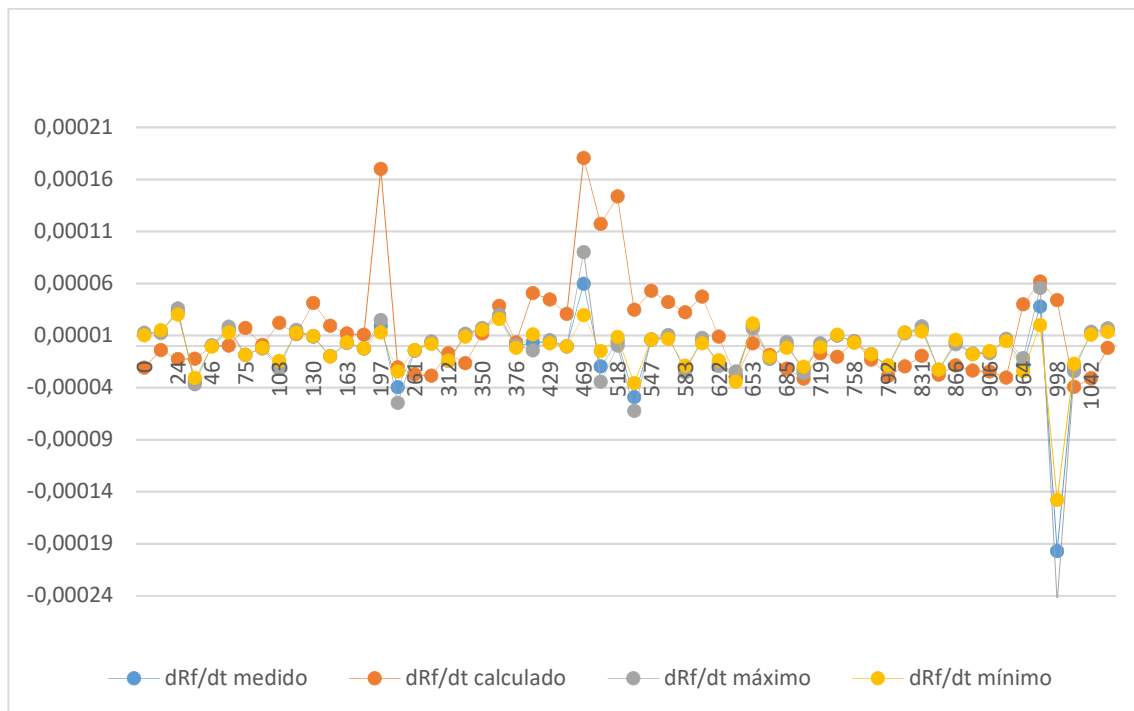


Figura 21 - Modelo Yang & Crittenden (2012) e dados de deposição do trocador TC-14B Fonte: própria.



5.3 Aplicação do modelo de Shetty et al. (2016)

A Tabela 9 traz os resultados dos erros médios em relação aos dados operacionais após a aplicação do modelo. A terceira coluna traz os erros após a consideração dos erros relativos a medição de variáveis, segundo metodologia já citada.

Observa-se que o modelo de Shetty et al. (2016) respondeu de forma muito menos sensível às variações do processo, quando comparamos com o desempenho do modelo de Yang & Crittenden (2012). O trocador onde foi possível encontrar a menor taxa média de erro, o TC-07, apresenta um erro médio de 457%, valor muito acima da média obtida com o modelo anterior. Além disso, não parece haver uma relação direta entre a faixa de temperatura do trocador e o erro médio obtido, considerando, por exemplo, que o trocador TC-03A obteve o maior erro médio, e é um trocador de uma região fria, enquanto o trocador TC-15B, da região mais quente, também obteve erro médio acima dos 1000%.

Tabela 9 – Erros médios para dados industriais – modelo de Shetty et al. (2016).

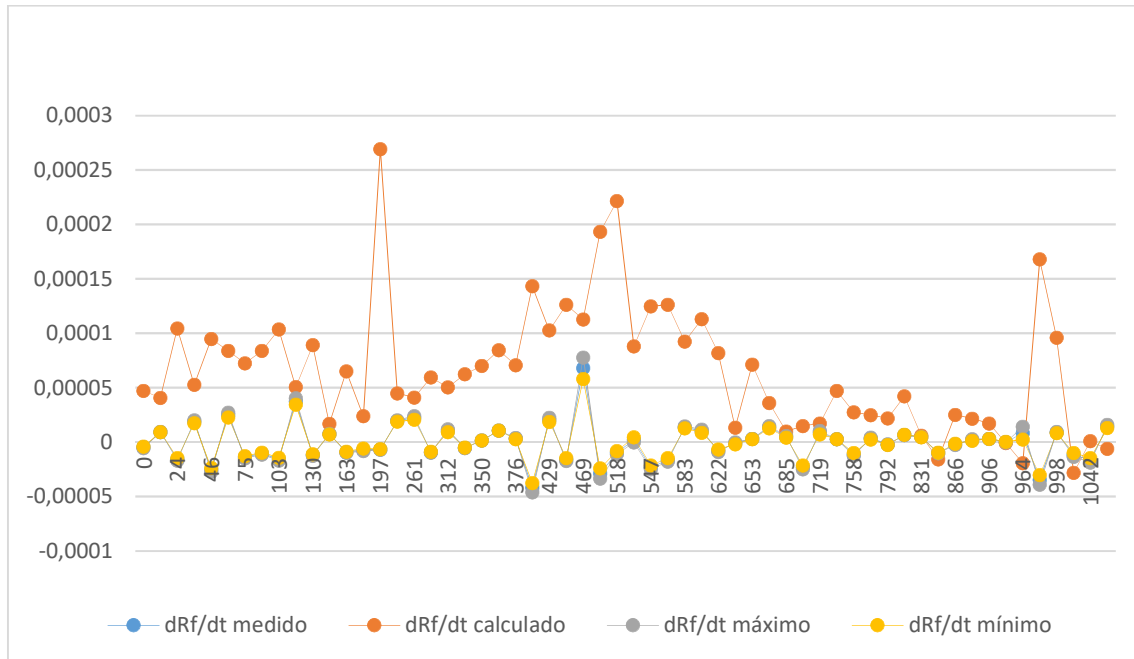
| TROCADOR DE CALOR | ERRO RELATIVO MÉDIO (%) | ERRO RELATIVO MÉDIO COM ERRO DE MEDIÇÃO (%) |
|--------------------------|--------------------------------|--|
| <i>TC-02A</i> | 2403 | 2390 |
| <i>TC-02B</i> | 3400 | 3386 |
| <i>TC-03A</i> | 17380 | 17336 |
| <i>TC-03B</i> | 1194 | 1100 |
| <i>TC-05A</i> | 12495 | 12467 |
| <i>TC-05B</i> | 13454 | 13435 |
| <i>TC-06B</i> | 8910 | 8862 |
| <i>TC-07</i> | 475 | 466 |
| <i>TC-08A</i> | 3556 | 3545 |
| <i>TC-08B</i> | 806 | 794 |
| <i>TC-09</i> | 3714 | 3702 |
| <i>TC-10</i> | 931 | 923 |
| <i>TC-11A</i> | 2763 | 2753 |
| <i>TC-11B</i> | 673 | 660 |
| <i>TC-12</i> | 1832 | 1823 |
| <i>TC-13</i> | 1305 | 1292 |
| <i>TC-14A</i> | 1609 | 1597 |
| <i>TC-14B</i> | 913 | 903 |
| <i>TC-15A</i> | 851 | 839 |
| <i>TC-15B</i> | 1052 | 1034 |
| MÉDIA | 3986 | 3965 |

É possível perceber que a estimação dos parâmetros α_1 e α_2 para a temperatura efetiva (T_{eff}) não teve bom desempenho, apresentando resultados com soma abaixo de 0,5 em todos os trocadores. Esse ponto é crucial para o modelo de Shetty et al. (2016). É provável que as aproximações realizadas na determinação das temperaturas a cada ponto de medição tenham sido determinantes para esse baixo desempenho do modelo.

Outra observação importante é a de que o modelo de Shetty et al. (2016) utiliza o número de Prandtl, o qual, para ser calculado, demanda o conhecimento da condutividade térmica e do calor específico. Nesse caso, como aplicamos os modelos para ambos os lados do trocador, se fazia necessário o conhecimento dessas propriedades para os dois fluidos. A falta de informações exigiu que fossem aplicadas mais uma vez as correlações definidas por Polley et al. (2002b), as quais se tratam de aproximações baseadas apenas na temperatura, o que acrescenta bastante incerteza ao

cálculo e certamente contribuiu para o desempenho abaixo do esperado para esse modelo. A Figura 22 traz a comparação gráfica do modelo de Shetty et al. (2016) para o trocador TC-12. Observa-se que claramente o gráfico do modelo está mais afastado e reproduzindo de forma menos precisa o comportamento dos dados medidos, se comparado ao desempenho do modelo de Yang & Crittenden (2012).

Figura 22 - Modelo Shetty et al. (2016) e dados de deposição do trocador TC-12. Fonte: própria.



O padrão visto da Figura 22 se repetiu para todos os 20 trocadores analisados, de forma que o modelo não pode ser cogitado para uso na previsão de deposição em BPAs, ao menos com essa qualidade de dados. É possível que o uso de um algoritmo de otimização melhore o desempenho. Entretanto, é pouco provável que se atinja níveis próximos ao considerado bom para esse tipo de previsão – erros médios na faixa de 20%.

6 CONCLUSÕES

Após a análise comparativa dos nove modelos frente ao conjunto de dados de laboratório, foi possível concluir que apenas três deles apresentaram desempenho promissor no que se refere à possível utilização em previsão de deposição em BPAs, segundo critério adotado. Caso tivesse sido adotado o critério de Wilson, Ishiyama & Polley (2017), apenas o modelo de Yang & Crittenden (2012) se aproximaria dessa condição. Esse resultado deixa clara a complexidade em se desenvolver modelos baseados apenas em dados de laboratório, os quais geralmente são restritos a certos tipos de óleo e/ou faixas operacionais. Um modelo aplicável a realidade das refinarias necessita ser testado mais amplamente, considerando uma ampla gama de *blends* e condições operacionais. Esse trabalho se dedicou a fazer esse tipo de teste mais amplo com os modelos disponíveis na literatura.

Os critérios utilizados na seleção de dados de deposição gerados em laboratório permitiram obter um conjunto de dados com relativa heterogeneidade, tanto em relação aos tipos de óleos quanto às condições operacionais dos testes. Essa heterogeneidade permitiu analisar o desempenho dos modelos em condições diversas das quais eles foram inicialmente validados pelos autores. Nesse contexto, o modelo de Yang & Crittenden (2012), mais rigoroso, baseado no trabalho de Epstein (1994) e que considera outros aspectos do fenômeno, apesar de ter manipulação mais difícil e exigir mais dados que geralmente estão disponíveis, apresentou melhor desempenho para todos os conjuntos de dados onde foi testado. Essa conclusão vai ao encontro do que apresentam alguns autores da área, em relação a multiplicidade de mecanismos que influenciam e são influenciados pelo ambiente de troca térmica, gerando deposição, de modo que parece não haver outro caminho para a construção de um modelo confiável que não seja a adoção de um modelo-base mais complexo, aliado a um aprofundamento do conhecimento acerca da fenomenologia das reações químicas de deposição, permitindo o aprimoramento desse modelo.

O desempenho dos modelos de limiar de deposição, oriundos dos estudos de Ebert & Panchal (1995) e representados na análise dos dados operacionais pelo modelo de Shetty et al. (2016), não obtiveram desempenho similar. Entretanto, não deve ser

descartada a possibilidade do seu uso em um modelo híbrido, aplicável a determinadas faixas operacionais e tipos de óleos, sobretudo frente a grande quantidade de adaptações que foram feitas por conta da falta de informações necessárias nos dados coletados. Esse modelo, que assim como o de Saleh et al. (2003) teve desempenho prejudicado por conta da ausência de informações, pode ter sua aplicação melhorada frente a um conjunto de dados operacionais mais completo.

Sobre a aplicação aos dados industriais, é possível identificar algumas lacunas nos dados obtidos, as quais demandaram a formulação de adaptações desses dados para possibilitar a comparação dos modelos. Primeiro, o espaço de tempo foi bastante restrito – 45 dias. Além disso, os intervalos de algumas horas entre as medições também aumentam a probabilidade de erro, à medida que o sistema supervisor da planta industrial permite a atuação para correção da diminuição de troca térmica. Seria importante repetir essa análise com um conjunto de dados correspondente a uma faixa de tempo maior, e com intervalos de medição menores.

É sabido que a realidade industrial geralmente não permite que as rotinas sejam modificadas para fins de obtenção de dados. Portanto, é mais provável que se obtenha êxito nesse tipo de estudo através do estudo realizado em uma planta piloto projetada e fabricada com esse fim. Esse equipamento permitiria a extrapolação dos limites das medições em bancada, mantendo o controle do ambiente e a qualidade e intensidade das medições das variáveis. Nesse ambiente, também seria possível ampliar a gama de variáveis medidas, incluindo a medição de pressão, o que permitiria a aplicação de outros modelos, como o de Saleh et al. (2003). Seria possível também realizar um estudo de sensibilidade da deposição a cada um dos fatores apontados como potencializadores da deposição, para diversos tipos de *blends*, permitindo obter um conjunto de dados mais amplo e mais diversificado do que todos os encontrados atualmente na literatura.

A utilização da metodologia de estimação de erros relativos a medição de variáveis nos dados industriais possibilitou a redução dos desvios causados pela incerteza dos instrumentos utilizados na planta. Essa implementação diminuiu o erro relativo dos modelos a 60% do erro original, em alguns pontos avaliados. Dessa forma, entende-se que tem efeito positivo a consideração dos erros oriundos de medição de variáveis em

campo na análise comparativa realizada através de dados industriais, de modo a buscar a eliminação de uma das fontes de incerteza na predição dos modelos matemáticos.

Por fim, fica demonstrado o potencial do modelo de Yang & Crittenden (2012) que, mesmo com todas as restrições comentadas, obteve um desempenho relevante frente aos dados industriais, sobretudo na repetição dos padrões das curvas operacionais, conforme demonstrado na análise gráfica.

Vislumbrando trabalhos futuros, é relevante buscar o aperfeiçoamento dos modelos existentes, com ênfase nos três pontos ressaltados como chave no baixo desempenho, com a proposição de: novas equações para descrição do efeito das reações químicas, essencialmente a altas temperaturas; adoção de equações mais rigorosas para determinar o efeito da deposição de particulados, mais presentes em óleos com altos teores de resinas e asfaltenos; por último, determinar novas formas de representação do termo de remoção, alternativos ao uso de tensão de cisalhamento ou número de Reynolds, que se mostraram pouco efetivos para altas velocidades de escoamento, quando esse efeito de remoção aumenta consideravelmente.

Esses estudos passam, necessariamente, pelo aprofundamento do conhecimento da fenomenologia da deposição, em seus diversos aspectos. Esse aprofundamento permitirá, principalmente, o aumento do conhecimento sobre as reações químicas existentes no meio, bem como com a melhoria da otimização dos seus parâmetros.

7 REFERÊNCIAS

ASOMANING, S.; PANCHAL, C. B.; LIAO, C. F. Correlating field and laboratory data for crude oil fouling. **Heat Transfer Engineering**, v. 21, n. 3, p. 17–23, 2000.

BENNETT, C. A. et al. Observation of an isokinetic temperature and compensation effect for high-temperature crude oil fouling. **Heat Transfer Engineering**, v. 30, n. 10–11, p. 794–804, 2009.

BOMBARDELLI, C. **Proposta de Modelo Matemático para o Processo de Incrustação por Coque em Equipamentos de Destilação de Petróleo**. 141 p. Curitiba: CEFET-PR, 2005.

BOTT, T. R. **Fouling of Heat Exchangers**. [s.l.] Elsevier, 1995.

COLETTI, F.; MACCHIETTO, S. Refinery pre-heat train network simulation undergoing fouling: Assessment of energy efficiency and carbon emissions. **Heat Transfer Engineering**, v. 32, n. 3–4, p. 228–236, 2011.

COSTA, A. L. H. et al. Parameter Estimation of Fouling Models in Crude Preheat Trains. **Heat Transfer Engineering**, v. 34, n. 8–9, p. 683–691, 15 jul. 2013.

CRITTENDEN, B. D. et al. Crude oil fouling in a pilot-scale parallel tube apparatus. **Heat Transfer Engineering**, v. 30, n. 10–11, p. 777–785, 2009.

CRITTENDEN, B. D.; ALDERMAN, N. J. Negative fouling resistances: The effect of surface roughness. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 4, p. 829–838, 1988.

DEKA, D.; DATTA, D. Multi-objective optimization of the scheduling of a heat exchanger network under milk fouling. **Knowledge-Based Systems**, v. 121, p. 71–82, abr. 2017.

DESHANNAVAR, U. B. et al. Crude oil fouling: A review. **Journal of Applied Sciences**. [s.l.], v. 10, p. 3167–3174, 2010.

EBERT, W.; PANCHAL, C. B. Analysis of Exxon Crude-Oil-Slip Stream Coking Data. **Fouling mitigation of industrial heat exchangers**. [s.l.], p.18–23, 1995.

EPSTEIN, N. General thermal fouling models. In: **Fouling Science and Technology**. [s.l.], p. 15–30, 1988.

FAN, Z. et al. Investigation of fouling mechanisms of a light crude oil using an alcor hot liquid process simulator. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 11, p. 6110–6118, 2010.

ISHIYAMA, E. M.; KENNEDY, J.; PUGH, S. J. Fouling Management of Thermal Cracking Units. **Heat Transfer Engineering**, v. 38, n. 7–8, p. 694–702, 2017.

ISOGAI, S.; NAKAMURA, M. Analysis and Steps to Mitigate Heat Exchanger Fouling in an Aromatics Plant Shinji. **ECI Conf. on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications RP1**. [s.l.], p. 221–225, 2003.

NASR, M. R. J.; GIVI, M. M. Modeling of crude oil fouling in preheat exchangers of refinery distillation units. **Applied Thermal Engineering**, v. 26, n. 14–15, p. 1572–1577, out. 2006.

JAMIALAHMADI, M. et al. Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 52, n. 19–20, p. 4624–4634, 2009.

KAKAÇ, S.; LIU, H. **Heat Exchangers: Selection, Rating and Thermal Design**. 2° ed. [s.l.]: CRC Press, 2002.

KLEMES, J. J. et al. **Compact Heat Exchangers For Energy Transfer Intensification**. [s.l.]: Taylor & Francis Group, 2016.

KUMANA, J. D. et al. Improved Energy Efficiency in CDUs through Fouling Control. **AIChE Spring National Meeting**. [s.l.], 2010.

KUMANA, J. Operation Effetive Fouling Control Methods for Improving CDU. **International Petroleum Refining**. [s.l.], p. 20-31, jan. 2012.

MADI, M. **Otimização do período de limpeza de trocadores de calor utilizados no refino de petróleo**. Curitiba: UTFPR: 2005.

MELO, L. F.; BOTT, T. R.; BERNARDO, C. A. **Fouling Science and Technology**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988.

OGBONNAYA, S. K.; AJAYI, O. O. FOULING PHENOMENON AND ITS EFFECT ON HEAT EXCHANGER: A REVIEW. **Frontiers in Heat and Mass Transfer**, v. 9, n. December, 4 dez. 2017.

OLUFADE, A. O.; SIMONSON, C. J. Impact of crystallization fouling on the moisture transfer resistance of a liquid-to-air membrane energy exchanger. **International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning XII**, p. 67–74, 2017.

PANCHAL, C. B. et al. **Threshold conditions for crude oil fouling**. (T. R. Bott, Ed.) *Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation*. **Anais...**New York: Begell House, 1999

PENTAL, J. K. **Design and Commissioning of a Crude Oil Fouling Facility**. [s.l.] Imperial College London, 2011.

POLLEY, G. T.; WILSON, D. I.; PUGH, S. J. Mitigation of crude oil preheat train fouling by design. **Heat Transfer Engineering**, v. 23, n. 1, p. 24–37, 2002a.

POLLEY, G. T. et al. Evaluation of laboratory crude oil threshold fouling data for application to refinery pre-heat trains. **Applied Thermal Engineering**, v. 22, n. 7, p. 777–788, maio, 2002b.

SALEH, Z., SHEIKHOESSLAMI, R., WATIKNSON, A. . Heat Exchanger Fouling by a light Australian crude oil. **Proceedings in Heat Exchanger Fouling and Cleaning fundamentals and Applications, Santa Fe**, 2003.

SHETTY, N. et al. Improved threshold fouling models for crude oils. **Energy**, v. 111, p. 453–467, 2016.

SMITH, A. D. et al. **Translating Crude Oil Fouling Testing Rig Data To the Field : a Road Map for Future Research**. p. 14–24, 2017.

SPEIGHT, J. G. **Fouling in Refineries**. [s.l: s.n.].

SRINIVASAN, M.; WATKINSON, A. P. Fouling of some Canadian crude oils. **Heat Transfer Engineering**, v. 26, n. 1, p. 7–14, 2005.

VALLE, R. O. **Determinação da Taxa de Incrustação em Trocadores de Calor com Auxílio de Métodos de Otimização**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2012.

WATKINSON, A. P. Comparison of Crude Oil Fouling Using Two Different Probes. **Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n], 2003.

WATKINSON, A. P.; WILSON, D. I. Chemical reaction fouling: A review. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 14, n. 4, p. 361–374, 1997.

WIEHE, I. A.; KENNEDY, R. J.; DICKAKIAN, G. Fouling of Nearly Incompatible Oils. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 5, p. 1057–1058, set. 2001.

WILSON, D. I.; ISHIYAMA, E. M.; POLLEY, G. T. Twenty Years of Ebert and Panchal—What Next? **Heat Transfer Engineering**, v. 38, n. 7–8, p. 669–680, 24 maio 2017.

YANG, M.; CRITTENDEN, B. Fouling thresholds in bare tubes and tubes fitted with inserts. **Applied Energy**, v. 89, n. 1, p. 67–73, 2012.

YEAP, B. L. et al. Mitigation of Crude Oil Refinery Heat Exchanger. **Chemical Engineering**, v. 82, n. January, p. 53–71, 2004.

YOUNG, A. et al. Characterization of crude oils and their fouling deposits using a batch stirred cell system. **Heat Transfer Engineering**, v. 32, n. 3–4, p. 216–227, 2011.

ZHAO, X.; CHEN, X. D. A Critical Review of basic crystallography to salt crystallization fouling in heat exchangers. **Heat Transfer Engineering**, v. 34, n. 8–9, p. 719–732, 2013.

PRODUÇÃO TÉCNICA E CIENTÍFICA

1. Artigo apresentado (pôster) em congresso:

MIGUEL JUNIOR, A. R. et al. **O Case Wisemotion sob a Ótica Neoschumpeteriana**. IV Symposium on Innovation and Technology. Salvador, 2018.

2. Capítulo de livro:

MIGUEL JUNIOR, A. R. et al. **O Case Wisemotion sob a Ótica Neoschumpeteriana**. *Ciência Tecnologia e Inovação-Desafio para um Mundo-Global*, v. 1, p. 95 – 106, Atena Editora, 2019.

3. Artigo apresentado (Apresentação Oral) em congresso:

MIGUEL JUNIOR, A. R. et al. **Estudo Comparativo de Eficiência Energética e Exergética de um processo Spray Dryer Alimentado por Energia Elétrica e Gás Natural**. XIV Congresso Ibero-Americano de Engenharia Mecânica. Cartagena: 2019.

4. Artigo aceito para apresentação oral em congresso:

MIGUEL JUNIOR, A. R. et al. **Evaluation of the Impact of Uncertainties of Measurement of Process Parameters in the Calculation of Incrustation Resistance in Crude Oil Heating Heat Exchangers**. 2019 AIChE Annual Meeting. Orlando: 2019.

ANEXO I – ESTIMATIVA DE ERRO E MEDIÇÃO DE R_f POR PONTO E POR TROCADOR

ERROS ESTIMADOS DE MEDIÇÃO POR TROCADOR DE CALOR

| PONTOS DE MEDIÇÃO | TC-02A | TC-02B | TC-03A | TC-03B | TC-05A | TC-05B | TC-06B | TC-07 | TC-08A | TC-08B | TC-09 | TC-10 | TC-11A | TC-11B | TC-12 | TC-13 | TC-14A | TC-14B | TC-15A | TC-15B |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 07/09/2018 06:07 | 11% | 11% | 21% | 59% | 25% | 17% | 38% | 10% | 9% | 10% | 10% | 10% | 12% | 12% | 12% | 15% | 13% | 12% | 9% | 9% |
| 07/09/2018 18:30 | 11% | 11% | 39% | 78% | 30% | 20% | 54% | 11% | 11% | 11% | 11% | 10% | 14% | 12% | 12% | 17% | 13% | 12% | 10% | 10% |
| 08/09/2018 05:52 | 10% | 10% | 42% | 87% | 29% | 19% | 48% | 12% | 9% | 10% | 10% | 10% | 13% | 12% | 12% | 17% | 12% | 12% | 9% | 10% |
| 08/09/2018 16:17 | 10% | 10% | 30% | 79% | 24% | 17% | 39% | 10% | 10% | 10% | 10% | 10% | 13% | 12% | 12% | 17% | 12% | 12% | 9% | 9% |
| 09/09/2018 03:49 | 9% | 9% | 27% | 68% | 23% | 19% | 38% | 10% | 9% | 10% | 10% | 10% | 13% | 13% | 11% | 16% | 12% | 12% | 9% | 9% |
| 09/09/2018 17:51 | 10% | 10% | 30% | 77% | 28% | 19% | 56% | 10% | 10% | 10% | 11% | 10% | 13% | 13% | 12% | 16% | 13% | 12% | 9% | 9% |
| 10/09/2018 09:01 | 10% | 9% | 36% | 86% | 28% | 19% | 44% | 10% | 9% | 10% | 10% | 10% | 13% | 13% | 12% | 17% | 12% | 12% | 9% | 9% |
| 11/09/2018 01:52 | 9% | 9% | 28% | 80% | 25% | 17% | 37% | 10% | 9% | 10% | 10% | 10% | 13% | 12% | 12% | 16% | 13% | 12% | 9% | 9% |
| 11/09/2018 12:15 | 9% | 9% | 35% | 122% | 26% | 17% | 44% | 10% | 10% | 10% | 11% | 10% | 13% | 12% | 12% | 17% | 13% | 12% | 9% | 9% |
| 12/09/2018 01:29 | 10% | 9% | 42% | 114% | 29% | 18% | 48% | 10% | 10% | 10% | 11% | 10% | 13% | 12% | 13% | 17% | 13% | 12% | 9% | 10% |
| 12/09/2018 14:46 | 10% | 10% | 61% | 120% | 30% | 19% | 84% | 10% | 9% | 10% | 10% | 10% | 13% | 12% | 12% | 17% | 12% | 12% | 9% | 10% |
| 13/09/2018 05:06 | 10% | 10% | 46% | 101% | 32% | 19% | 72% | 10% | 10% | 10% | 11% | 10% | 13% | 13% | 12% | 17% | 12% | 12% | 9% | 9% |
| 13/09/2018 23:44 | 11% | 11% | 56% | 107% | 31% | 19% | 49% | 10% | 9% | 10% | 10% | 10% | 13% | 12% | 11% | 17% | 12% | 12% | 9% | 10% |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----|-----|------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|
| 14/09/2018 17:50 | 10% | 10% | 53% | 123% | 32% | 19% | 54% | 10% | 10% | 10% | 11% | 10% | 13% | 12% | 12% | 17% | 13% | 12% | 9% | 9% |
| 15/09/2018 10:06 | 11% | 11% | 46% | 129% | 34% | 20% | 66% | 11% | 10% | 10% | 11% | 10% | 13% | 12% | 12% | 17% | 12% | 12% | 9% | 9% |
| 17/09/2018 06:48 | 16% | 15% | 38% | 85% | 29% | 18% | 135% | 11% | 11% | 11% | 11% | 10% | 14% | 13% | 13% | 21% | 16% | 14% | 9% | 10% |
| 18/09/2018 02:23 | 12% | 12% | 132% | 186% | 28% | 18% | 40% | 10% | 10% | 10% | 10% | 10% | 13% | 12% | 11% | 17% | 12% | 12% | 9% | 9% |
| 18/09/2018 20:29 | 12% | 11% | 71% | 159% | 26% | 19% | 34% | 10% | 9% | 10% | 9% | 10% | 13% | 12% | 11% | 18% | 12% | 12% | 9% | 9% |
| 20/09/2018 05:01 | 33% | 40% | 43% | 100% | 26% | 17% | 49% | 10% | 9% | 10% | 10% | 10% | 12% | 12% | 11% | 18% | 12% | 12% | 9% | 9% |
| 20/09/2018 19:31 | 14% | 14% | 38% | 81% | 27% | 18% | 45% | 10% | 9% | 10% | 10% | 10% | 13% | 12% | 12% | 16% | 12% | 12% | 9% | 9% |
| 21/09/2018 19:13 | 13% | 13% | 38% | 89% | 31% | 19% | 50% | 10% | 10% | 10% | 10% | 10% | 13% | 13% | 12% | 18% | 12% | 12% | 9% | 9% |
| 22/09/2018 07:23 | 13% | 13% | 32% | 71% | 28% | 19% | 57% | 10% | 9% | 10% | 10% | 10% | 13% | 13% | 12% | 18% | 12% | 12% | 9% | 9% |
| 22/09/2018 21:26 | 12% | 12% | 46% | 134% | 25% | 17% | 33% | 10% | 9% | 10% | 10% | 10% | 13% | 12% | 11% | 18% | 11% | 12% | 9% | 9% |
| 24/09/2018 13:52 | 11% | 11% | 45% | 106% | 26% | 18% | 47% | 10% | 9% | 10% | 10% | 10% | 13% | 13% | 11% | 19% | 12% | 13% | 9% | 9% |

ANEXO II – DADOS EXPERIMENTAIS DE LABORATÓRIO SELECIONADOS PARA AVALIAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

YANG & CRITTENDEN (2012)

| VELOCIDADE (M/S) | Tw (K) | dRf/dt ($\times 10^{-5}$ m ² .K/Wh) |
|------------------|--------|---|
| 0,392 | 523 | 5,69 |
| 0,784 | 523 | 17,60 |
| 0,997 | 523 | 20,30 |
| 1,479 | 523 | 20,60 |
| 1,984 | 523 | 21,60 |
| 2,993 | 523 | 16,00 |
| 3,587 | 523 | 11,90 |
| 4,000 | 523 | 2,03 |

SHETTY (2016)

| VELOCIDADE (M/S) | Tw (K) | dRf/dt ($\times 10^{-3}$ m ² .K/kWh) |
|------------------|--------|--|
| 0,49 | 607 | 6,00 |
| 0,49 | 585 | 4,20 |
| 0,49 | 590 | 3,60 |
| 0,49 | 593 | 3,00 |
| 0,49 | 600 | 2,40 |
| 0,49 | 607 | 1,80 |
| 0,49 | 531 | 4,20 |
| 0,49 | 522 | 3,60 |
| 0,49 | 530 | 3,60 |
| 0,49 | 516 | 3,00 |
| 0,49 | 521 | 3,00 |
| 0,49 | 526 | 2,40 |
| 0,35 | 553 | 150,00 |
| 0,35 | 586 | 102,00 |
| 0,35 | 605 | 42,00 |

NASR & GIVI (2006)

| VELOCIDADE (M/S) | Tw (K) | dRf/dt ($\times 10^{-7}$ m ² .K/kWh) |
|------------------|--------|--|
| 0,25 | 453 | 2,00 |
| 0,25 | 473 | 2,87 |
| 0,25 | 493 | 3,99 |
| 0,25 | 513 | 4,80 |
| 0,25 | 533 | 4,80 |
| 0,25 | 518 | 4,81 |
| 0,25 | 518 | 4,59 |
| 0,25 | 518 | 5,36 |
| 0,35 | 518 | 2,85 |
| 0,35 | 518 | 2,91 |
| 0,35 | 518 | 5,20 |
| 0,25 | 518 | 5,00 |
| 0,3 | 518 | 3,50 |
| 0,35 | 518 | 2,66 |
| 0,4 | 518 | 2,35 |

POLLEY ET AL. (2002B)

| VELOCIDADE (M/S) | Tw (K) | dRf/dt ($\times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} / \text{kWh}$) |
|------------------|--------|---|
| 0,91 | 477 | 7,00 |
| 0,91 | 481 | 25,00 |
| 0,91 | 485 | 5,00 |
| 0,91 | 489 | 2,00 |
| 0,91 | 493 | 2,00 |
| 0,91 | 497 | 6,00 |
| 0,91 | 501 | 9,00 |
| 0,91 | 505 | 37,00 |
| 1,68 | 547 | 0,00 |
| 1,68 | 550 | 21,00 |
| 1,68 | 553 | 3,00 |
| 1,68 | 556 | 1,10 |
| 1,68 | 558 | 7,00 |
| 1,68 | 561 | 26,00 |
| 2,44 | 561 | 1,50 |
| 2,44 | 567 | 2,70 |
| 2,44 | 572 | 1,20 |
| 2,44 | 578 | 5,00 |
| 2,44 | 584 | 5,00 |
| 2,44 | 589 | 72,50 |
| 3,05 | 561 | 0,50 |
| 3,05 | 589 | 1,00 |