



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**Faculdade de Engenharia Química**

Maria Gorete Valus

**FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD) APLICADA  
AO ESCOAMENTO BIFÁSICO LÍQUIDO-GÁS DO  
PETRÓLEO COM BASE EM UM MODELO CINÉTICO**

Campinas, SP – Brasil

2018

MARIA GORETE VALUS

FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD) APLICADA AO ESCOMANTO  
BIFÁSICO LÍQUIDO-GÁS DO PETRÓLEO COM BASE EM UM MODELO CINÉTICO

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia  
Química da Universidade Estadual de  
Campinas como parte dos requisitos exigidos  
para a obtenção do título de Doutora em  
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Nunhez

Coorientador: Dr. Diener Volpin Ribeiro Fontoura

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA  
PELA ALUNA MARIA GORETE VALUS  
E ORIENTADA PELO PROF. DR. JOSÉ  
ROBERTO NUNHEZ.

Campinas, SP – Brasil

2018

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 140006/2014-1

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

V249f Valus, Maria Gorete, 1974-  
Fluidodinâmica computacional (CFD) aplicada ao escoamento bifásico líquido-gás do petróleo com base em um modelo cinético / Maria Gorete Valus. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: José Roberto Nunhez.

Coorientador: Diener Volpin Ribeiro Fontoura.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fluidodinâmica computacional (CFD). 2. Escoamento bifásico. 3. Coque de petróleo. 4. Cinética. 5. Gaseificação. I. Nunhez, José Roberto, 1961-. II. Fontoura, Diener Volpin Ribeiro. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

#### Informações para Biblioteca Digital

**Titulo em outro idioma:** Computational fluid dynamics (CFD) applied to the petroleum liquid-gas two-phase flow based on a kinetic model

**Palavras-chave em inglês:**

Computational fluid dynamics

Coke formation

Two-phase flow

Kinetic

Gas generation

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Doutora em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

José Roberto Nunhez [Orientador]

Antonio Carlos Luz Lisboa

Guilherme José de Castilho

Celso Fernandes Joaquim Junior

Lucrecio Fábio dos Santos

**Data de defesa:** 21-08-2018

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Maria Gorete Valus e aprovada em 21 de agosto de 2018  
pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Prof. Dr. José Roberto Nunhez – Orientador  
FEQ/UNICAMP

---

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa  
FEQ/UNICAMP

---

Prof. Dr. Celso Fernandes Joaquim Júnior  
CEETEPS/FATEC

---

Prof. Dr. Guilherme José de Castilho  
FEQ/UNICAMP

---

Prof. Dr. Lucrécio Fábio dos Santos  
EEL/USP

A ATA da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no no  
SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

*“I live on Earth at present, and I don’t know what I am. I know that I am not a category. I am not a thing —a noun. I seem to be a verb, an evolutionary process—an integral function of the universe.”*

Richard Buckminster Fuller - 1970

## AGRADECIMENTOS

Agradeço com toda a força de minha alma ao Deus que tem me carregado em todos os momentos da minha vida.

A gratidão é a lembrança do coração! Em especial, agradeço e dedico este trabalho ao Carlos Alberto Marques Junior e Maria Angela Hidalgo pelo incentivo, apoio que me deram para que eu fosse em busca de meu sonho, mesmo passando por todas as intempéries, mostraram que seria possível transcender e seguir os caminhos na luz Divina, gratidão.

Ao Orientador Prof. José Roberto Nunhez e ao Coorientador Dr. Diener Volpin Ribeiro Fontoura, pela paciência e atenção, total colaboração em solucionar dúvidas e problemas que foram surgindo no decorrer deste trabalho, gratidão, por terem acreditado em mim! Sem vocês este projeto seria inatingível.

Um agradecimento especial aos meus pais, muitas vezes, sem entenderem a dinâmica acadêmica, mesmo assim, incentivaram com palavras humildes: “*se é bom, vai e estuda*”.

À Prof.<sup>a</sup> Lucia Mei pelo carinho e apoio, e ao Prof. Sergio Ravagnani que concedeu a oportunidade de iniciar o curso, grata.

Agradeço de coração aos funcionários da Secretaria da Pós-Graduação, do DEPRO, do CEPETRO, do DAC, das(os) bibliotecárias(os), técnicos do SIFEQ, ao corpo docente, aos coordenadores dos departamentos e da FEQ como um todo, sem vocês, nenhuma realização seria possível. Sempre prontos, compreensíveis para me auxiliar, foi muito bom conhecer a cada um de vocês.

À Silmara Cereda Pinto Fonseca Nunhez pelas correções dos artigos, sempre compreensiva e pronta, ao mesmo tempo, passando dicas para melhorar o inglês, o coração se alegra, grata.

Gratidão Antonio Marinho Barbosa Neto! Gratidão Nicolao Cerqueira Lima! Pelas discussões, sugestões que contribuíram grandemente para enriquecer a minha pesquisa e o meu conhecimento, grata.

Ao Roby Will Vencatto, irmão querido, gratidão! Pelas dicas, pelo apoio, pela presença nos momentos de desafios, incondicionalmente.

Agradeço aos amigos queridos pela companhia nas caminhadas pelo campus, no parque, pelos instantes de descontração, pela força, pelo companheirismo, mas principalmente pela compreensão e apoio incondicional.

Gratidão Danielle Cristine Nogueira de Campos!

Gratidão Rosimaura Isabel Mendes e Mendes!

Aos colegas do laboratório que convivi e trocaram as experiências de vida, tem sido de grande crescimento pessoal, agradecida.

Aos membros da banca avaliadora, agradeço-lhes infinitamente pela presença, pelo seu tempo dedicado, pela colaboração para realizar o fechamento deste trabalho.

Satisfatoriamente agradeço à agência CNPq, número 140006/2014-1, pelo suporte financeiro para que eu pudesse dedicar exclusivamente à pesquisa. Foi uma experiência riquíssima. Assim como, um agradecimento à PETROBRAS/ANP/UNICAMP número do contrato 0050.0095095.15.9, em especial, ao Engenheiro Dr. Ricardo Serfaty, que esteve sempre presente e pronto a nos ajudar.

Tenho consciência que sozinha não teria concretizado este objetivo, portanto

A todos que torceram ou intercederam por mim,

Pois,

Sabem que:

*“Sou feito o amor.*

*Onde há espaço, cresço.*

*Se me sufocar, padeço.*

*Quando me procuram, apareço.*

*Se há reciprocidade, floresço.”*

Autor desconhecido.

***ETERNAMENTE GRATA!***

## RESUMO

Os fornos são utilizados na indústria petroquímica para o preaquecimento do petróleo cru antes das operações de refino. Quando a carga flui dentro dos tubos do forno, ocorre o craqueamento térmico das frações de hidrocarbonetos que compõem o petróleo. Durante o processo de aquecimento, ocorre geração de frações mais leves de petróleo e a formação de coque. O coque adere às paredes dos tubos, reduzindo a área de fluxo e aumentando a perda de carga. Conseqüentemente, a transferência de calor é afetada. Durante o aquecimento e craqueamento térmico são gerados gases, formando um escoamento bifásico líquido-gás ao longo da tubulação.

Neste trabalho foi avaliado o escoamento bifásico líquido-gás do petróleo (betume *Athabasca*) empregando uma rede cinética de craqueamento térmico. Considerou-se o modelo de vaporização representado pela taxa de geração de gases por meio da rede cinética de Köseoglu e Phillips (1988a) aplicada para descrever a formação de coque no interior dos tubos, constituída por pseudocomponentes de acordo com a classificação SARA, que descreve a cinética de craqueamento. Posteriormente, o modelo foi implementado no *software* da ANSYS CFX.

As simulações consistiram em três condições diferentes de fluxos do petróleo na entrada do tubo e duas condições diferentes de temperatura na parede do tubo do forno. Em seguida, as alterações na concentração de coque em relação à velocidade de entrada foram avaliadas. Os resultados mostraram uma maior formação de coque a baixas velocidades e, considerando a variação das temperaturas na parede do forno, maiores concentrações de coque foram obtidas a 813 K. Concluiu-se que o modelo foi capaz de prever a formação de coque, a geração de gás e o craqueamento das frações SARA.

**Palavras-chave:** Fluidodinâmica computacional (CFD), Escoamento bifásico, Coque de petróleo, Geração de gases, Rede cinética.

## ABSTRACT

Furnaces are used in the petrochemical industry for the preheating of petroleum prior to refining operations. When the petroleum flows inside the furnace tubes, the thermal cracking of the hydrocarbon fractions that make up the petroleum occurs. During the heating process, there is a generation of lighter oil fractions and the formation of coke. The latter adheres to the pipe walls, reducing the flow area and increasing the pressure drop. Consequently, the heat transfer is affected. During heating and thermal cracking, gases are generated by forming a liquid-gas two-phase flow along the pipe.

In this work, the petroleum (Athabasca bitumen) liquid-gas two-phase flow was evaluated using a kinetic net of thermal cracking. The vaporization model represented by the rate of gas generation through Köseoglu and Phillips kinetic net (1988a) was considered. The latter is applied to describe the formation of the coke inside the tubes, which consists of pseudo-components according to the SARA classification that describes cracking kinetics. Subsequently, the model was implemented in ANSYS CFX software.

The simulations considered three different conditions of incoming petroleum flow from the tube and two different temperature conditions on the furnace tube wall. Then, the changes in the coke concentration with respect to the velocity at the inlet were evaluated. The results showed a higher formation of coke at lower velocities and, when considering the variation of the temperatures in the furnace wall, higher coke concentrations were obtained at 813 K. It was concluded that the model was able to predict the coke formation, the gas generation and the cracking of SARA fractions.

**Key-words:** Computational Fluid Dynamics, Coke Formation, Two-phase Flow, Gas Generation, Kinetic Net.

## Lista de Figuras

Figura 2.1: Esquema de fracionamento SARA de uma amostra de petróleo.....	29
Figura 2.2: Modelo de dispersão de uma molécula de asfaltenos cercada por moléculas de resina.....	32
Figura 2.3: Representação de equilíbrio de forças em asfaltenos .....	33
Figura 2.4: Macroestrutura dos asfaltenos: A) Cristalito; B) Cadeia empacotada; C) Partícula; D) Micela; E) Elo fraca da cadeia; F) Lacuna ou buraco; G) <i>Intracluster</i> ; H) <i>Intercluster</i> , I) Resinas, J) Camada simples, K) Petroporfirina, L) Metal .....	34
Figura 2.5: Diagrama ternário. Indica onde o coque está precipitado ou solubilizado no petróleo .....	36
Figura 2.6: Variação da viscosidade do petróleo com a temperatura.....	38
Figura 2.7: Modelos de crescimento de agregados de asfaltenos secundário com diferentes vias e formas. Inicialmente o empilhamento lateral promove a formação de agregados médios altamente anisotrópicos que podem formar as partículas semelhantes a “vermes” (rota A) ou semelhantes a micelas (rota B) dependendo do conteúdo relativo da resina nas amostras durante o processo de empilhamento.....	41
Figura 2.8: Aparelho Ponto de Ebulição Verdadeiro .....	42
Figura 2.9: Rendimento das frações básicas de refino sobre a PEV .....	43
Figura 2.10: Curva de destilação PEV para pseudocomponentes .....	44
Figura 2.11: Distribuição de ponto de ebulição mostrando a curva de SimDis para óleo-gás de referência .....	47
Figura 2.12: Etapas de mecanismo do craqueamento térmico de frações de petróleo .....	48
Figura 2.13: Equação da formação de coque .....	49
Figura 2.14: Modelos cinéticos propostos por Hayashitani <i>et al.</i> .....	51
Figura 2.15: Modelos cinéticos de craqueamento térmico proposto por Phillips <i>et al.</i> .....	53
Figura 2.16: Modelo de Köseoglu e Phillips de craqueamento não-catalítico .....	54
Figura 2.17: Modelos cinéticos de craqueamento térmico proposto por Köseoglu e Phillips.....	55
Figura 2.18: Tipos básicos de preaquecimento .....	57

Figura 2.19: Esquema de Fornos ilustrando os queimadores e a sequência da tubulação em seu interior .....	58
Figura 2.20: Coque formado durante a operação de um forno de preaquecimento: a) Coque aderido as paredes; b) Tubo após a limpeza do coque; c) Coque recolhido após a limpeza .....	59
Figura 2.21: Padrões de escoamentos bifásico líquido-gás em tubos horizontais. (a) <i>Bubbly Flow</i> ; (b) <i>Plug flow</i> ; (c) <i>Stratified Flow</i> ; (d) <i>Wavy Flow</i> ; (e) <i>Slug Flow</i> ; (f) <i>Annular Flow</i> .....	61
Figura 2.22: Mapa de regime de escoamento para fluxo horizontal co-corrente .....	62
Figura 2.23: Gráfico de Baker ( • ) Simulações do fluxo água-ar; ( ▪ ) Simulações para o fluxo de líquido-vapor óleo-gás.....	63
Figura 3.1: Dimensões do tubo cilíndrico a ser simulado .....	66
Figura 3.2: Geometria: Técnica <i>O-grid</i> aplicada.....	67
Figura 3.3: Malha hexaédrica <i>O-Grid</i> .....	68
Figura 3.4: Representação da rede cinética de Köseoglu e Phillips (1988a) .....	81
Figura 4.1: Perfil de velocidade da fase líquida .....	90
Figura 4.2: Perfil de temperatura do líquido para o betume.....	91
Figura 4.3: Perfil de concentração da fração mássica de coque .....	92
Figura 4.4: Perfil de velocidade da fase gasosa com 1,75 m/s de velocidade superficial na entrada e temperatura na parede de 723,15 K para o betume na escala redimensionada automática, sem campo inicial convergido.....	93
Figura 4.5: Perfil de velocidade da fase gasosa com 1,75 m/s de velocidade superficial na entrada e temperatura na parede de 723,15 K para o betume na escala redimensionada automática para simulação com campo inicial convergido .....	94
Figura 4.6: Perfil de velocidade da fase líquida com 1,75 m/s de velocidade superficial na entrada e temperatura na parede de 723,15 K para o betume na escala redimensionada automática sem campo inicial convergido.....	94
Figura 4.7: Perfil de velocidade da fase líquida com 1,75 m/s de velocidade superficial na entrada e temperatura na parede de 723,15 K para o betume na escala redimensionada automática com campo inicial convergido .....	95
Figura 4.8: Perfil de velocidade da fase líquida para a velocidade superficial de entrada igual a 1,25 m/s, temperatura na parede de 723,15 K .....	96
Figura 4.9: Perfil de velocidade da fase líquida para a velocidade superficial de entrada igual a 1,50 m/s, temperatura na parede de 723,15 K .....	96

Figura 4.10: Perfil de velocidade da fase líquida para a velocidade de entrada superficial igual a 1,75 m/s, temperatura na parede de 723,15 K.....	97
Figura 4.11: Perfil de velocidade da fase gasosa para a velocidade superficial de entrada igual a 1,25 m/s, temperatura na parede de 723,15 K.....	98
Figura 4.12: Perfil de velocidade da fase gasosa para a velocidade superficial de entrada igual a 1,50 m/s, temperatura na parede de 723,15 K.....	98
Figura 4.13: Perfil de velocidade da fase gasosa para a velocidade superficial de entrada igual a 1,75 m/s, temperatura na parede de 723,15 K.....	99
Figura 4.14: Concentração de coque no interior do tubo cilíndrico para a velocidade de entrada igual a 1,25 m/s, temperatura na parede de 723,15 K.....	100
Figura 4.15: Concentração de coque no interior do tubo cilíndrico para a velocidade de entrada igual a 1,5 m/s temperatura na parede de 723,15 K.....	100
Figura 4.16: Concentração de coque no interior do tubo cilíndrico para a velocidade de entrada igual a 1,75 m/s temperatura na parede de 723,15 K.....	101
Figura 4.17: Concentração de coque no interior do tubo cilíndrico para a velocidade de entrada igual a 1,50 m/s na escala redimensionada automática, temperatura na parede de 723,15 K.....	102
Figura 4.18: Fração volumétrica gasosa para a velocidade de entrada igual 1,50 m/s, temperatura na parede de 723,15 K.....	102
Figura 4.19 Perfil de velocidade da fase líquida para a velocidade superficial de entrada igual 1,50 m/s, temperatura na parede de 813 K.....	104
Figura 4.20: Perfil de velocidade da fase gasosa para a velocidade superficial de entrada igual 1,50 m/s, temperatura na parede de 813 K.....	104
Figura 4.21: Perfil de coque no interior do tubo cilíndrico para a velocidade de entrada igual 1,50 m/s, temperatura na parede de 813 K.....	105
Figura 4.22: Perfil de concentração de coque em diferentes condições de velocidade na entrada e temperatura na parede para o betume na escala redimensionada automática ....	106
Figura 4.23: Perfil de fração volumétrica gasosa com condições de velocidade de 1,25 m/s, 1,50 m/s e 1,75 m/s na entrada e temperatura na parede de 723,15 K e 813 K para o betume na escala redimensionada .....	108
Figura 4.24: Perfil de concentração de saturados em diferentes condições de velocidade na entrada e temperatura na parede para o betume na escala redimensionada automática.....	110

Figura 4.25: Perfil de concentração de aromáticos em diferentes condições de velocidade na entrada e temperatura na parede para o betume na escala redimensionada automática..... 111

Figura 4.26: Perfil de concentração de resinas em diferentes condições de velocidade na entrada e temperatura na parede para o betume na escala redimensionada automática .... 112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Análise SARA associada às propriedades físicas do petróleo .....	30
Tabela 3.1 Coeficientes do modelo de turbulência $k - \varepsilon$ padrão .....	80
Tabela 3.2: Parâmetros cinéticos de modelo. ....	82
Tabela 3.3: Velocidades do escoamento, temperaturas nas paredes, domínios e dimensões do tubo .....	85
Tabela 3.4: Propriedades físico-químicas dos fluidos.....	86
Tabela 3.5: Pseudocomponentes para o Betume <i>Athabasca</i> . ....	86
Tabela 3.6: Condições gerais para o escoamento do petróleo.....	87

# NOMENCLATURA

## Letras latinas

$A_{\alpha\beta}$	Massa específica de área interfacial entre as fases $\alpha$ e $\beta$
$A$	Fator de frequência na Equação de Arrhenius
$C_p$	Capacidade de calor específico
$C_{\varepsilon 1}$	Constante empírica do modelo de turbulência $k - \varepsilon$
$C_{\varepsilon 2}$	Constante empírica do modelo de turbulência $k - \varepsilon$
$C_D$	Força de arrasto total
$d$	Diâmetro médio
$E$	Energia de ativação
$E_0$	Número de Eötvös
$g$	Aceleração da gravidade terrestre
$H$	Entalpia estática
$K$	Unidade de temperatura Kelvin
$M_{\alpha\beta}^D$	Força de arrasto interfacial
$M_{\alpha\beta}^{TD}$	Força de dispersão turbulenta
$M_{\alpha\beta}^{LUB}$	Força de lubrificação na parede
$M_{\alpha\beta}^{VM}$	Força de massa virtual
$M_{\alpha\beta}^L$	Força de sustentação
$M_S$	Força devido à pressão dos sólidos
$M_w$	Massa molecular
$M$	Número de Morton
$M$	Transferência de momento
$Pr$	Número adimensional de Prandtl
$P_{abs}$	Pressão absoluta
$p$	Pressão
$P_k$	Taxa de geração de energia cinética
$Q$	Transferência de calor
$R$	Constante universal dos gases
$r$	Fração volumétrica
$Re$	Número adimensional de Reynolds

$S$	Termo fonte
$T$	Temperatura
$t$	Tempo
$U$	Velocidade
$x_i$	Fração mássica dos pseudocomponentes da fase líquida

## Letras Gregas

$\alpha$	Fase $l$ ou $g$
$\beta$	Referente a outra fase
$\Gamma$	Taxa de fluxo de massa da interfase
$\varepsilon$	Taxa de dissipação turbulenta
$\lambda$	Condutividade térmica
$\mu$	Viscosidade
$\rho$	Massa específica da fase
$\sigma$	Tensão superficial
$\sigma_\varepsilon$	Constante empírica do modelo de turbulência $k - \varepsilon$
$\sigma_k$	Constante empírica do modelo de turbulência $k - \varepsilon$
$\Delta\rho$	Diferença de massa específica entre as fases
$\partial$	Derivada parcial
$\tau$	Tensor tensões

## SIGLAS

<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<i>API</i>	<i>American Petroleum Institute</i>
<i>APPI</i>	<i>Atmospheric Pressure Photoionization</i>
<i>bbI</i>	Barril (unidade de medida de volume aplicada, em geral, ao petróleo cru)
<i>CII</i>	<i>Colloidal Instability Index</i>
<i>CFD</i>	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
<i>DNS</i>	<i>Direct Numerical Simulation</i>
<i>DSC</i>	Calorimetria exploratória Derivada
<i>DTA</i>	Análise Térmica Diferencial
<i>DTG</i>	Termogravimetria Derivada
<i>EDP's</i>	Equações Diferenciais Parciais
<i>ESI</i>	<i>Electrospray Ionization</i>
<i>FT-ICR</i>	<i>Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance</i>
<i>FTIR</i>	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
<i>LES</i>	<i>Large Eddy Simulation</i>
<i>MDF</i>	Métodos das Diferenças Finitas
<i>MEF</i>	Método dos Elementos Finitos
<i>MS</i>	<i>Mass Spectrometry</i>
<i>NBP</i>	<i>Normal Boiling Point</i>
<i>NIR</i>	Espectroscopia no Infravermelho próximo
<i>OpenFOAM</i>	<i>Open Field Operation And Manipulation</i>
<i>PAHs</i>	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> - Poliaromáticos
<i>PEV</i>	Ponto de Ebulição Verdadeiro
<i>PLIC</i>	<i>Piecewise Linear Interface Calculation</i>
<i>RMN</i>	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
<i>RMS</i>	Resíduo Médio quadrático
<i>RANS</i>	<i>Reynolds Averaged Navier-Stokes</i>
<i>SAFT</i>	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i>

<i>SARA</i>	Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos
<i>SimDis</i>	Destilação Simulada
<i>TBP</i>	<i>True Boiling Point</i>
<i>TGA</i>	Análise Termogravimétrica
<i>TG</i>	Termogravimetria
<i>VOF</i>	<i>Volume Of Fluid method</i>
<i>XRD</i>	<i>X-Ray Diffraction</i>

## SÍMBOLOS

$£$	Libra esterlina – moeda oficial do Reino Unido
$\nabla$	Operador diferencial <i>nabla</i>

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Objetivos	26
1.1.1	Objetivo Geral	26
1.1.2	Objetivos Específicos	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	Caracterizações do petróleo	27
2.1.1	Fracionamento SARA	28
2.2	A influência dos asfaltenos na formação de coque	35
2.2.1	Curva PEV- Ponto de Ebulição Verdadeiro	41
2.2.2	Curvas de destilação ASTM	44
2.2.3	Métodos Térmicos e Espectroscópicos aplicados na análise de petróleo cru	45
2.2.4	Destilação Simulada - SimDis	46
2.3	Modelos cinéticos, mecanismos de reações e craqueamento térmico na formação de coque de petróleo cru	47
2.4	Fornos de preaquecimento de petróleo	56
2.5	Padrões de Fluxo no interior de tubos horizontais	59
3	METODOLOGIA E MODELAGEM DAS SIMULAÇÕES DOS CASOS ESTUDADOS	64
3.1	Geometria	65
3.2	Geração de malha	66
3.3	Método dos Volumes Finitos (MVF)	69
3.4	Abordagem Euleriana-Euleriana	70
3.5	Equações de Transporte	70
3.5.1	Equação de Conservação de Massa	71
3.5.2	Equação de Transferência de energia	71
3.5.3	Equação de Conservação da Quantidade de Momento	72
3.6	Forças interfaciais	73
3.7	Modelo de turbulência	78
3.8	Equação de Estado	80
3.9	Rede cinética para a modelagem da transferência de massa multicomponente	81

3.10	Mudança de fase: Geração de gases por craqueamento térmico	83
3.11	Condições gerais para a simulação do escoamento bifásico	84
3.12	Recursos Utilizados	87
4	RESULTADOS	88
4.1	Teste de implementação do modelo matemático com estudo de caso 2D	89
4.2	Resultados e comparação de teste para aceleração de convergência numérica	92
4.3	Resultados obtidos para a velocidade de entrada de 1,25 m/s, 1,50 m/s e 1,75 m/s, temperatura de parede de 723,15 K	95
4.4	Resultados obtidos para a velocidade de entrada de 1,50 m/s e temperatura da parede de 813 K	103
4.5	Resultados e comparação entre as concentrações de coque para as diferentes condições simuladas	105
4.6	Resultados e comparação para as frações volumétricas gasosas em escala redimensionada para diferentes velocidades e temperaturas	107
4.7	Resultados e comparação entre as concentrações dos pseudocomponentes SARA	109
5	CONCLUSÕES	115
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
7	REFERÊNCIAS	117

# 1 INTRODUÇÃO

O petróleo e seus derivados exercem importância incontestável na sociedade pós-moderna, mesmo com a crescente busca por matérias-primas alternativas. Desde a Antiguidade sua relevância pode ser comprovada por meio de menções bíblicas e registros históricos que há quase seis mil anos relatam o conhecimento e aplicações do petróleo bruto. Por exemplo, conforme a citação de Gênesis 6:14, Noé usou betume para calafetar a arca por dentro e por fora. Outro registro, indicou que os egípcios empregavam o petróleo no processo de mumificação de seus mortos e também utilizavam o betume para unir os blocos de rochas das pirâmides. Na antiga Mesopotâmia, também, o petróleo era utilizado na pavimentação de estradas; e no século II, os chineses foram pioneiros na extração do petróleo, canalizando-o por meio de bambu (CEPA, 1999).

Na atual era da pós-modernidade, uma variedade de produtos pode ser obtida do petróleo por diferentes rotas de processamento químico. Dessa forma, a aplicação dessa matéria-prima alcança desde áreas como a de cosméticos (óleos, perfumes, xampus, tinturas entre outros) ou para obtenção de produtos como a borracha sintética, lubrificantes, remédios, produtos de limpeza, concreto asfáltico, tecidos sintéticos (náilon, acrílico, poliéster), alimentos (corantes, conservantes, flavorizantes, fertilizantes artificiais, pesticidas), plásticos (painéis solares, embalagens entre outros) e combustíveis (gasolina, óleo diesel). No Azerbaijão, por exemplo, utiliza o petróleo bruto com finalidade terapêutica (EURONEWS, 2014).

A obtenção dos derivados do petróleo ocorre por meio de diversos processos de refino, cujas etapas ocorrem predominantemente em regime de escoamento multifásico em dutos. O termo escoamento multifásico se refere a um escoamento contendo duas ou mais fases separadas por interfaces, e no caso de um escoamento bifásico, o escoamento constitui-se por uma fase dispersa e uma fase contínua. A fase dispersa pode ser tratada como bolhas de gás, gotas de líquidos, partículas sólidas ou meio gasoso enquanto que a fase contínua pode ser caracterizada por um meio líquido ou gasoso. Nesta tese busca-se aprofundar o conhecimento sobre o escoamento bifásico líquido-gás de petróleo (betume *Athabasca*) de um segmento de tubo em um forno petroquímico (EKAMBARA, 2008; FONTOURA, 2013; FONTOURA *et al.*, 2013; FONTOURA e NUNHEZ, 2015).

Em fornos petroquímicos, o petróleo cru entra em temperaturas baixas. Ao longo do percurso no interior dos tubos, o fluido aquece, por meio do ganho de energia, e

consequentemente as frações de hidrocarbonetos que compõem o petróleo vaporizam de acordo com seu ponto de ebulição na mistura. Neste processo de ebulição, também ocorre o craqueamento térmico de hidrocarbonetos que está associado à deposição indesejável de incrustações, conhecidas como coque, que são responsáveis pelo aumento da perda de carga e a redução na eficiência de transferência de calor (FAHIM *et al.*, 2012).

De um modo geral, as incrustações de petróleo cru nos fornos de preaquecimento são um problema operacional crônico nas refinarias, que comprometem a recuperação de energia nesses sistemas, acarretando no aumento da manutenção dos tubos, elevando o custo operacional efetivo.

Panchal (1995) estimou que os custos de manutenção para remoção das incrustações nas unidades de destilações de petróleo cru podem alcançar até US\$1,3 bilhões por ano, isto somente nos Estados Unidos. Yeap *et al.* (2004) indicaram que os custos de processamento em uma refinaria de 100.000 bbl /dia estariam em torno de £ 12.000 por dia, com uma perda de produção de 10%, assumindo um custo marginal perdido de £ 1,2 /bbl na produção. Diante dos altos custos operacionais e de manutenção, melhorias são necessárias, contudo são dificultadas pela falta de conhecimento dos efeitos dinâmicos da perda de carga, das incrustações e da transferência de calor nos tubos durante o processamento do petróleo cru em fornos. Porém, atualmente, é possível usar técnicas de modelagens computacionais para otimizar o processo de remoção das incrustações e assim reduzir os custos e os danos ambientais decorrentes.

O avanço tecnológico na área computacional e, consequentemente, o aumento da velocidade de processamento geraram ferramentas que auxiliam o estudo do comportamento de fluidos. Uma delas, é a técnica da modelagem com uso da Fluidodinâmica Computacional – CFD (*Computational Fluid Dynamics*). Esta tem se tornado uma metodologia abrangente e eficaz para resolver e compreender complexos fenômenos de transporte e reações aplicados à engenharia moderna.

A modelagem e simulação com CFD empregada no processo de refino de petróleo cru em fornos petroquímicos viabiliza entender o comportamento da mistura complexa de hidrocarbonetos, muitos dos quais desconhecidos. É difícil prever as reações reais que ocorrem para cada espécie química (FONTOURA, 2013). Uma forma de contornar esse revés, é associar os compostos do petróleo em grupos de moléculas conforme a semelhança de suas propriedades, denominadas de pseudocomponentes.

As equações de transporte que estabelecem o modelo matemático utilizando CFD são obtidas por meio de balanços de massa, energia e quantidade de movimento para a fase líquida, fase gasosa e aos pseudocomponentes, que correspondem às espécies químicas. Os balanços são aplicados a cada espécie química existente na fase, representadas pelo modelo CFD tridimensional bifásico líquido-gasoso. A fase líquida é tratada como a fase contínua e a gasosa considerada como uma fase dispersa. A abordagem multifásica Euleriana-Euleriana é adotada para modelar o escoamento, considerando que o sistema é constituído de duas fases interpenetrantes que interagem entre si. Estas interações são aplicadas em todas as equações de transportes e são calculadas de acordo com as características de cada sistema.

Para se estudar a formação de coque e a geração de gás no interior dos tubos dos fornos petroquímicos, esta tese é estabelecida como o prosseguimento ao trabalho de Fontoura (2013).

O eixo principal ao seguimento da pesquisa do Fontoura (2013) foi aplicar a rede cinética de craqueamento térmico, na qual estejam inseridos a metodologia SARA para classificar os pseudocomponentes e o coque. A rede cinética aplicada em seu trabalho, não possui a previsão de geração de gás, a qual foi considerado neste trabalho.

O modelo cinético aplicado para este trabalho foi desenvolvido por Köseoglu e Phillips (1988a, b, c, d) que atende a premissa adotada. Neste caso, as propriedades do betume *Athabasca* foi utilizado como petróleo estudado aplicando a rede cinética.

Fontoura (2013) realizou a modelagem matemática do craqueamento térmico e a mudança de fase de petróleo no interior de um seguimento de tubo cilíndrico em um forno de preaquecimento. O estudo foi realizado num tubo de 25 metros de comprimento e 6 polegadas de diâmetro correspondendo ao início da tubulação do forno. Na modelagem, Fontoura (2013) considerou uma rede cinética composta por sete pseudocomponentes descrita por Mendonça (1998) que adota como base a classificação SARA para caracterizar a carga de petróleo. As simulações com uso de CFD foram realizadas utilizando *software* livre, *OpenFOAM*.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o escoamento bifásico líquido-gás do petróleo por fluidodinâmica computacional empregando uma rede cinética de craqueamento térmico, considerando a mudança de fase.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Implementar um modelo de vaporização utilizando uma rede cinética para craqueamento térmico que descreva a formação de gás;
- Aplicar uma rede cinética para previsão de craqueamento dos pseudocomponentes;
- Avaliar o comportamento fluidodinâmico bifásico líquido-gás;
- Prever a formação de coque pelo modelo;
- Prever a formação da fase gasosa;
- Avaliar a estabilidade do modelo desenvolvido.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordadas características e conceitos da literatura correlacionados ao modelo estudado, aplicando Fluidodinâmica Computacional.

### 2.1 Caracterizações do petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de vários compostos, com predominância de hidrocarbonetos, assim como por compostos oxigenados, sulfurados e nitrogenados. Por meio das técnicas de ionização utilizadas em petroleômica ESI (*Electrospray Ionization*) e APPI FT-ICR MS (*Atmospheric Pressure Photoionization, Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*), foram caracterizadas amostras de petróleo cru que demonstraram a complexidade desta mistura pela presença de mais de 60.000 compostos elementares  $^{12}\text{C}_c\text{}^{1}\text{H}_h\text{}^{14}\text{N}_n\text{}^{16}\text{O}_o\text{}^{32}\text{S}_s$  (MARSHALL e RODGERS, 2008). Na mistura de hidrocarbonetos, na mesma molécula, podem estar presentes estruturas aromáticas, cadeias parafínicas e naftênicas, e a complexidade aumenta com o aumento dos intervalos de ebulição das frações de petróleo (SPEIGHT, 2004) pois, quanto maior for a temperatura, mais coque será formado.

O petróleo cru pode ser caracterizado em frações constituintes de pseudocomponentes, de acordo com os pontos principais de ebulição dos compostos que se agrupam por características de suas propriedades físico-químicas, que são tratados como se fossem uma única substância. A determinação da sua composição é feita comumente por meio do agrupamento fracional de Saturados, que são os alcanos normais, isoalcanos e cicloalcanos; de Aromáticos, que são os hidrocarbonetos mono, di e poliaromáticos; de Resinas, que são as frações constituintes de moléculas polares contendo heteroátomos N, O ou S; e de Asfaltenos, que são moléculas de massa molar maior do que as resinas, a qual pode ser obtida por meio do método de fracionamento SARA (THOMAS, 2001; FAHIM *et al.*, 2012).

Matos e Guirardello (2002) aplicaram em seu trabalho um modelo cinético proposto por Krishna e Saxena (1989), no qual as espécies químicas envolvidas no processo de hidrocrackeamento de frações pesadas de petróleo foram classificadas e agrupadas como aromáticos, naftalenos e parafinas. Matos e Guirardello (2002) concluíram que estes pseudocomponentes utilizados no modelo cinético reproduziram bem os dados encontrados na literatura e pode ser aplicado em diferentes condições a diferentes óleos.

Fontoura (2013) desenvolveu um modelo matemático fluidodinâmico para escoamento bifásico Euleriano-Euleriano aplicando uma rede para a reação de craqueamento do petróleo utilizando a metodologia SARA. Considerou sete pseudocomponentes, a saber: Destilados, Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos solubilizados, Asfaltenos depositados e Coque. Verificou que o modelo foi apropriado para prever a formação de coque.

Devido à complexidade da composição do petróleo tem se tornado evidente a necessidade de padronização de métodos de análise do petróleo internacionalizado. A diversidade e complexidade destes métodos têm se tornado ainda mais marcante devido às características mais ácidas e com maior teor de enxofre na composição do petróleo.

Dentre os métodos de caracterização, o fracionamento por destilação se destaca devido à vasta aplicação na indústria petroquímica (PEV - Ponto de Ebulição Verdadeiro, ASTM - *American Society for Testing and Materials*, Cromatografia Gasosa). A escolha do método depende das características do composto a ser analisado, e no caso do petróleo, quanto mais pesado for, maior será o número de compostos presentes, o que requer a utilização de métodos mais sofisticados e apropriados. Seguem-se a seguir alguns destes métodos.

### 2.1.1 Fracionamento SARA

O fracionamento SARA é um método de separação cromatográfico de compostos ou produtos de petróleo em grupos ou classes. A aplicação deste método na separação do petróleo cru, fundamentado nas diferenças de solubilidade e polaridade das frações, o divide em quatro frações principais de grande relevância para a indústria petroquímica. São elas: os Saturados, os Aromáticos, as Resinas e os Asfaltenos. Esta técnica tradicional emprega precipitação seletiva seguida de técnicas cromatográficas.

Primeiramente, o método SARA foi descrito em 1972 nos trabalhos de Jewell, nos quais foram utilizadas três técnicas cromatográficas, sendo elas: cromatografia de adsorção, cromatografias de coordenação e de troca iônica, as quais foram empregadas para realizar o fracionamento de resíduos pesados de destilação de petróleo (JEWELL, 1972). Desde então, as técnicas cromatográficas têm sido utilizadas na determinação de grupos de compostos de petróleo, sendo que há dois métodos padrão ASTM para separação SARA. São eles:

a) ASTM D2007-11: *Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method.*

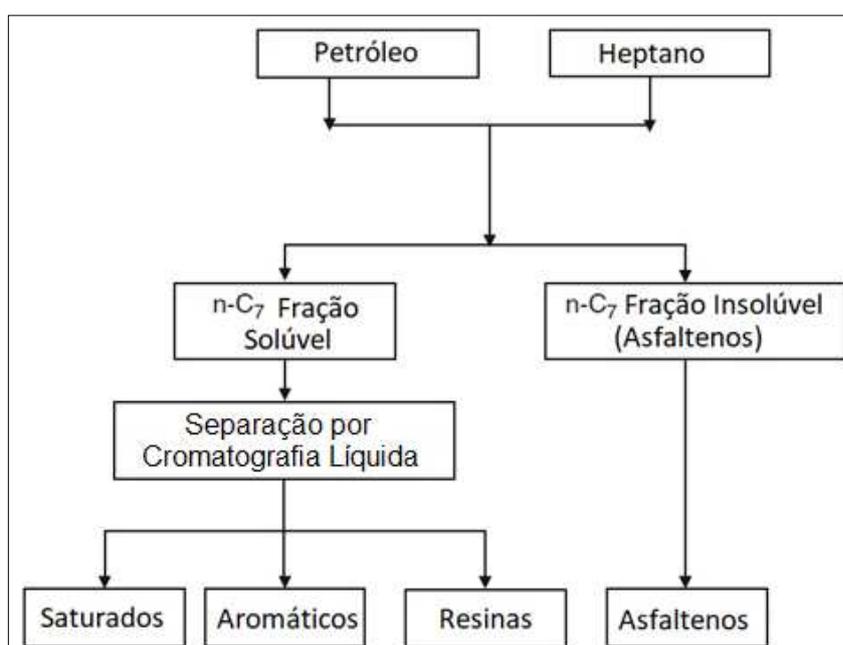
b) ASTM D4124-09: *Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions.*

Estas técnicas são fundamentadas em procedimentos de cromatografia clássica, sendo, portanto, lentas, caras e laboriosas para serem utilizadas em rotina de laboratório.

O funcionamento da metodologia de separação SARA está embasado na interação diferencial dos compostos presentes nas frações com uma coluna de fase normal.

A separação destas quatro classes de compostos é feita em diferentes estágios. A primeira etapa da metodologia consiste na precipitação dos asfaltenos, realizada geralmente com adição de n-heptano e, em seguida, na separação por filtração. A porção solúvel, denominada maltenos, consiste na mistura de resinas e óleos solúveis obtidos da filtração (ANDERSEN e SPEIGHT, 2001). Para se obter as frações de saturados, aromáticos e resinas, geralmente utilizam-se colunas cromatográficas de vidro, onde ocorre a percolação com solventes orgânicos de diferentes solubilidades. A Figura 2.1 mostra um diagrama de fracionamento em grupo SARA, como descrito por Fahim *et al.* (2012).

Figura 2.1: Esquema de fracionamento SARA de uma amostra de petróleo.



Fonte: Fahim et al. (2012)

As propriedades físicas do petróleo como a massa específica, a viscosidade, o ponto de ebulição e a cor, dentre outras, variam de acordo com a quantidade de componentes SARA. A Tabela 2.1 ilustra a composição SARA de cada amostra de petróleo correlacionada as propriedades do petróleo.

Tabela 2.1: Análise SARA associada às propriedades físicas do petróleo

		Propriedades Físicas		
		Polar	Baixa massa específica	Baixa aromaticidade
Saturados	MALTENOS	↓	↓	↓
Aromáticos				
Resinas				
Asfaltenos				
		Mais polar	Alta massa específica	Alta aromaticidade

Fonte: Ancheyta (2011)

A seguir, os saturados, os aromáticos, as resinas e os asfaltenos são descritos, citando algumas propriedades das suas composições.

- **Saturados**

A fração dos saturados consiste em compostos alifáticos. Os átomos destes hidrocarbonetos são ligados por meio de ligações simples do tipo  $\sigma$  (Sigma). Eles não possuem ligações duplas entre os átomos de carbono, mas incluem alcenos de cadeia linear e ramificada, assim como cicloalcanos - naftênicos. O alto teor de compostos saturados na fração indica baixa fração de aromáticos e de resinas, portanto há possibilidades de que esse petróleo seja altamente instável.

- **Aromáticos**

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos cíclicos insaturados constituídos por um ou mais anéis benzênicos, sem ou com ramificações laterais. Seu teor pode variar muito e

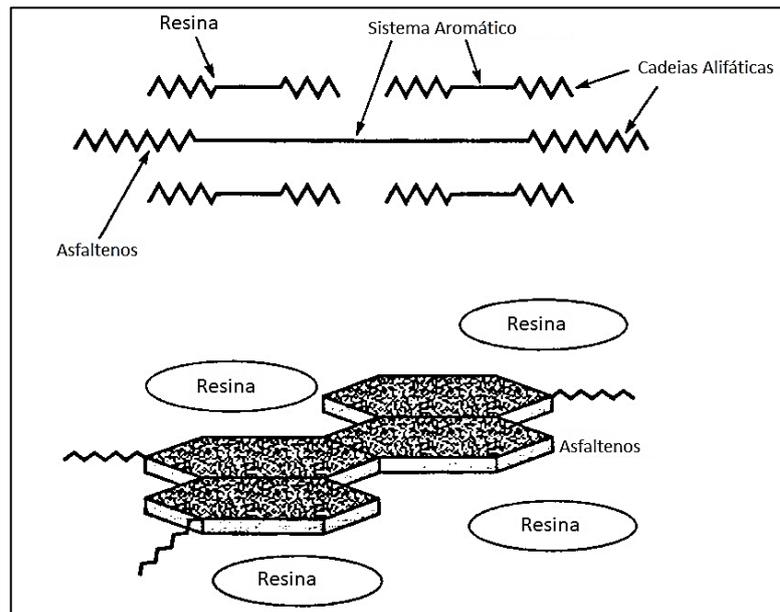
recebem as denominações dependendo do número de anéis de benzeno na sua estrutura, sendo mono, di, tri ou poliaromáticos (PAHs).

Os derivados de benzeno que incluem os anéis “fundidos” como o naftaleno, fenantreno, entre outros, também conhecidos como aromáticos polinucleares. Estes estão concentrados em frações pesadas do petróleo e favorecem para a deposição do coque. Como exemplo, os radicais alquil aromáticos podem participar nas reações de condensação que contribuirá no surgimento de anéis aromáticos “fundidos”. Mais de 85% dos hidrocarbonetos aromáticos em petróleo bruto contêm um ou mais substituintes alquil nos seus anéis aromáticos. Kissin (1998) afirma que a distribuição do peso molecular dos compostos aromáticos no petróleo é provavelmente controlada pela temperatura e duração dos últimos estágios de catagênese da maturação do petróleo. Esta distribuição correlaciona-se com a distribuição de n-alcenos como uma função do seu número de carbono. Dados apresentados sobre isomerização de compostos aromáticos individuais e distribuição aromática em petróleos crus sugerem que compostos aromáticos gerados em reações de craqueamento sofrem extensa isomerização e troca de substituintes alquil. Essas reações resultam em uma randomização quase completa dos tipos de substituintes alquil e suas posições nos anéis aromáticos.

- **Resinas**

As resinas operacionalmente são definidas como uma fração solúvel em alcanos leves como pentano e heptano, porém insolúvel em propano líquido; formadas por cadeias complexas de radicais de hidrocarbonetos policíclicos, muitas vezes, apresentam heteroátomos como enxofre, oxigênio e nitrogênio com altas massas molares na ordem de 3.000 kg/kmol. Possuem constituintes polares. Elas atuam como agentes estabilizantes que mantêm a dispersão coloidal dos asfaltenos presentes no petróleo, sendo assim a quantidade de resinas é extremamente importante na composição da fração. Possuem uma forte tendência de associar-se aos asfaltenos devido a sua carga oposta e adsorvidas por eles para se tornar um escudo protetor para os asfaltenos e ao serem removidos de resinas, podem precipitar. Como exemplo, o modelo de dispersão é apresentado na Figura 2.2.

Figura 2.2: Modelo de dispersão de uma molécula de asfaltenos cercada por moléculas de resina

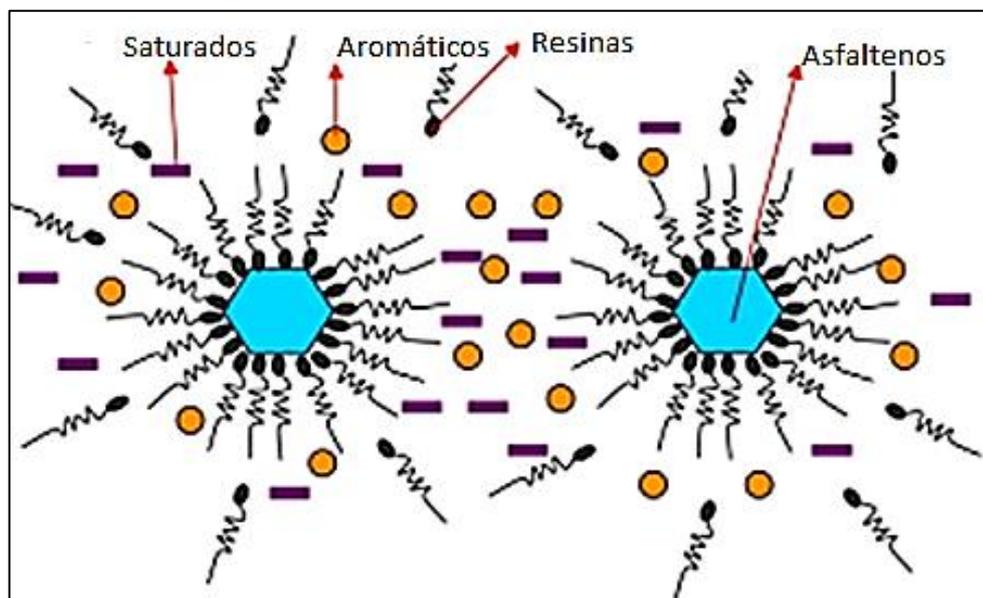


Fonte: Andersen e Speight (2001)

Leontaritis e Mansoori (1987) propuseram um modelo termodinâmico coloidal para prever a floculação de asfaltenos. Supõem que os asfaltenos existem como partículas sólidas em suspensão coloidal estabilizadas pelas resinas adsorvidas em suas superfícies (LEONTARITIS e MANSOORI, 1987). O particionamento de resinas entre a superfície coloidal e o meio circundante controla a solubilidade dos asfaltenos. Se tiver uma quantidade suficiente de resinas desorvidas, os asfaltenos serão desestabilizados e precipitados (AGRAWALA e YARRANTON, 2001).

Sendo assim, as resinas são consideradas um componente crucial na manutenção das micelas de asfaltenos, isto é, agregados de moléculas de asfaltenos em suspensão. A Figura 2.3 mostra o equilíbrio de forças entre as moléculas de resinas adsorvidas e partículas de asfaltenos e as resinas cercadas por aromáticos. Considerando petróleo cru como um sistema coloidal a interação e a influência na estabilidade dos pseudocomponentes está relacionada ao poder de peptização das resinas, ao efeito solvente dos aromáticos, às propriedades precipitantes dos saturados e à tendência de floculação dos asfaltenos, em que as resinas e os asfaltenos cumprem a fase dispersa enquanto que os aromáticos e os saturados formam a fase contínua (ASHOORI *et al.*, 2017).

Figura 2.3: Representação de equilíbrio de forças em asfaltenos



Fonte: Ashoori *et al.* (2017).

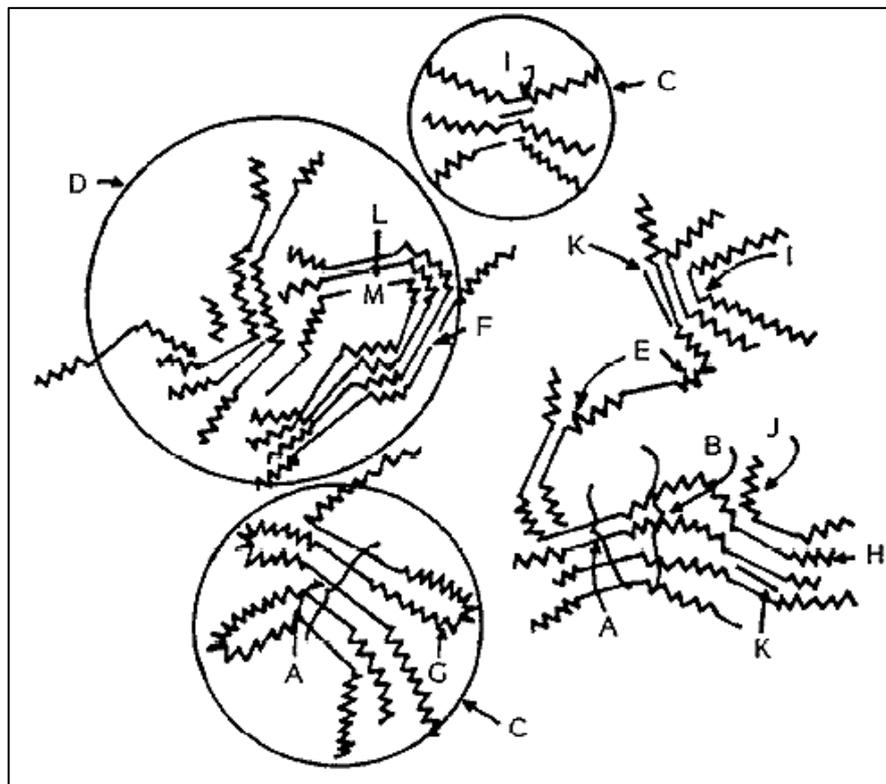
- **Asfaltenos**

Os asfaltenos são comumente definidos como uma fração solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, como o tolueno ou benzeno a quente, e insolúvel em n-alcenos, n-heptano e n-hexano. Considera-se que representam os componentes mais pesados e polares do petróleo bruto e encontram-se dispersos na forma coloidal. Possuem alto peso molecular e componentes aromáticos não voláteis possuem uma estrutura molecular de alta complexidade. Uma molécula de asfaltenos possui em torno de 50% de átomos de carbono saturado. São macromoléculas contendo compostos aromáticos e núcleos naftênicos, cadeias alifáticas e heteroátomos, como o nitrogênio, oxigênio e enxofre. Em baixas concentrações, possuem características para precipitar e agregar causando danos em diferentes fases do petróleo cru em processamento.

As estruturas moleculares de resinas e dos asfaltenos são semelhantes, ricas em heteroátomos, formados por anéis aromáticos condensados ligados e anéis naftênicos e cadeias laterais parafínicas. Os asfaltenos se diferenciam das resinas pelo maior tamanho do agregado molecular ou micela, possuem moléculas grandes de anéis aromáticos condensados agem como precursores de coque. As micelas estão associadas aos componentes não-porfirínicos dos metais, podem precipitar diluídos com solventes alifáticos e constituem a segunda fase dentro do óleo. Os asfaltenos têm uma tendência para se autoassociarem (micelas), tanto em modelos

de petróleos crus como em solventes orgânicos (SUBRAMANIAN *et al.*, 2016) pois tem a característica de surfactante natural ou anfifílica. A sua massa molecular varia entre 400 a 1.500 *g/mol* e um composto pouco compreendido entre os SARA. Na Figura 2.4 pode ser vista uma estrutura hipotética para os asfaltenos.

Figura 2.4: Macroestrutura dos asfaltenos: A) Cristalito; B) Cadeia empacotada; C) Partícula; D) Micela; E) Elo fraco da cadeia; F) Lacuna ou buraco; G) *Intracluster*; H) *Intercluster*, I) Resinas, J) Camada simples, K) Petroporfirina, L) Metal



Fonte: Köseoglu e Phillips (1988a)

Köseoglu e Phillips (1988a) no modelo de craqueamento de asfaltenos proposto, Figura 2.4, afirmaram que este tipo de estrutura nos processos térmicos se desdobra e se rompe com o aumento de temperatura, ocorrendo destruição de micelas dos asfaltenos pela remoção de metais como vanádio e níquel que garantem as suas associações aos asfaltenos. No entanto, este tipo de estrutura relacionada aos asfaltenos justifica o valor elevado da massa molar mencionado para os mesmos e a redução da massa molecular exigirá ruptura parcial das ligações dos elos fracos.

Ashoori *et al.* (2017) investigaram a estabilidade do petróleo cru correlacionando os pseudocomponentes SARA usando sete tipos diferentes de petróleos com suas composições diferentes e observando o papel destas frações na estabilidade de asfaltenos. Aplicaram a técnica *Colloidal Instability Index* (CII) que é uma expressão matemática com a soma de asfaltenos e saturados (floculantes) dividido pela soma de aromáticos e resinas (peptizantes) com abordagem para determinar a instabilidade do petróleo baseado na composição química do petróleo cru. O estudo demonstrou que a estabilidade dos asfaltenos é um fenômeno que está relacionado ao comportamento de todos os pseudocomponentes e que não pode ser associado apenas a um deles, individualmente.

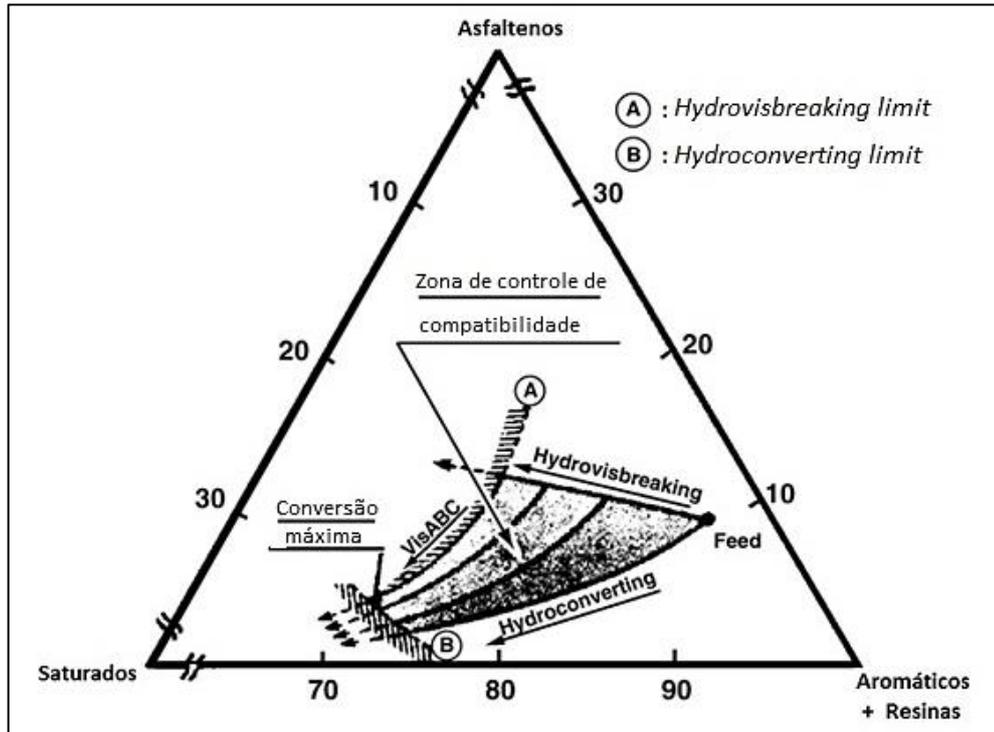
## 2.2 A influência dos asfaltenos na formação de coque

A indústria petroquímica tem enfrentado um grande desafio para manusear a precipitação e deposição de asfaltenos durante a produção, no processamento e no transporte de petróleo, uma vez que os asfaltenos ocasionam danos, como por exemplo, no processo do petróleo cru em tubos de fornos de preaquecimento. Os asfaltenos são uma das frações relevantes na formação de coque que é desfavorável, causa a diminuição de área útil do tubo. Além disso, afeta a transferência do calor das paredes para o interior do tubo em que ocorre o escoamento do petróleo.

A composição química da fração de asfaltenos não é totalmente conhecida. Embora produza altos rendimentos de coque térmico, pouco se sabe sobre a química real da formação do coque (SPEIGHT, 2006), isso dificulta ainda mais o manuseio do petróleo cru na indústria petroquímica para se evitar a formação de coque em fornos de preaquecimento. Vários métodos e modelos têm sido propostos para descrever os asfaltenos interagindo com as frações da composição SARA.

Souza *et al.* (2006) aplicaram uma estratégia para prever onde o coque é precipitado ou solubilizado no petróleo, utilizando um diagrama ternário apresentado por Takatsuka (1989) e descrito pela Figura 2.5. O diagrama mostra que o pseudocomponente asfaltenos salienta a dependência da solubilidade nos componentes do petróleo.

Figura 2.5: Diagrama ternário. Indica onde o coque está precipitado ou solubilizado no petróleo



Fonte: Takatsuka *et al.* (1989)

Ao analisar o diagrama de compatibilidade ternário pode-se observar que as linhas A e B marcam o limite máximo de conversão regulado pelo teor de asfaltenos e a extensão da hidrogenação do petróleo, respectivamente. A formação de coque não é possível nos intervalos de frações mássicas a seguir.

$$0,17 < Y_{aromáticos} + Y_{resinas} < 0,88$$

$$0,05 < Y_{saturados} < 0,25$$

No diagrama, a região escura corresponde a uma região onde todos os pseudocomponentes estão solúveis na fase líquida e a região clara é a região onde os asfaltenos solúveis precipitam. Sendo assim, as frações mássicas de asfaltenos solúveis na saturação são representadas pelas linhas que limitam a região escura do diagrama, e isto não é constante. As condições são apresentadas a seguir.

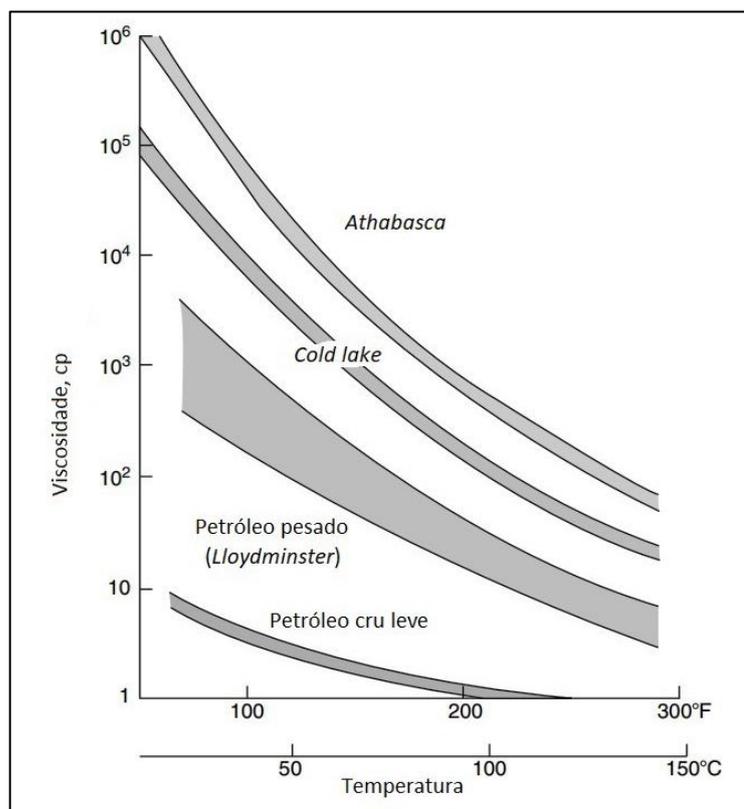
Se  $Y_{asf\ sol} < Y_{asf\ sol}^{sat}$  então todos os pseudocomponentes estão dissolvidos na mesma fase. Se um dos dois intervalos de frações mássicas apresentados forem violados ou se  $Y_{asf\ sol} \geq Y_{asf\ sol}^{sat}$  então o excesso  $Y_{asf\ sol} - Y_{asf\ sol}^{sat}$  precipita como asfaltenos em mesofase e  $Y_{asf\ sol} = Y_{asf\ sol}^{sat}$ .

Na literatura são encontrados diferentes estudos cinéticos, entre eles, realizado por Banerjee *et al.* (1986), em frações de hidrocarbonetos de óleos pesados para verificar a formação de coque em quatro diferentes tipos de betumes. Eles verificaram que entre os petróleos betume de *Athabasca*, betume de *topped Athabasca*, óleos pesados de *Cold Lake* e *light Arabian vacuum bottoms (pitch)* todos apresentaram maior taxa de formação de coque na fração de asfaltenos. Os betumes foram separados em cinco frações: asfaltenos, resinas leves, resinas pesadas, aromáticos e saturados, nas temperaturas a partir de 395-510 °C. Observaram que as taxas de formação de coque para os asfaltenos, em todos os casos, seguido pelas resinas. Um dos fatores que eleva a formação de coque a partir dos asfaltenos é devido a sua massa molecular elevada possuindo uma estrutura muito condensada. Enquanto que as resinas possuem estruturas menos condensadas. No entanto, concluíram que a ordem da taxa constante dos resultados cinéticos é a seguinte: asfaltenos seguida de resinas, aromáticos e saturados. Conforme os resultados verificados para os petróleos estudados a ordem de porcentagem de maior fração da formação de coque é a seguinte: betume de *topped Athabasca* seguida de óleos pesados de *Cold Lake*, betume de *Athabasca* e *Arabian vacuum bottom*.

O betume (conhecido em inglês como *oil sand*, *tar sand* ou *bituminous sand*) é formado por rochas friáveis, contendo de 75 a 80% de areia, argila e silte, impregnadas com betume. Minerais pesados como ilmenita (formado por titanato ferroso,  $\text{TiFeO}_3$ ), rutilo (formado por dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ ), zirconita (silicato de zircônio,  $\text{ZrSiO}_4$ ), pirita (dissulfeto de ferro,  $\text{FeS}_2$ ) e turmalina fazem parte de suas composições (SÖDERBERGH *et al.*, 2007).

O betume é uma substância escura, entre castanho-avermelhado e preto, bastante pegajosa. Contém enxofre, cuja concentração aproxima-se de 5% m/m (em massa) e metais pesados tais como níquel e vanádio. Apresenta alta massa específica, na faixa de 970 a 1.015  $\text{kg/m}^3$  (8 – 14° API) e viscosidade da ordem de 50.000 cP (centipoise). Devido a sua forma semissólida ou sólida, apresenta uma propriedade significativa que é a sua imobilidade sob as condições de pressão e temperatura, pois permanece razoavelmente constante a 6° C no depósito, a menos que seja aquecido por meio de técnicas e métodos de produção adequados ou diluído com solventes de baixo hidrocarboneto em ebulição (SPEIGHT, 2012). A Figura 2.6 exemplifica a variação da viscosidade para diferentes tipos de petróleo com a temperatura.

Figura 2.6: Variação da viscosidade do petróleo com a temperatura



Fonte: Speight (2006)

Diversos métodos físicos de fracionamento podem ser empregados na separação dos pseudocomponentes SARA do betume. No entanto, o fracionamento mostra que o betume contém elevadas proporções de constituintes de asfaltenos e de resina, até mais que 50% m/m do betume, ao mesmo tempo que apresenta proporções muito menores de saturados e aromáticos do que o petróleo ou o óleo pesado. A fração de asfaltenos tem sido o foco de diversos estudos devido ao seu alto teor de enxofre e sua alta propensão de formação de coque. O uso de dados de composição para modelar o comportamento das matérias-primas durante o refino está se tornando cada vez mais importante nas operações das refinarias (SPEIGHT, 2012).

Obviamente, o betume mais rico em petróleo ocorre na base dos depósitos. No entanto, o betume proveniente dessa área é geralmente de pior qualidade do que o betume obtido perto do topo, pois é na base da formação que se encontram em grandes quantidades os constituintes não-voláteis que formam o coque, tais como asfaltenos e resinas que, por sua vez, possuem altas proporções de nitrogênio, metais e enxofre. O betume é extremamente suscetível à oxidação pelo oxigênio aéreo. O processo de oxidação pode alterar as propriedades, como por

exemplo, a viscosidade, a tal ponto que precauções precisam ser tomadas, não apenas na separação do betume da areia, mas também durante o armazenamento (SPEIGHT, 2012).

O betume de *Athabasca* (nome do rio que atravessa a região) encontra-se no maior depósito de areia betuminosa do mundo, localizado na província de Alberta, Canadá. O betume dessa reserva está depositado a menos de 75 metros de profundidade. É a reserva mais acessível em comparação com as menores *Peace River* e *Cold Lake*.

Speight (2006) sugeriu a química do coqueamento de asfaltenos que envolve a termólise de ligações termicamente lábeis para formar espécies reativas que interagem umas com as outras pela condensação para formar o coque. Por meio deste estudo, observou-se vários padrões de comportamento térmico para os constituintes do petróleo cru. No entanto, o foco dos estudos térmicos tem sido no comportamento dos componentes de asfaltenos que produzem o coque térmico em quantidades que variam aproximadamente 35% a 65% por peso. Os compostos dos asfaltenos também produzem produtos térmicos voláteis com rendimentos elevados, que variam de líquidos condensáveis a gases, os quais nem sempre são considerados.

Jamialahmadi *et al.* (2009) investigaram os efeitos da velocidade do petróleo, da concentração dos asfaltenos floculados e da temperatura na taxa de deposição de asfaltenos. Nestes testes, o modelo de escala foi utilizado para cálculos de concentração de asfaltenos e a massa dos asfaltenos depositada foi calculada por medição do coeficiente de transferência de calor e resistência térmica da camada depositada de asfaltenos. Observaram que a taxa de deposição dos asfaltenos aumenta com o aumento da concentração e temperatura dos asfaltenos floculados, no entanto, diminui com o aumento da velocidade do petróleo. As previsões do modelo sugerido para a taxa de deposição de asfaltenos são comparadas com os dados medidos. O acordo quantitativo e qualitativo entre as taxas de deposição de asfaltenos medidas e previstas, considerando a complexidade do processo da deposição, é boa.

Yang *et al.* (2015) estudaram a dinâmica de fluxo multifásico, transferência de calor e o processo de deposição associado à incrustação considerando duas rotas: precipitação de asfaltenos e uma reação química em duas etapas em um tubo fechado. O modelo foi implementado usando a ferramenta CFD e a teoria de *Statistical Associating Fluid Theory - SAFT- $\gamma$  Mie* foi empregada para investigar as propriedades termodinâmicas e o equilíbrio de fases do sistema de óleo bruto contendo asfaltenos, que compreende pseudocomponentes de cinco moléculas de cadeia alcano, isto é,  $C_{13-17}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{19}$  e  $C_{20+}$ . Os resultados demonstraram que a rota química contribuiu com mais de 90% na formação de incrustação. A camada de incrustação desempenha um papel de resistência térmica que dificulta a transferência

de calor da superfície da parede quente para o fluido mais frio. Nisso, ocorre a indução de um gradiente de temperatura menor no lado do fluido.

ALHumaidan *et al.*, (2015) aplicaram a análise de difração de raios-X (XRD) para determinar o efeito do craqueamento térmico na estrutura molecular dos asfaltenos. A análise indicou que o aumento da reação de craqueamento térmico move as moléculas para o núcleo da estrutura de asfaltenos e que os torna mais refratários. Enquanto que a camada de aromáticos, a distância entre as cadeias alifáticas e as naftênicas não foram consideravelmente afetados pelo craqueamento térmico.

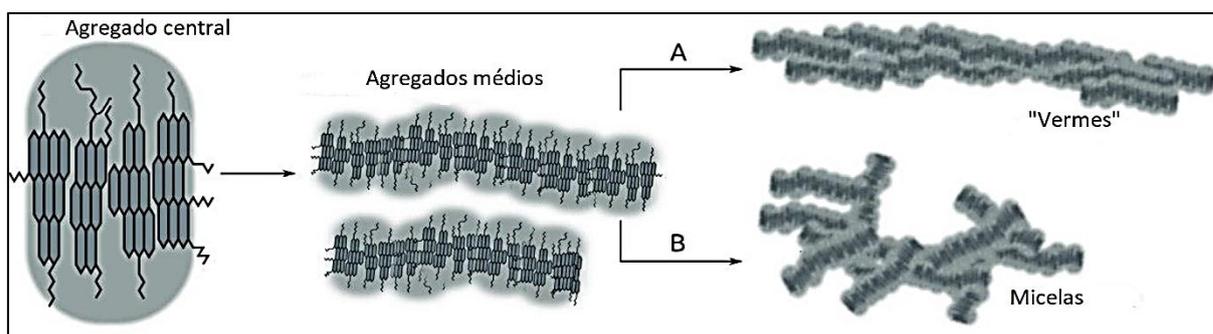
Haghshenasfard e Hooman (2015) investigaram a taxa de deposição de asfaltenos do petróleo cru que flui sob convecção forçada através de um tubo vertical usando a dinâmica de fluidos computacional aplicando modelo cinético para a formação de coque. Estudaram os efeitos das condições de operação, como a temperatura da superfície, o número de Reynolds, a concentração de asfaltenos e a rugosidade da superfície no coeficiente de transferência de calor, resistência térmica e taxa de deposição de asfaltenos. Para o tubo liso, os resultados mostraram que a taxa de deposição de asfaltenos diminui à medida que a velocidade do fluxo do petróleo aumenta.

Kor e Kharrat (2016) propuseram um modelo de deposição, considerando tanto o transporte por via difusional quanto inercial dos asfaltenos em direção à superfície da tubulação. Um estudo paramétrico foi feito, usando esse modelo para investigar o efeito do tamanho de partícula dos asfaltenos, da velocidade do fluxo e da viscosidade do óleo na magnitude da taxa de deposição de asfaltenos. Os resultados do estudo revelaram que o aumento da velocidade do petróleo provoca mais força de arrasto na superfície interna da parede; conseqüentemente, as partículas tendem a se transportar afastadas da superfície e a taxa de deposição de asfaltenos diminui.

Subramanian *et al.* (2016) revisaram modelos diferentes propostos por vários pesquisadores para prever a precipitação e a quantidade de asfaltenos, assim como a sua deposição. Por exemplo, os modelos de abordagem de solubilidade como a teoria de Flory-Huggins, de solubilidade como o de Hirschberg *et al.*, de equação de estado como o de Gupta *et al.*, entre outros. Concluíram, que as técnicas de modelagem aumentaram o conhecimento sobre o asfaltenos, porém nenhum dos modelos disponíveis é eficiente, o desafio permanece perante a complexidade do pseudocomponente asfaltenos.

Larichev e Martyanov (2018) aplicaram a técnica de espalhamento de raios-X de pequeno ângulo *in situ* para estudar as alterações da morfologia e o processo de agregação dos asfaltenos em escala nanométrica em diferentes óleos brutos. Observaram que os tamanhos e as formas dos agregados cresceram mais rápido nos primeiros minutos, e que os asfaltenos e resinas, aromáticos e alifáticos indicam a prevalência de certos mecanismos na fase inicial do processo de agregação. Mas, as resinas podem impedir a agregação dos asfaltenos por meio de certos mecanismos que conduzem à elevada anisotropia. Este estudo pode ser observado exemplificado pela Figura 2.7 que mostra diferentes vias dos asfaltenos.

Figura 2.7: Modelos de crescimento de agregados de asfaltenos secundário com diferentes vias e formas. Inicialmente o empilhamento lateral promove a formação de agregados médios altamente anisotrópicos que podem formar as partículas semelhantes a “vermes” (rota A) ou semelhantes a micelas (rota B) dependendo do conteúdo relativo da resina nas amostras durante o processo de empilhamento.



Fonte: Larichev e Martyanov (2018)

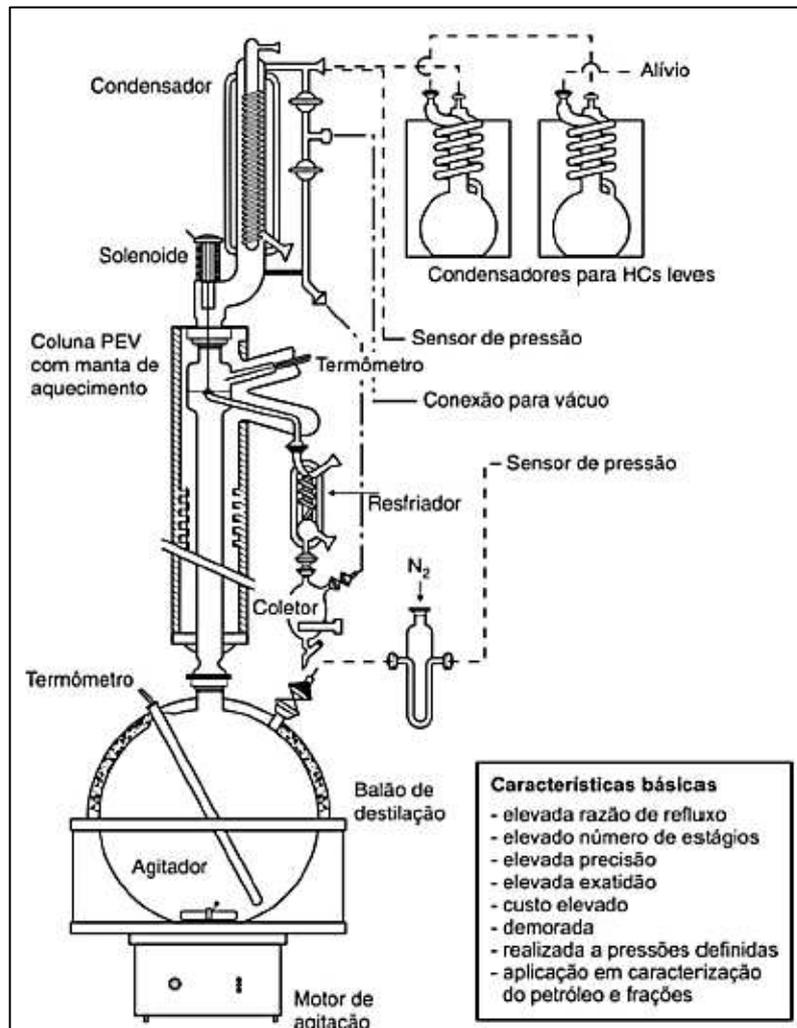
### 2.2.1 Curva PEV- Ponto de Ebulição Verdadeiro

A curva PEV ou TBP – *True Boiling Point* é um processo clássico de caracterização que permite determinar informações químicas de grande importância e possíveis rendimentos dos componentes de petróleo cru em cortes ou frações, definidas pelas temperaturas de ebulição de corte de cada fração e da curva PEV, separando porcentagens vaporizadas em faixas bem estreitas. A realização das análises PEV são consideradas importantes na indústria petroquímica, estas auxiliam para avaliar o rendimento global do petróleo cru (HIDAJAT e CHONG, 2000).

Dois procedimentos que determinam a curva PEV são especificados pela ASTM. O método ASTM D2892, para componentes que entram em ebulição a temperaturas abaixo de 400 °C, sob pressão atmosférica, 760 mm Hg. Enquanto que o ASTM D5236 é satisfatório para a destilação dos compostos acima de 400 °C e pode atingir uma temperatura máxima de 565 °C, sob pressão reduzida: 0,5 mmHg.

Teoricamente, pela destilação PEV se obtêm no topo da coluna, os constituintes que são separados de acordo com os seus pontos de ebulição que representam a porcentagem em volume de petróleo cru destilado para diferentes temperaturas. O esquema do aparelho é apresentado na Figura 2.8.

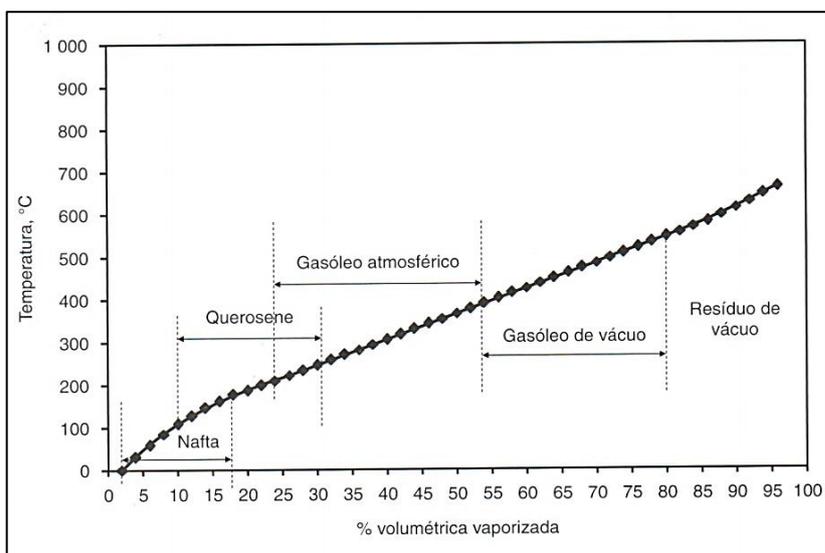
Figura 2.8: Aparelho Ponto de Ebulição Verdadeiro



Fonte: Farah (2012)

Os rendimentos das frações básicas de refino sobre a PEV e as quantidades de rendimento de cada fração básica de refino são exemplificadas na Figura 2.9.

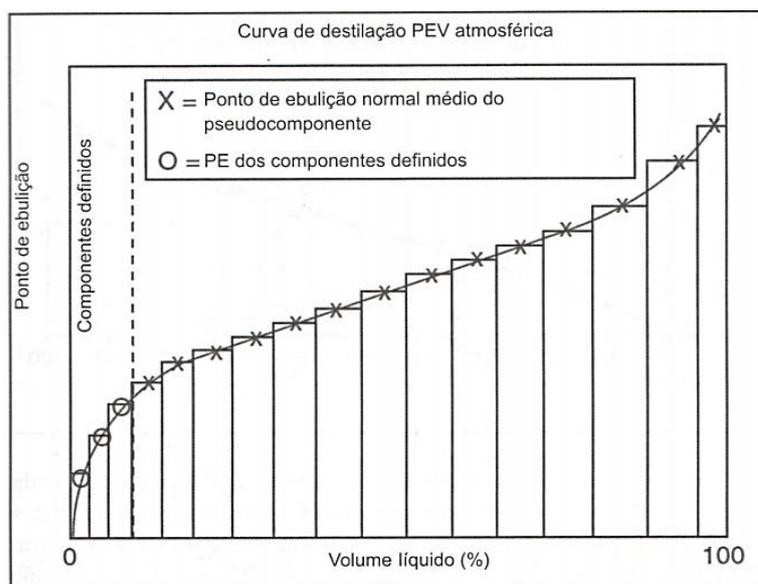
Figura 2.9: Rendimento das frações básicas de refino sobre a PEV



Fonte: Farah (2012)

A curva de destilação PEV cortada em vários pseudocomponentes é representada na Figura 2.10. As faixas de ponto de corte PEV são usadas para definir pseudocomponentes com a temperatura média do corte ou o ponto de ebulição (PE) do ponto médio (FAHIM *et al.*, 2012). A curva descrita PEV é única, pois depende da composição química de cada amostra analisada, pois é em função da quantidade de hidrocarbonetos compostos.

Figura 2.10: Curva de destilação PEV para pseudocomponentes



Fonte: Fahim *et al.* (2012)

PEV é um método de caracterização demorado, os equipamentos têm um custo elevado, envolve mão de obra especializada. Mas, oferece como vantagem uma caracterização mais detalhada da volatilidade da fração de petróleo.

### 2.2.2 Curvas de destilação ASTM

Este método apresenta uma padronização e especificação para determinar a curva com uma separação mínima dos componentes das frações. Os procedimentos ASTM D86 e ASTM D1160 são procedimentos de destilação descontínua, sem refluxo e com apenas um estágio de equilíbrio. O ASTM D86 é realizado à pressão atmosférica em petróleos com frações leves e destilados médios, enquanto o ASTM D1160 é realizado a pressões até de 1 mmHg e aplicado para frações pesadas que tendem a se decompor no método ASTM D86 (FAHIM *et al.*, 2012).

As destilações ASTM é o único método padronizado para se obter uma curva de destilação amplamente utilizada e aceita nos testes diários realizados em refinarias. Requerem uma pequena amostra e é conduzida rapidamente. Farah (2012) destaca que são métodos menos precisos do que a PEV, mas são simples, rápidos e baratos, por isso é mais aplicado pela maioria das refinarias.

Este procedimento não apenas é utilizado para a caracterização de uma mistura de petróleo, mas também como base para a maioria das correlações para estimação de propriedades de caracterização de petróleos e suas frações. Cada petróleo tem uma curva típica de destilação devido a sua miríade composição.

### 2.2.3 Métodos Térmicos e Espectroscópicos aplicados na análise de petróleo cru

Durante as últimas décadas, métodos térmicos e uma variedade de técnicas espectroscópicas têm sido aplicados para analisar, classificar e caracterizar o petróleo cru e seus derivados. Por exemplo, as análises térmicas de asfaltenos, resinas e sedimentos de petróleo cru pesado são realizadas para entender a maneira como eles se decompõem para formar coque utilizando a análise termogravimétrica (TGA).

Trejo *et al.* (2010) realizaram análises térmicas de asfaltenos e resinas de petróleo pesado para entender as etapas da decomposição para formar o coque. Combinaram TGA com o método isoconversional com base no procedimento de Friedman que foi utilizado para fornecer informações adicionais sobre a cinética da decomposição dos asfaltenos do petróleo pesado. Verificaram que a cinética do craqueamento dos asfaltenos teve bom ajuste à cinética de primeira ordem. Os valores de energias de ativação e fatores pré-exponenciais refletem mudanças na força de ligações à medida que ocorre a volatilização de asfaltenos. Isso pode significar que a cinética do coqueamento nem sempre é bem representada por mecanismos cinéticos simples.

Li (2011) estimou a cinética de vaporização e pressão de vapor de amostras de petróleo por meio da termogravimetria, assim como Hazra *et al.* (2002) obtiveram os parâmetros cinéticos de vaporização para três amostras de petróleo, alcançando dados satisfatórios de maneira rápida.

As técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma análise qualitativa que permite saber quais são os grupos que estão compondo os hidrocarbonetos do petróleo cru. Durante o escaneamento da amostra, aparecimento de bandas no espectro infravermelho atuam como a impressão digital de uma dada amostra. Além disso, é uma técnica rápida, demanda pouco esforço na preparação de amostras e, também é uma excelente metodologia para análise quantitativa porque as intensidades de absorção das bandas no espectro são proporcionais à concentração. A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) técnica que vem sendo utilizada para analisar

o petróleo cru, avalia as propriedades de misturas de hidrocarbonetos na faixa de comprimento de radiação do infravermelho próximo, que se situa entre 780 a 2500 nm (HIDAJAT e CHONG, 2000). A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) também vem sendo empregada nas análises do petróleo. RMN é uma técnica que explora as propriedades magnéticas para investigar as propriedades físicas ou químicas de átomos ou moléculas nos quais eles estão contidos.

Castro (2006) afirma que o índice de aromaticidade do resíduo do petróleo é o parâmetro mais simples e o mais empregado, obtido pela técnica de FTIR ou pela espectroscopia RMN, o qual é um indicativo do crescimento de sistemas poliaromáticos, que auxilia na formação de coque. Usando a análise de RMN, o índice de aromaticidade é obtido como razão entre o carbono aromático e o total ou hidrogênio aromático e o total ou hidrogênio aromático para o total de hidrogênio. Na análise por FTIR é usada a razão das intensidades de picos acima de  $3000\text{cm}^{-1}$  indica C-H aromático, e entre  $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  indica C-H alifático.

Kök *et al.* (2017) estudaram o comportamento térmico e a cinética em diferentes amostras de petróleo cru, utilizando pela primeira vez técnicas de análise térmica, simultaneamente, conhecidas como TGA-DTG, TGA-FTIR e TGA-MS (*Thermogravimetry – mass spectrophotometry*), que não estavam disponíveis na literatura. Os resultados mostraram que as técnicas simultâneas de TG-ADTA-FTIR-MS é uma técnica qualitativa de medição de processos que envolvem uma decomposição de reações complexas. Dois diferentes modelos cinéticos de Arrhenius foram usados para determinar a energia de ativação, constante de Arrhenius e ordem de reação das amostras de petróleo cru estudadas. Observou-se que na região de alta temperatura de reação de oxidação, maiores valores de energia de ativação foram observados dependendo da gravidade do API dos petróleos crus. Parâmetros cinéticos das amostras de petróleo cru foram determinados por dois modelos diferentes e as mesmas tendências de resultados foram observadas em cada um deles.

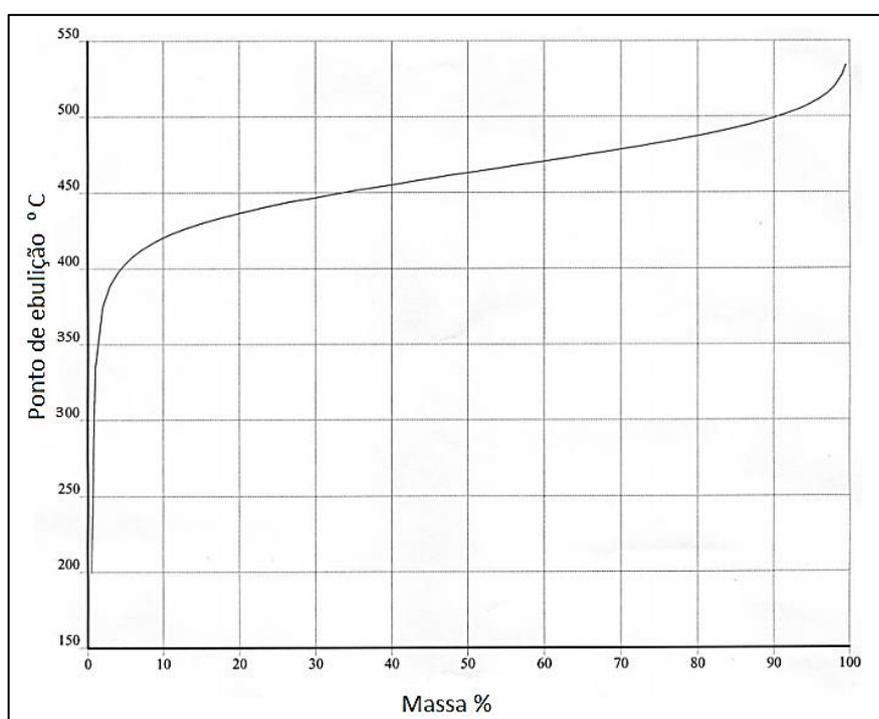
#### 2.2.4 Destilação Simulada - SimDis

O conceito de destilação simulada foi introduzido na década de 60 para aproximar as curvas de destilação de frações de petróleo e padronizada pela norma ASTM D2887 em 1973, e pela ASTM D5307 que são realizadas por meio de cromatografia gasosa em uma coluna que utiliza recheio apolar para eluir os hidrocarbonetos em ordem crescente de pontos de ebulição. O método é simples, aplicado para todas as frações de petróleo com ponto final de ebulição

inferior a 720 °C (RIAZI, 2005). A curva SimDis resulta na porcentagem em peso de petróleo cru destilado para diferentes temperaturas.

A Figura 2.11 apresenta um exemplo ilustrativo de uma curva de destilação simulada para uma mistura óleo-gás de referência, reportada em termos de porcentagem de massa com seus cortes, respectivos.

Figura 2.11: Distribuição de ponto de ebulição mostrando a curva de SimDis para óleo-gás de referência



Fonte: Espinosa-Peña *et al.* (2004)

### 2.3 Modelos cinéticos, mecanismos de reações e craqueamento térmico na formação de coque de petróleo cru

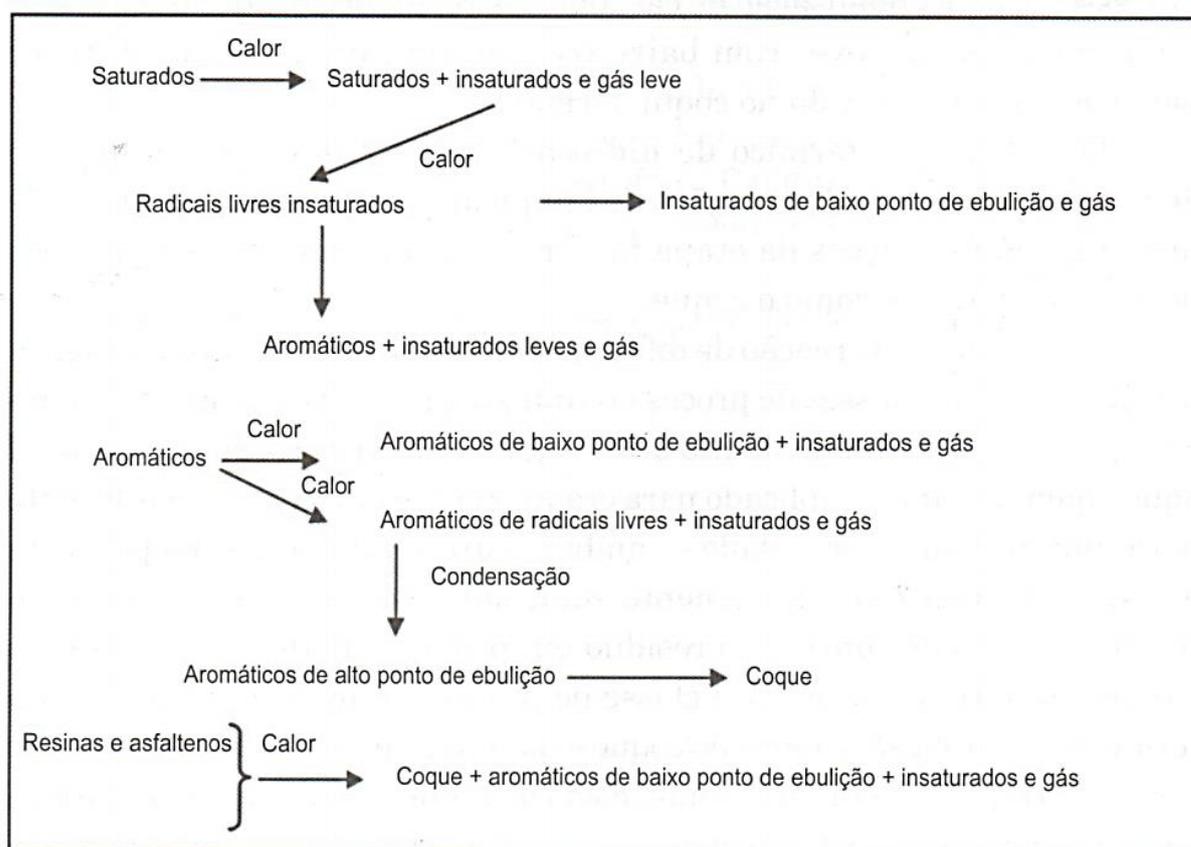
De acordo com a literatura (KÖSEOGLU *et al.*, 1987; TREJO *et al.*, 2010; DIAZ-BEJARANO *et al.*, 2015; SUBRAMANIAN *et al.*, 2016; KÖK *et al.*, 2017, entre outros) o comportamento de diversos compostos que constituem o petróleo e seus mecanismos de reação têm sido estudados abundantemente. Dentre eles, está o craqueamento dos asfaltenos, cuja constituição de solubilidade complexa não permite que um mecanismo de reação abrangente seja determinado a partir dos fundamentos da reação. As reações térmicas são essencialmente

não catalíticas que ocorrem espontaneamente em misturas orgânicas a partir de uma determinada temperatura.

O craqueamento térmico é a ruptura das moléculas de resíduos pesados sob severas condições térmicas. Deste processo, os produtos líquidos são altamente olefínicos, aromáticos e compõem alto teor de enxofre (FAHIM *et al.*, 2012). Fahim e colaboradores (2012) afirmam que o coqueamento é o processo de policondensação de carbono dos resíduos pesados, produzindo componentes mais leves e com teor baixo de enxofre, a maior parte de enxofre fica no coque e a outra fica junto com a fração de gases.

A Figura 2.12 indica de forma generalizada os principais mecanismos envolvidos no craqueamento térmico das frações do petróleo, na qual mostra o tratamento térmico de hidrocarbonetos que segue um mecanismo de radicais livres onde as reações de craqueamento acontecem na etapa inicial. As reações na etapa final resultam na formação de frações pesadas e produtos como o coque (FAHIM *et al.*, 2012).

Figura 2.12: Etapas de mecanismo do craqueamento térmico de frações de petróleo



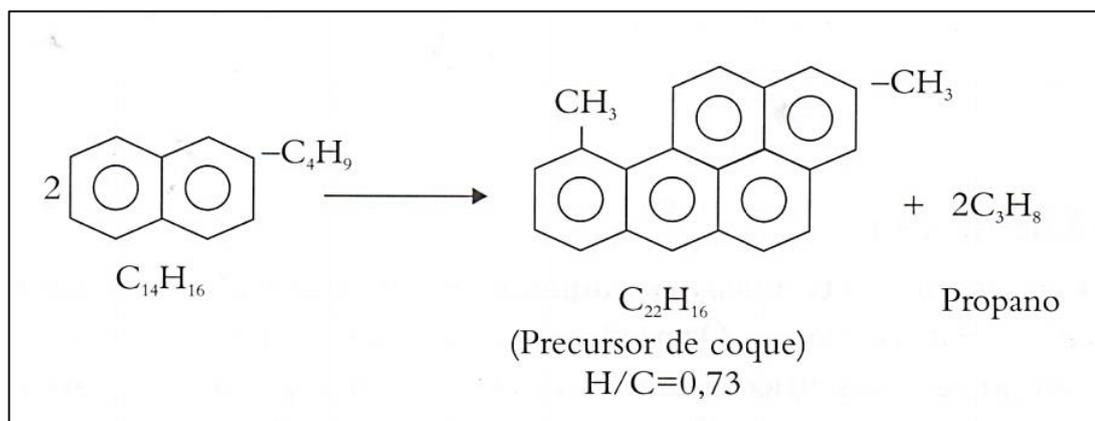
Fonte: Fahim *et al.* (2012)

A formação de coque é um processo complexo que envolve comportamento termodinâmico e reações químicas. Em fornos, os tubos atuam simultaneamente como reatores químicos e trocadores de calor, e o depósito de coque nas paredes internas desses tubos acarreta algumas consequências, como:

- Diminuição gradual do volume da reação;
- A perda de carga aumenta com o tempo de operação e pode influenciar a seletividade do processo;
- Redução contínua da eficiência térmica do forno.

A similaridade relativa frequentemente encontrada entre as diferentes amostras de asfaltenos é a razão de H e C. O valor de H/C é apresentado na Figura 2.13, onde se mostra a Equação da formação de coque a partir da condensação de aromáticos polinucleares como em n-butil-naftaleno (FAHIM *et al.*, 2012).

Figura 2.13: Equação da formação de coque



Fonte: Fahim *et al.* (2012)

Apesar da complexidade de misturas que as frações de petróleo representam, modelos cinéticos fundamentados na abordagem pseudocomponente são facilmente quantificáveis, e ferramentas práticas para cálculos envolvendo craqueamento de petróleo podem ser empregadas.

Na literatura, a primeira teoria sistemática sobre craqueamento térmico foi postulada por Rice (1933). Estudou a formação de radicais livres para a decomposição dos

hidrocarbonetos. No entanto, trabalho pioneiro foi realizado por Hayashitani *et al.* (1977,1978), no qual, propuseram um modelo cinético empregando pseudocomponentes para estudar o craqueamento do betume.

Hayashitani *et al.* (1977,1978) estudaram mecanismos de craqueamento térmico na faixa de temperatura de 303 °C a 452 °C para o betume *Athabasca*. Os produtos da reação foram separados em seis pseudocomponentes: coque, asfaltenos, óleos pesados, óleos médios, óleos leves e gases. Os modelos de reação fizeram combinações de quatro, cinco e seis componentes e correlacionaram as constantes da taxa de reação para cada um dos seus mecanismos por meio da expressão do tipo de Arrhenius. A Equação (2.1) representa a Equação do tipo de Arrhenius.

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (2.1)$$

Em que:

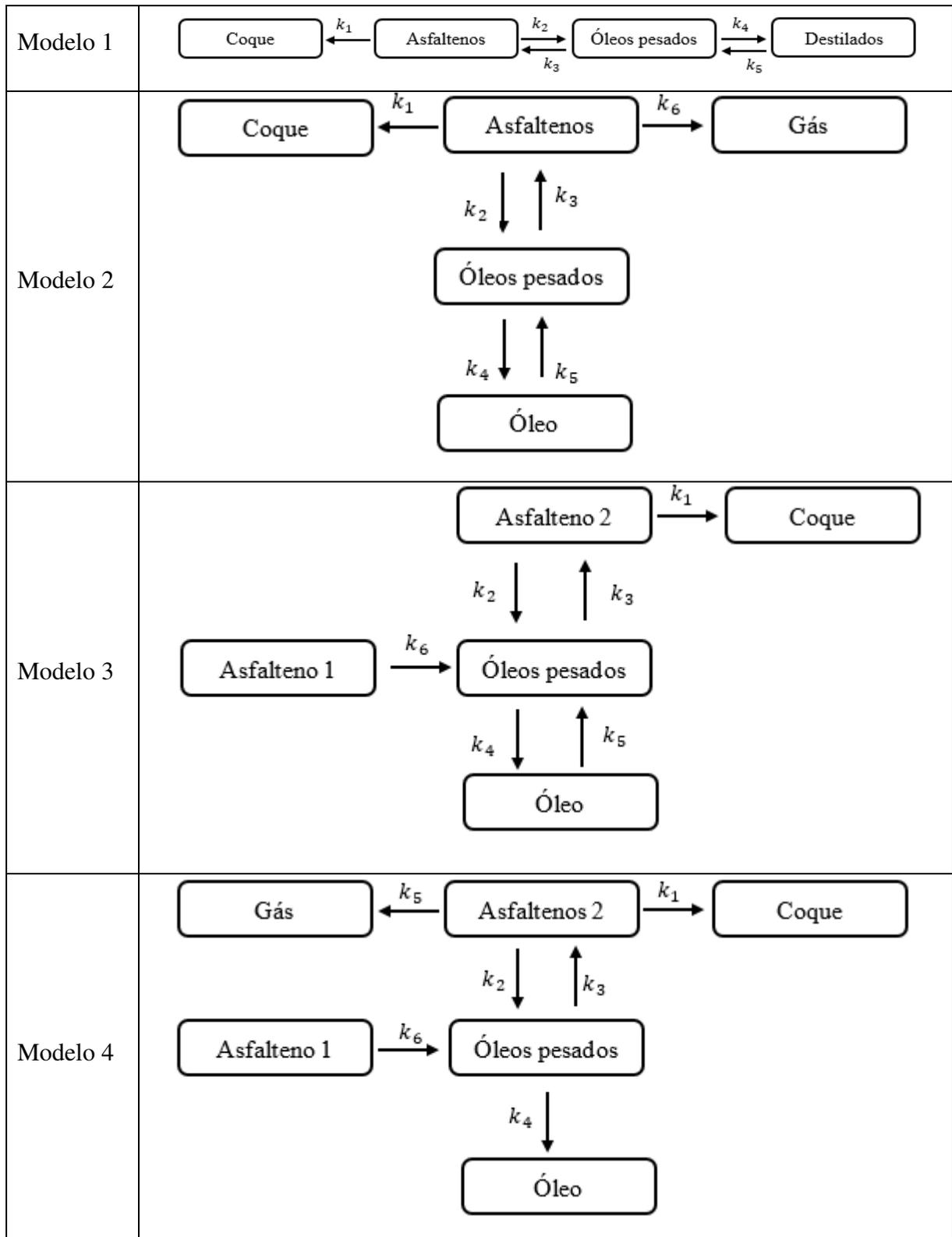
$A$  é o fator de pré-exponencial,

$E$  é a energia de ativação,

$T$  é a temperatura,

$R$  é a constante universal dos gases.

Abaixo, estão descritos alguns modelos cinéticos estudados com os seus mecanismos de reações correspondentes. Vários autores propuseram modelos cinéticos de craqueamento de petróleo. Dentre estes, Hayashitani *et al.* (1977, 1978) propuseram quatro modelos, os quais são apresentados na Figura 2.14.

Figura 2.14: Modelos cinéticos propostos por Hayashitani *et al.*Fonte: Hayashitani *et al.* (1977, 1978)

No primeiro modelo, os autores agruparam óleos médios, óleos leves e gases em um único pseudocomponente, nomeando-os como óleos destilados. Este modelo foi capaz de fornecer previsões razoáveis das curvas de concentração versus tempo para os pseudocomponentes. A adição de uma reação adicional, **asfaltenos**  $\longrightarrow$  **óleos destilados**, não melhorou o desempenho do modelo. A principal desvantagem deste modelo foi não prever o início da diminuição acentuada da concentração de asfaltenos.

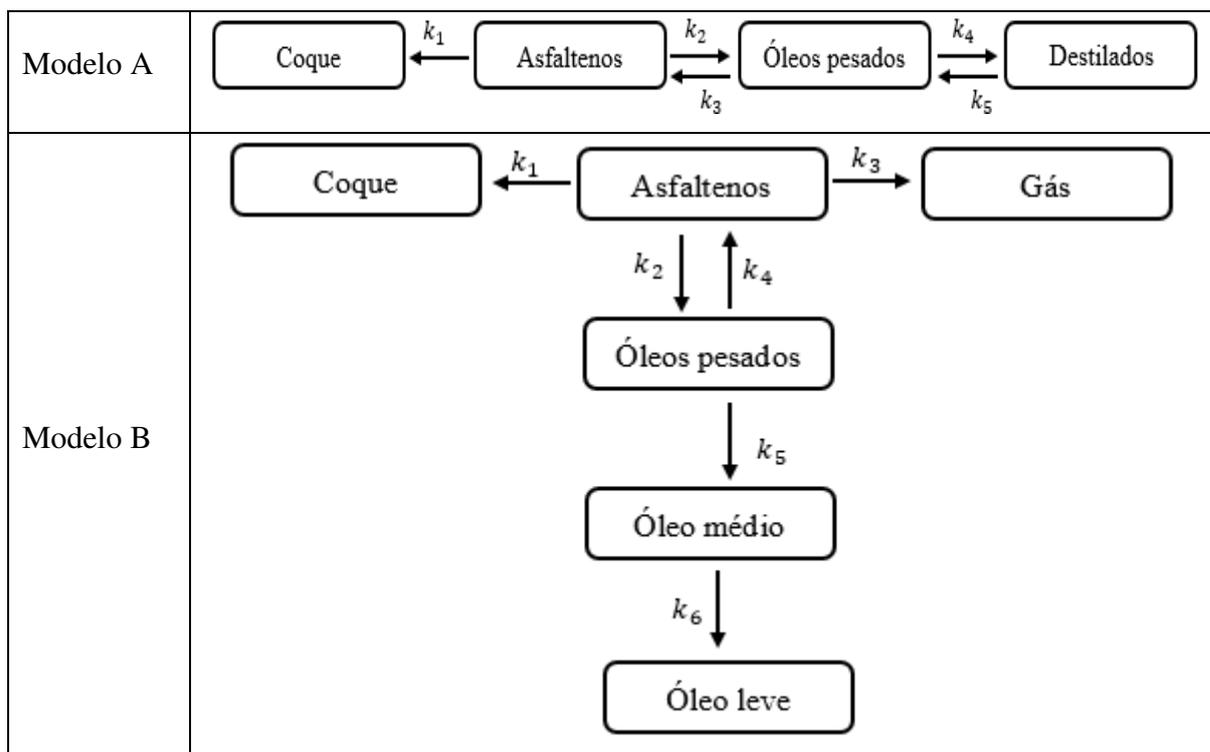
No segundo modelo, separaram os gases das frações de óleos destilados (ver Modelo 1). O Modelo 2 previu a formação de gases muito bem, enquanto a predição para outros pseudocomponentes é semelhante ao Modelo 1.

No terceiro modelo, os autores subdividiram a fração de asfaltenos em duas subfrações, asfalteno-1 e asfalteno-2, em um esforço para melhorar o desempenho do modelo ao descrever a diminuição acentuada inicial na concentração de asfaltenos. Caso contrário, o Modelo 3 seria semelhante ao Modelo 1. A subfração de asfaltenos-1 assumiu que produziria apenas o óleo pesado, enquanto que a subfração de asfaltenos-2 assumiu que produziria o óleo pesado e coque após o craqueamento. O Modelo 3 foi capaz de fornecer uma representação um pouco melhor das curvas de concentração versus tempo para as frações de asfaltenos e coque em comparação com os Modelos 1 e 2.

E, por último, no Modelo 4 Hayashitani *et al.* (1977, 1978) fizeram uma combinação dos Modelos 2 e 3 e, como tal, incorpora todas as características favoráveis desses dois modelos.

Phillips *et al.* (1985) estudaram o craqueamento térmico de betume *Athabasca* e seus componentes em um reator batelada na temperatura variando de 360 °C, 400 °C e 420 °C na presença e ausência de areia. Eles dividiram os produtos em seis pseudocomponentes: coque, asfaltenos, óleos pesados, óleos médios, óleos leves e gases. Os modelos cinéticos propostos por Phillips *et al.* (1985), são mostrados na Figura 2.15.

Figura 2.15: Modelos cinéticos de craqueamento térmico proposto por Phillips *et al.*



Fonte: Phillips *et al.* (1985)

O Modelo A, proposto por Phillips *et al.* (1985) é idêntico ao Modelo 1 de Hayashitani e colaboradores. Phillips *et al.* (1985) verificaram que as reações cinéticas são de primeira ordem e seguem a relação de Arrhenius. Verificou-se que a presença de areia afetou a distribuição de produtos e resultou na redução das energias de ativação das reações. Os autores atribuem esse efeito ao papel catalítico desempenhado pela matriz de areia. Os resultados dos parâmetros cinéticos foram comparados com os dados de craqueamento térmico do betume *Athabasca* de Hayashitani *et al.* (1977, 1978).

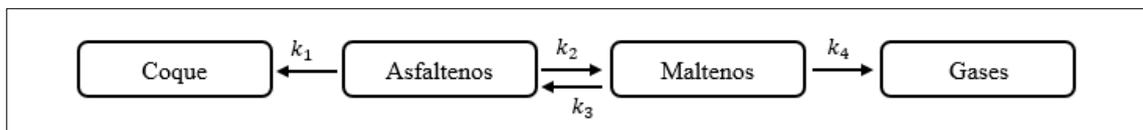
No Modelo B, os autores incluíram todos os pseudocomponentes como mostra a Figura 2.15. O Modelo foi comparado com os resultados obtidos a partir do craqueamento térmico estudado por Hayashitani *et al.* (1977, 1978).

Phillips *et al.* (1985) afirmam que as altas energias de ativação e as taxas de reação relativamente baixas são características das reações da maioria de hidrocarbonetos do petróleo. No mecanismo de reações reversas muitos componentes podem ser envolvidos, porém a taxa de reação pode não ser idêntica em cada direção na taxa de reação. A temperatura é um fator importante para determinar a direção global e a taxa numa reação. Pois, para aumentar a taxa de reação é necessário aumentar a temperatura.

A seguir, são descritos os modelos cinéticos de Köseoglu e Phillips (1987, 1988a) para o betume *Athabasca*.

Köseoglu e Phillips (1987), estudaram hidro craqueamento de betume *Athabasca* propondo um modelo cinético para a decomposição do betume dividindo em quatro pseudocomponentes, a saber, coque, asfaltenos, maltenos e gases. O modelo é mostrado na Figura 2.16.

Figura 2.16: Modelo de Köseoglu e Phillips de craqueamento não-catalítico

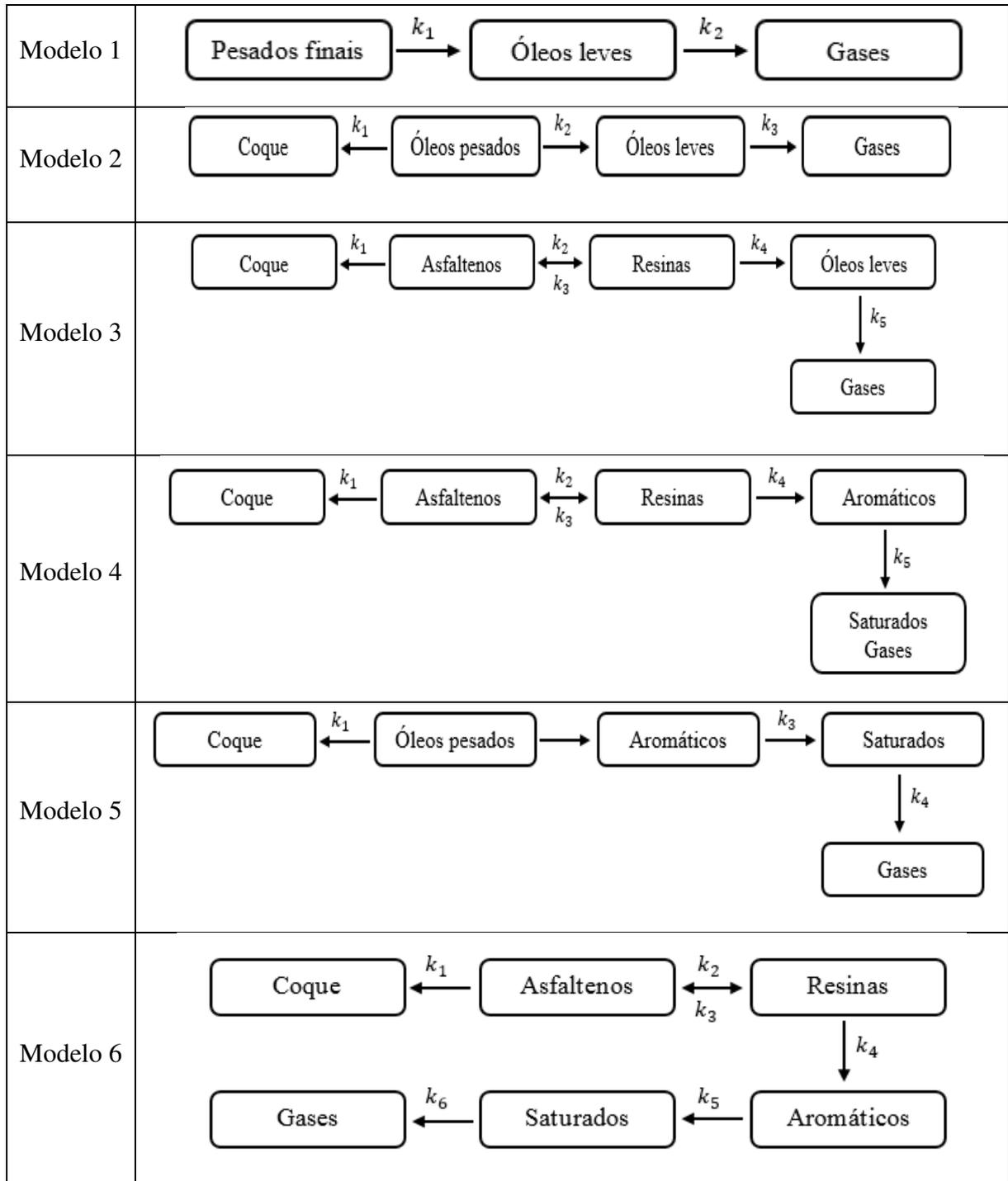


Fonte: Köseoglu e Phillips (1987)

Köseoglu e Phillips (1987) verificaram que a energia de ativação para a reação de **asfaltenos**  $\longrightarrow$  **coque** era menor que a de craqueamento térmico. Eles também concluíram que a formação de coque a partir de resinas ocorre via intermediários de asfaltenos.

Köseoglu e Phillips (1988a) estudaram seis modelos cinéticos para o hidro craqueamento do betume *Athabasca* utilizando pseudocomponentes agrupando por propriedades similares, apresentados na Figura 2.17. Eles verificaram que as redes cinéticas propostas obedecem a reação cinética de primeira ordem e os mecanismos de reação seguem a equação do tipo Arrhenius para prever a formação de coque e a geração de gás.

Figura 2.17: Modelos cinéticos de craqueamento térmico proposto por Köseoglu e Phillips



Fonte: Köseoglu e Phillips (1988a)

O Modelo 1 é composto por três pseudocomponentes: óleos pesados finais, óleos leves e gases. Os óleos pesados finais representam o coque e os asfaltenos. Enquanto que, os óleos leves representam os aromáticos e os saturados.

No Modelo 2, os óleos pesados finais foram divididos em coque e óleos pesados.

Os óleos pesados do Modelo 3 foram subdivididos em asfaltenos e resinas.

A fração de óleos leves foi subdividida em aromáticos e saturados. Na medida em que todos os gases produzidos foram dos saturados, a fração de saturados dos óleos leves foi agrupada com os gases em um único pseudocomponente chamado saturados apresentados no Modelo 4.

O Modelo 5 foi composto por cinco pseudocomponentes. Apresentou boa correlação com os dados experimentais.

O Modelo 6 foi uma extensão do Modelo 5 que inclui seis pseudocomponentes.

Para esta pesquisa, o Modelo 6 foi escolhido para implementar o modelo cinético térmico porque oferece vantagens sobre os outros. Usa a metodologia SARA para estabelecer os pseudocomponentes incluindo o coque e o gás. Obedece a cinética de primeira ordem. Assim como, todas as reações, seguiram a relação de Arrhenius.

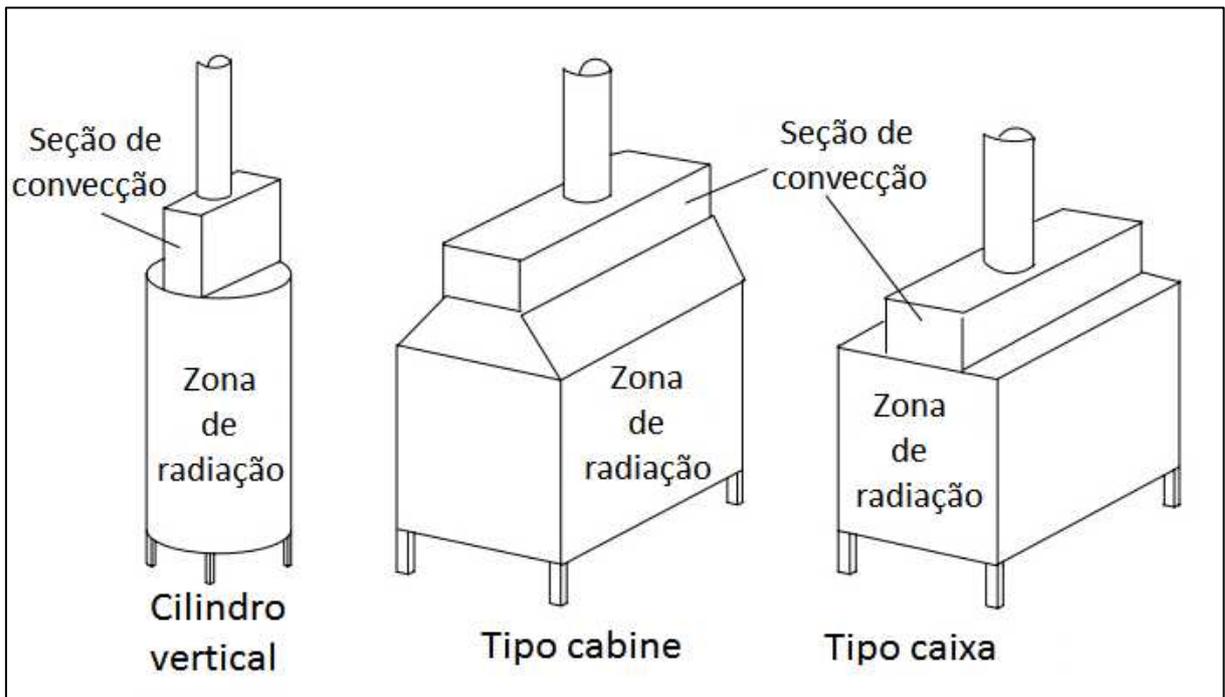
## **2.4 Fornos de preaquecimento de petróleo**

Os fornos de preaquecimento são equipamentos importantes na indústria petroquímica devido ao processamento do petróleo bruto para se obter seus derivados como olefinas, gasolina, óleo, querosene, diesel, nafta, entre outros. No entanto, no aquecimento do petróleo há necessidade de temperaturas diferentes para se obter o produto desejado e neste processo de transformação ocorre a geração de gás e a formação de coque.

No processo industrial, algumas das principais aplicações de fornos de preaquecimentos são as seguintes: preaquecedores para coluna de destilação fracionada, preaquecedores para alimentação de reatores e fornecedor de calor em meios térmicos e para fluidos viscosos (CAO, 2010).

Os fornos de preaquecimento podem ser encontrados com diferentes configurações utilizadas em refinarias. Uma grande variedade de geometrias e tamanhos são usados e, em grande parte deles é baseada na experiência. As geometrias mais comuns encontradas são as do tipo: cilindro vertical, cabine e caixa, apresentados na Figura 2.18.

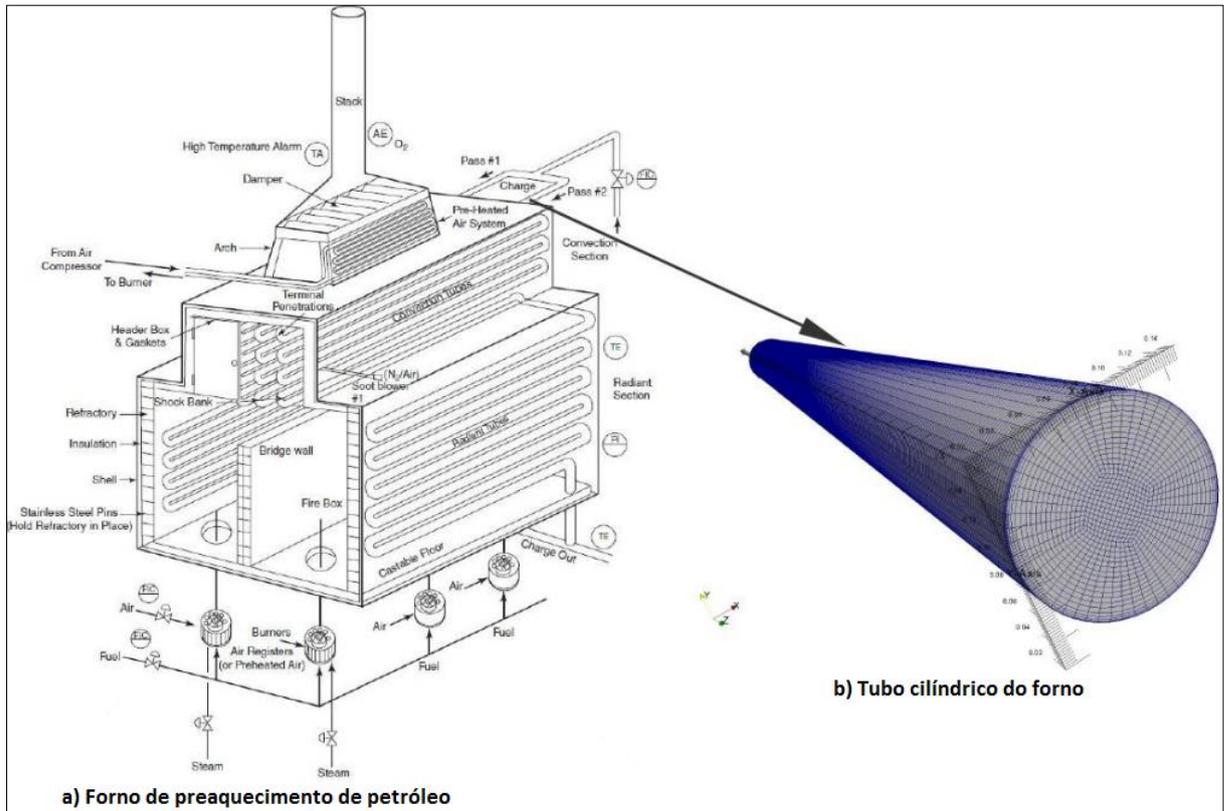
Figura 2.18: Tipos básicos de preaquecimento



Fonte: Cao (2010)

Neste processo de aquecimento e transformação da matéria-prima bruta todos os fornos têm em comum uma característica geral que é a transferência de calor. Os projetos dos fornos variam quanto à sua capacidade de aquecimento, função, entre outros. No entanto, a maioria dos fornos de processo possuem recursos comuns. Como por exemplo, os queimadores. Pode haver um ou mais queimadores em um forno que podem ser dispostos em células para aquecer um determinado conjunto de tubos. As chamas aquecem os tubos, que por sua vez aquecem o fluido que é transportado no interior dos tubos, sendo aquecido até a temperatura desejada. A Figura 2.19 apresenta um esquema de um forno de preaquecimento de petróleo típico em forma de caixa:

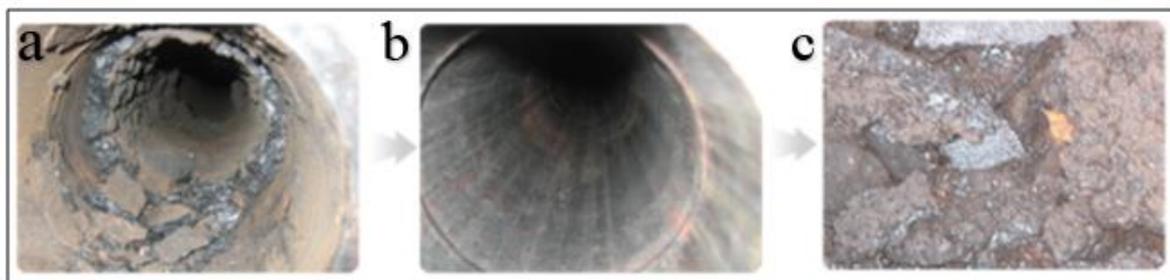
Figura 2.19: Esquema de Fornos ilustrando os queimadores e a sequência da tubulação em seu interior



Fonte: Fontoura e Nunhez (2015)

Na indústria petroquímica um problema que ocorre durante esse transporte é a formação de coque no interior das tubulações devido as reações de craqueamento térmico do petróleo, que na maioria das operações se encontra sob altas temperaturas. Essa reação de craqueamento é insatisfatória já que a deposição de coque nas paredes desses dutos aumenta a perda de carga e faz com que as paradas para limpeza sejam frequentes. A Figura 2.20 ilustra como o coque se adere nas paredes das tubulações dos fornos.

Figura 2.20: Coque formado durante a operação de um forno de preaquecimento: a) Coque aderido as paredes; b) Tubo após a limpeza do coque; c) Coque recolhido após a limpeza



Fonte: Fontoura (2013)

O coque é um depósito preto carbonoso insolúvel em solventes orgânicos e se deposita nas paredes internas do tubo. A sua formação é causada por reações térmicas devido à quebra de ligações e reações de polimerizações ou mesmo catalíticas por meio de radicais livres que correspondem as reações de desidrogenação ou condensação ocorridas em altas temperaturas, isto é, frequentemente caracterizado pelo seu alto teor de carbono (95% + por peso) (SPEIGHT, 2006). Pode-se observar na Figura 2.20(a) que a taxa de incrustação não é uniforme, provavelmente devido à distribuição dos fluxos radiantes de calor em alguns pontos ser mais intensa de que em outros. A deposição de coque obstrui o fluxo do petróleo cru e reduz a atividade de processamento.

## 2.5 Padrões de Fluxo no interior de tubos horizontais

Os padrões de fluxos ou regimes de escoamento são uma forma de classificar o escoamento multifásico. Eles representam o estado em que um fluxo multifásico aparece em um dispositivo sob determinadas condições de operação, como a velocidade de escoamento de fases, propriedades físico-químicas: massa específica e viscosidade, da forma geométrica e inclinação dos tubos. Na indústria, por exemplo, muitas aplicações são observadas utilizando tubos horizontais com escoamento bifásico líquido-gás.

Para o escoamento bifásico líquido-gás em tubos horizontais Govier e Aziz (1972) apresentaram descrição detalhada de todos os possíveis regimes de fluxos relevantes para as condições operacionais, tais como da velocidade do líquido e da velocidade superficial do gás. Na literatura, encontram-se diferentes abordagens para estudar os padrões de escoamentos

multifásicos (MANDHANE *et al.*, 1974). As configurações mais conhecidas para os sistemas bifásicos líquido-gás, com base na classificação de uma fase como dispersa ou contínua, são descritos abaixo e representados na Figura 2.21:

- **Fluxo de bolhas (*Bubble Flow*)**

As bolhas de gás são dispersas na fase contínua de líquido e tendem a escoar na parte superior do tubo, quando são menos densas do que a fase contínua. Em velocidade elevada, a fase dispersa pode ocupar toda a seção do tubo, como pode ser visto na Figura 2.21(a).

- **Fluxo pistonado (*Plug Flow*)**

Ocorre em baixas taxas de fluxo de gás e taxas moderadas de líquido, todavia, as bolhas tendem a escoar pela metade superior do duto, como pode ser observado na Figura 2.21(b)

- **Fluxo estratificado (*Stratified Flow*)**

Em condições normais de gravidade e com velocidades baixas de líquido e gás, as duas fases são separadas por uma interface horizontal não perturbada, sem ondulações, com o líquido que escoar na parte inferior e o gás tende a migrar para a parte superior do tubo, como se mostra na Figura 2.21(c).

- **Fluxo ondulatório (*Wavy Flow*)**

Quando a velocidade do gás aumenta em condições de escoamento estratificado, as ondas são formadas na interface líquido-gás, gerando um padrão caótico de escoamento. A amplitude das ondas depende das propriedades dos fluidos, como por exemplo: a tensão superficial e a massa específica, da velocidade relativa entre as fases, conforme se observa na Figura 2.21(d).

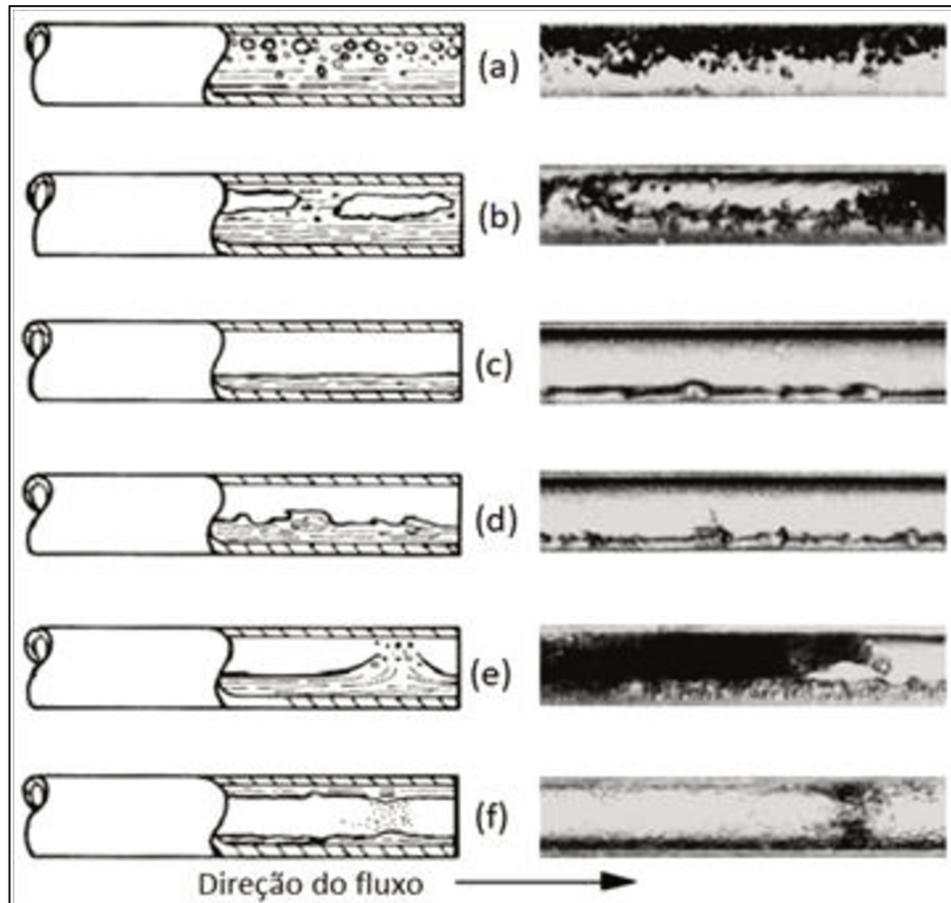
- **Fluxo golfante (*Slug Flow*)**

O escoamento golfante é mais caótico em comparação com o escoamento pistonado e a interface entre as bolhas de líquido golfante e as bolhas de gás alongadas são menos acentuadas, como se pode ver na Figura 2.21(e).

- **Fluxo anular (*Annular Flow*)**

Aumentando as taxas de fluxo de gás fará com que o líquido forme um filme ao redor do tubo. No fundo do tubo, o filme pode ser mais espesso que na parte superior. A variação desta espessura depende da velocidade do gás, podendo ser representado pela Figura 2.17(f).

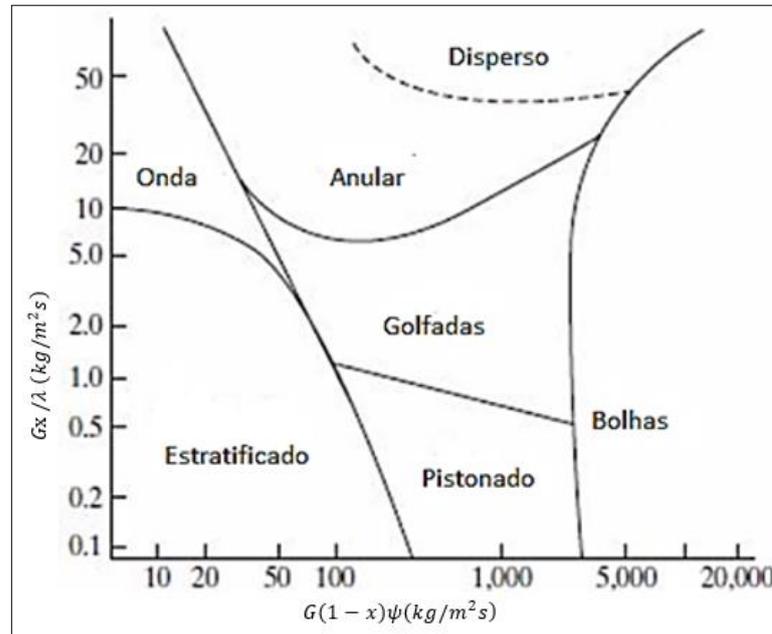
Figura 2.21: Padrões de escoamentos bifásico líquido-gás em tubos horizontais. (a) *Bubbly Flow*; (b) *Plug flow*; (c) *Stratified Flow*; (d) *Wavy Flow*; (e) *Slug Flow*; (f) *Annular Flow*



Fonte: Collier e Thome (1996)

A Figura 2.22 apresenta um diagrama de regime de escoamento para tubos horizontais, mistura água-ar, conforme estudos realizados por Baker (1954).

Figura 2.22: Mapa de regime de escoamento para fluxo horizontal co-corrente



Fonte: Baker (1954)

Kosterin (1943), Kosterin (1949), Baker (1954) e Hoogendoom (1959) estão entre os primeiros investigadores na tentativa de classificar os padrões de fluxo das fases observados nas distribuições das superfícies interfaciais. Muitos destes padrões, inicialmente foram constituídos em observações visuais do fluxo e por meio de fotografias e também por meio de técnicas de raios-X e gama, analisando alguns parâmetros do fluxo bifásico, como por exemplo, gradiente de pressão.

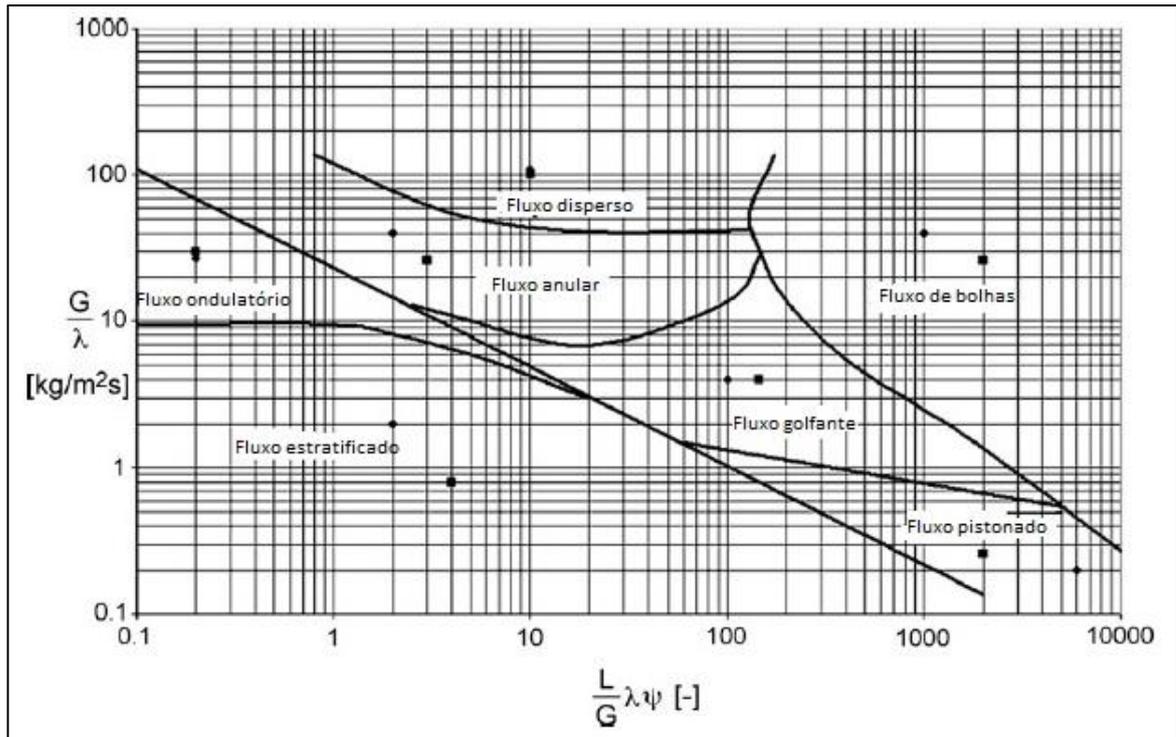
Jones e Zuber (1975) e Vince e Lahey (1982) desenvolveram técnicas de raios X para identificar os padrões de fluxo.

Diversos autores, desde o pioneiro trabalho de Kosterin (1943) relataram variáveis para os padrões de escoamentos bifásicos, geralmente fundamentados nas velocidades superficiais do líquido e do gás. Ao longo dos anos, com o avanço tecnológico, técnicas diferentes têm sido aplicadas para estudar a dinâmica dos escoamentos bifásicos. Por volta da década de 90, podem ser encontrados na literatura os primeiros trabalhos relacionados ao uso e desenvolvimento de “softwares” utilizados para construir o modelamento destes padrões.

Schepper *et al.* (2008) modelaram os regimes de fluxo horizontais bifásicos co-correntes calculados para líquido-vapor/gás, comparados com dados experimentais, retirados do gráfico de Baker. O modelo de fluxo multifásico de volume (VOF) e combinado com o método de reconstrução interfacial (PLIC) foi utilizado para implementar o código CFD para o

fluxo de água e ar, assim como para o fluxo de líquido-vapor de óleo-gás. Obtiveram resultados satisfatórios com os dados simulados, comparados com o gráfico de Baker para os padrões de fluxo em tubo horizontal, como mostra a Figura 2.23.

Figura 2.23: Gráfico de Baker (•) Simulações do fluxo água-ar; (▪) Simulações para o fluxo de líquido-vapor óleo-gás



Fonte: Schepper *et al.* (2008)

### 3 METODOLOGIA E MODELAGEM DAS SIMULAÇÕES DOS CASOS ESTUDADOS

Neste capítulo é descrita a modelagem matemática utilizada no estudo do escoamento de petróleo no interior do forno petroquímico, considerando a rede cinética para descrever a variação das frações mássicas dos pseudocomponentes e da taxa de vaporização. O modelo matemático proposto será utilizado nas simulações numéricas computacionais deste trabalho. A fluidodinâmica computacional (CFD) é utilizada na neste estudo de modelagem matemática e resolução do problema proposto.

As equações discretizadas fornecem um conjunto de equações algébricas que, quando resolvidas, geram as variáveis do problema em pontos discretos do domínio utilizando o Método dos Volumes Finitos (MVF). Existem outros métodos de discretização, entre eles estão os métodos das diferenças finitas (MDF) e o método dos elementos finitos (MEF) (MALISKA, 2004).

CFD utiliza simulação numérica para resolver os sistemas que envolvem o escoamento de fluidos, transferência de calor, transferência de massa e fenômenos associados, como reações químicas por meio de simulação baseados em computador (VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995). Maliska (2004) afirma que a resolução de problemas a partir de métodos numéricos tem como premissa resolver uma ou mais equações diferenciais, substituindo as derivadas existentes por expressões algébricas que envolvem a função incógnita.

As equações de transporte são descritas, neste trabalho, aplicando o modelo Euleriano-Euleriano, para escoamento bifásico líquido-gás, com transferência interfacial entre as duas fases. Assume-se que a fase contínua é líquida representada por  $\alpha$ , constituída pelo petróleo e a outra fase é dispersa representada por  $\beta$  que corresponde aos gases gerados durante o processo de craqueamento térmico. Ambas as fases são conduzidas por meio da abordagem Euleriana-Euleriana, como fluidos contínuos e interpenetrantes, isto é, as equações de transporte são resolvidas para cada uma das fases separadas, interagindo entre si. No entanto, nesse modelo é compartilhado entre as fases um único campo de pressão obedecendo as condições de contorno de escoamento transiente multifásico.

Neste trabalho foi utilizado o *software* de CFD comercial da ANSYS - CFX 17.2 para resolver numericamente as equações aplicadas. O *software* CFX apresenta três etapas principais para a resolução do problema:

- a) Pré-processador (*Setup*) é responsável pela entrada das propriedades físicas, características do escoamento, isto é, conjunto de equações que envolve a transferência de massa, o calor, etc e todas as condições de contorno do sistema necessárias propostas.
- b) Processador (*Solver*) realiza todos os cálculos de acordo com as condições estabelecidas no pré-processador.
- c) Pós-processador (*Post*) auxilia na avaliação dos resultados obtidos no *solver* por meio de gráficos, imagens, as quais podem ser na forma de velocidade, concentração, entre outros (MANUAL ANSYS, 2016).

### 3.1 Geometria

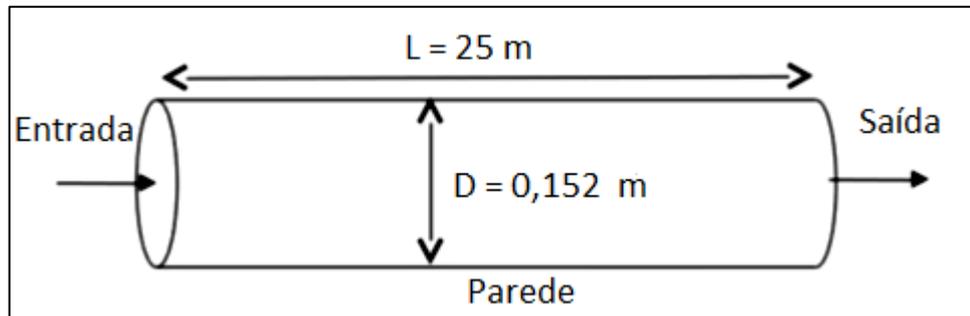
Em CFD, a definição e a criação da geometria que corresponde a região do escoamento podem ser consideradas as etapas iniciais do trabalho. A geometria compreende o domínio físico de cálculo e deve ser gerada a partir de uma observação criteriosa do sistema a ser simulado. Uma geometria contendo poucos detalhes, ou seja, omitir partes características importantes, pode levar a simulação a obter resultados inconsistentes com a realidade. Uma geometria muito detalhada pode tornar o trabalho de simulação de difícil resolução ou até mesmo impossível (FONTOURA, 2013).

Na construção da geometria do tubo e a geração da malha tridimensional utilizou-se o *ICEM CFD* que faz parte do pacote computacional comercial do *software ANSYS CFX 17.2*.

Neste trabalho a geometria corresponde a uma seção da tubulação com 25 metros de comprimento e 0,152 m de diâmetro na parte inicial do forno e corresponde ao domínio onde o fluido escoar em que serão realizados os cálculos. O domínio corresponde a parede interna do tubo para o interior.

A Figura 3.1 representa a geometria cilíndrica horizontal de 25 m de comprimento ( $L$ ) e 0,152 m de diâmetro interno ( $D$ ).

Figura 3.1: Dimensões do tubo cilíndrico a ser simulado

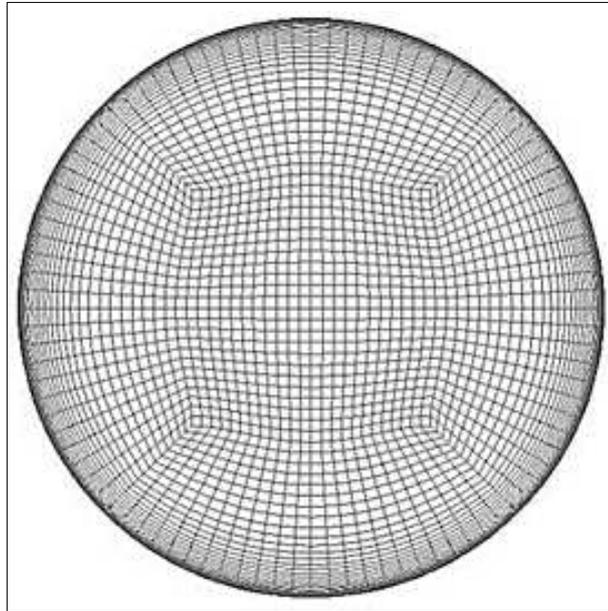


Fonte: Valus *et al.* (2017)

Após a construção da geometria é necessário definir as fronteiras do problema. As superfícies no início, no final e nas paredes da geometria do tubo foram identificadas como Entrada, Saída e Parede, respectivamente. Ao final desta etapa segue-se a fase de geração da malha computacional.

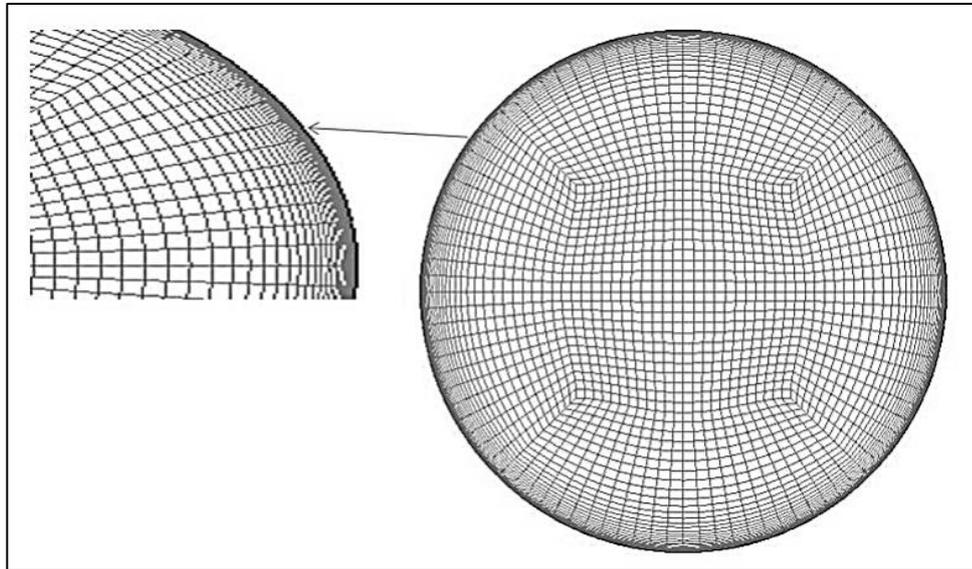
### 3.2 Geração de malha

A segunda etapa, geração da malha computacional, é uma etapa importante no estágio de pré-processamento, após a definição da geometria do domínio de cálculo. CFD exige a subdivisão do domínio em vários subdomínios menores e não sobrepostos, isto é, discretizar o volume total em pequenas partes, a fim de resolver a física do fluxo dentro da geometria que foi criada; isso resulta na geração de uma malha (ou *grid*) de células que são elementos ou volumes de controle cobrindo todo o domínio de cálculo ou geometria. A técnica *O-grid* foi utilizada em sua construção. Esta técnica é útil para melhorar a qualidade da malha e auxilia para obter uma melhor interpolação para os fluxos do fluido, assim como, Fontoura (2013) especifica que o objetivo de aplicar a técnica *O-grid*, no centro do tubo forma um retângulo que pode ser observado na Figura 3.2, é obter somente hexaedros na formação da malha e melhorar a ortogonalidade.

Figura 3.2: Geometria: Técnica *O-grid* aplicada

Fonte: Valus *et al.* (2017)

Além disso, as malhas hexaédricas não possuem problemas de qualidade de seus elementos, propiciam uma solução mais precisa para o mesmo número de arestas, por exemplo, comparadas com uma malha de formato tetraédrico (BISWAS e STRAWN, 1998). Para este trabalho, construiu-se a malha hexaédrica com 1.018.900 células geradas para discretizar o domínio computacional 3D com o uso do *ICEM CFD 17.2*. Realizou-se o refinamento de malha próxima a parede para garantir o  $y^+ < 30$ , considerando o modelo de turbulência  $k-\varepsilon$ , para se obter melhores resultados na região da camada limite, como mostrada na Figura 3.3. A quantidade de elementos da malha computacional foi próxima a gerada por Fontoura (2013), o qual a validou com dados da literatura.

Figura 3.3: Malha hexaédrica *O-Grid*Fonte: Valus *et al.* (2017)

A malha gerada foi exportada para o aplicativo *CFX* para realizar o pré-processamento do modelo a ser estudado. Nesta etapa, foi feita a inclusão dos modelos físicos, das condições de contorno e modelos de turbulência para o *software* realizar os cálculos escolhidos sobre a malha formada pelo Método de Volumes Finitos (MVF). Nestes volumes são avaliados os balanços de massa, energia, quantidade de movimento e outros termos fonte. As equações discretizadas e as condições de contorno impostas geram um sistema de equações algébricas resolvidas pelo programa *CFX Solver*.

Configuradas todas as condições de contorno e definidos os parâmetros termo, físico-químicos para o escoamento bifásico líquido-gás, o modelo é resolvido numericamente no ANSYS CFX Solver. Percorrido todo o tempo de simulação estabelecido a simulação é finalizada. Para cada passo de tempo o critério de convergência deverá ser atingido. O resíduo médio quadrático (RMS) de  $10^{-4}$  s foi adotado como critério de convergência nas simulações deste trabalho. Após finalizada a simulação segue-se a etapa de pós-processamento para geração e análise dos resultados.

### 3.3 Método dos Volumes Finitos (MVF)

Para resolver as equações diferenciais parciais (EDP's) das simulações numéricas empregando CFD no escoamento de petróleo no interior de um tubo horizontal do forno petroquímico utilizou-se a metodologia numérica dos Métodos do Volumes Finitos (MVF).

Maliska (2004) afirma que todo método que, para obter as equações aproximadas, satisfaz a conservação da propriedade em nível de volumes elementares é um Método de Volumes Finitos. Existem duas maneiras de se obter as equações aproximadas no Método dos Volumes Finitos. A primeira é a realização de balanços da propriedade em questão nos volumes elementares, ou volumes finitos, e a segunda é integrar sobre o volume elementar, no espaço e no tempo, as equações na forma conservativa. Forma conservativa é aquela em que na equação diferencial os fluxos estão dentro do sinal da derivada e, na primeira integração, aparecem os fluxos nas fronteiras do volume elementar, equivalente, portanto, ao balanço.

O Método dos Volumes Finitos pode ser descrito pelos seguintes procedimentos básicos:

- Identificar os limites ou o domínio da região que acontece o fenômeno investigado;
- Discretizar ou dividir o domínio avaliado em pequenas partes ou volumes localizando no centroide de cada volume a variável que será calculada;
- Integrar a equação diferencial governante em cada volume agora chamado de volume de controle;
- Aplicar o método numérico na solução do modelo a ser estudado.

A aplicação da discretização requer cuidados, pois necessita de funções de interpolação para assegurar a estabilidade numérica das equações governantes. O método de discretização utilizado para a interpolação para este trabalho foi o esquema advectivo UDS (*Upwind Difference Scheme*). É um esquema robusto que auxilia para atingir rapidamente a convergência, a sua implementação é fácil, faz uma boa previsão dos campos de fluxo, além de fornecer boa estabilidade na solução (MANUAL ANSYS, 2016).

### 3.4 Abordagem Euleriana-Euleriana

Na literatura, podem ser encontrados vários modelos propostos para descrever os escoamentos multifásicos. Neste trabalho, a abordagem Euleriana-Euleriana foi adotada pelo seu custo computacional reduzido. Além disso, fornece resultados satisfatórios. A qual, modela o fluxo de todas as fases em uma estrutura em que as fases coexistentes são tratadas como meios contínuos interpenetrantes, pois trata todas as variáveis separadamente para cada uma das fases,  $\alpha$  e  $\beta$ , em que  $\alpha$  é a fase contínua (líquida) e  $\beta$  é a fase dispersa (gás).

A aplicação Euleriana-Euleriana pode ser utilizada para processos de fluxos multifásicos contendo várias frações de volume na fase dispersa (Ranade, 2002). A mesma, não se importa o que ocorre com as partículas individuais de fluidos. Enquanto o modelo de abordagem Euleriana-Lagrangeana é necessário aplicar uma equação da conservação da quantidade de movimento para cada partícula no sistema de referência. (Ranade, 2002).

Na aplicação da modelagem foram consideradas as seguintes premissas para o estudo da formação do coque e a geração de gás do petróleo cru:

- a) Escoamento da fase contínua (líquida) no início do tubo com fração volumétrica igual a 1, ou seja, somente líquido entrando no início do tubo;
- b) Formação do escoamento da fase bifásica líquido-gás a partir da vaporização dos pseudocomponentes SARA por meio da reação (craqueamento térmico) da rede cinética aplicada.

A seguir são apresentadas as equações de transporte e demais equações complementares da interação líquido-gás consideradas pertinentes para a implementação do modelo. Na formulação matemática foi utilizada como referência principal o MANUAL ANSYS (2016) em conjunto com autores citados no decorrer do texto.

### 3.5 Equações de Transporte

As equações de conservação de massa, energia e quantidade de movimento aplicadas ao escoamento bifásico líquido-gás do petróleo são apresentadas a seguir.

As mesmas equações são aplicadas para descrever a fase dispersa  $\beta$  alterando-se os sub índices  $\alpha$  por  $\beta$  e vice-versa, nas equações.

### 3.5.1 Equação de Conservação de Massa

A equação de conservação da massa para cada uma das fases, também conhecida como equação da continuidade é descrita pela Equação (3.1):

$$\frac{\partial}{\partial t}(r_\alpha \rho_\alpha) + \nabla \cdot (r_\alpha \rho_\alpha \mathbf{U}_\alpha) = \Gamma_{\alpha\beta}^+ \quad (3.1)$$

Em que:

$r_\alpha$ ,  $\rho_\alpha$  e  $\mathbf{U}_\alpha$  é a fração volumétrica, a massa específica e a velocidade da fase  $\alpha$ , respectivamente.

$\Gamma_{\alpha\beta}^+$  é o termo fonte que descreve a mudança de fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$ .

### 3.5.2 Equação de Transferência de energia

A transferência de energia pode ser descrita conforme Equação (3.2):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(r_\alpha \rho_\alpha H_\alpha) + \nabla \cdot (r_\alpha \rho_\alpha \mathbf{U}_\alpha H_\alpha) \\ & = \nabla \cdot (r_\alpha \lambda_\alpha T_\alpha) + r_\alpha \tau_\alpha : \nabla \mathbf{U}_\alpha + S_{E\alpha} + Q_\alpha + \sum_{\beta=1}^{N_p} (\Gamma_{\alpha\beta}^+ H_{\beta s} - \Gamma_{\beta\alpha}^+ H_{\alpha s}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Em que:

$H_\alpha$ ,  $T_\alpha$  e  $\lambda_\alpha$  representam a entalpia estática, a temperatura e a condutividade térmica da fase  $\alpha$ .

$S_{E\alpha}$  descreve a fonte de calor externa.

$Q_\alpha$  a transferência de calor é descrita para a fase  $\alpha$  através das interfaces com outras fases.

$(\Gamma_{\alpha\beta}^+ H_{\beta s} - \Gamma_{\beta\alpha}^+ H_{\alpha s})$  especifica a transferência de calor induzida devido à mudança de fase líquida para gás.

### 3.5.3 Equação de Conservação da Quantidade de Momento

Para descrever as condições médias para cada fase da equação de momento é adotada a abordagem Euleriana-Euleriana, em que, cada fluido possui seu próprio campo de temperatura, turbulência e velocidade. Mas, o campo de pressão compartilhado é o mesmo para ambas as fases, descrita pela Equação (3.3):

$$\frac{\partial}{\partial t}(r_\alpha \rho_\alpha \mathbf{U}_\alpha) + \nabla \cdot (r_\alpha (\rho_\alpha \mathbf{U}_\alpha \otimes \mathbf{U}_\alpha)) = -r_\alpha \nabla p_\alpha + \nabla \cdot (r_\alpha \mu_{eff,\alpha} (\nabla \mathbf{U}_\alpha + (\nabla \mathbf{U}_\alpha)^T)) + \sum_{\beta=1}^{N_p} (\Gamma_{\alpha\beta}^+ \mathbf{U}_\beta - \Gamma_{\beta\alpha}^+ \mathbf{U}_\alpha) + \mathbf{M}_{\alpha\beta} + r_\alpha \rho_\alpha \mathbf{g} \quad (3.3)$$

Em que:

$\rho_\alpha$  representa a massa específica da fase  $\alpha$ ,

$r_\alpha$ ,  $\mathbf{U}_\alpha$  são a fração volumétrica e a velocidade da fase, respectivamente,

$p_\alpha$  corresponde à pressão,

$\mu_{eff,\alpha}$  representa a viscosidade efetiva dinâmica,

$\mathbf{g}$  é a gravidade,

$(\Gamma_{\alpha\beta}^+ \mathbf{U}_\beta - \Gamma_{\beta\alpha}^+ \mathbf{U}_\alpha)$  é a transferência de momento induzida por transferência de massa interfásica entre as fases devido à mudança de fase,

$\mathbf{M}_{\alpha\beta}$  é a transferência de quantidade de movimento que descreve a força interfacial que atua na fase  $\alpha$  devido à interação com a fase  $\beta$ ,

Os fluidos apresentam interação a partir dos termos de transferência interfacial. A transferência interfacial de massa, de quantidade de momento e de calor é dependente diretamente da área de contato entre as duas fases. Esta é caracterizada pela área interfacial por unidade de volume entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , conhecida como a massa específica de área interfacial,  $A_{\alpha\beta}$ . O seu valor é embasado no modelo teórico adotado.

O modelo de partículas é adotado para calcular a interação dos termos de transferência interfacial dos fluidos. A condição para usar este modelo é considerado quando há uma fase

contínua ( $\alpha$ ) e a outra é dispersa ( $\beta$ ). A área da superfície por unidade de volume é calculada assumindo que a fase  $\beta$  esteja presente na forma de partículas esféricas de diâmetro médio  $d_\beta$ , calculada pela seguinte Equação (3.4):

$$A_{\alpha\beta} = \frac{6r_\beta}{d_\beta} \quad (3.4)$$

Em que:

$r_\beta$  corresponde a fração volumétrica da fase  $\beta$ ,

$d_\beta$  é o diâmetro médio da partícula.

Os coeficientes de transferência interfacial adimensional entre as fases podem ser correlacionados em termos do número de Reynolds das partículas ( $Re_{\alpha\beta}$ ) e do número de Prandtl do fluido ( $Pr_{\alpha\beta}$ ). Estes são definidos usando o diâmetro médio da partícula e as propriedades da fase contínua, como segue:

$$Re_{\alpha\beta} = \frac{\rho_\alpha |\mathbf{U}_\beta - \mathbf{U}_\alpha| d_\beta}{\mu_\alpha} \quad (3.5)$$

$$Pr_{\alpha\beta} = \frac{\mu_\alpha C_{p\alpha}}{\lambda_\alpha} \quad (3.6)$$

Em que:

$\mu_\alpha$ ,  $C_{p\alpha}$  e  $\lambda_\alpha$  representa a viscosidade, a capacidade de calor específico e a condutividade térmica da fase contínua  $\alpha$ .

### 3.6 Forças interfaciais

A Equação (3.7) apresenta a força total da fase  $\alpha$ , denotada por  $\mathbf{M}_\alpha$ , devido a interação com outras fases, exerce diversos efeitos observados num sistema multifásico na transferência de momento interfacial,  $\mathbf{M}_{\alpha\beta}$ .

$$\mathbf{M}_\alpha = \sum_{\beta \neq \alpha} \mathbf{M}_{\alpha\beta} \quad (3.7)$$

No sistema bifásico, as forças interfaciais entre as fases se relacionam de maneira igual e oposta,

$$\mathbf{M}_{\alpha\beta} = -\mathbf{M}_{\beta\alpha} \quad (3.8)$$

Em que  $\mathbf{M}_{\alpha\beta}$  é o termo que representa a somatória das forças interfaciais atuando entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , decorrente de efeitos físicos independentes, definido por:

$$\mathbf{M}_{\alpha\beta} = \mathbf{M}_{\alpha\beta}^D + \mathbf{M}_{\alpha\beta}^L + \mathbf{M}_{\alpha\beta}^{LUB} + \mathbf{M}_{\alpha\beta}^{VM} + \mathbf{M}_{\alpha\beta}^{TD} + \mathbf{M}_{\alpha\beta}^{SP} \quad (3.9)$$

Em que os termos do lado direito da Equação (3.9) correspondem à força de arrasto interfacial (*drag force*), força de sustentação (*lift force*), força de lubrificação na parede (*wall lubrication force*), força de massa virtual (*virtual mass force*), força de dispersão turbulenta (*turbulence dispersion force*) e força de pressão do sólido (*solids press force*), respectivamente. Na Equação (3.9) outras forças podem ser inclusas (MANUAL ANSYS, 2016). Hibiki e Ishii (2007) reportaram a importância de compreender estas forças interfaciais que agem no escoamento multifásico.

Neste trabalho, considerou-se as seguintes forças interfaciais:

#### a) Força de arrasto interfacial

Normalmente, a força de arrasto (*drag force*) representa a maior parcela da transferência de quantidade de movimento interfacial entre as fases. Conceitualmente, considera-se uma bolha imersa em um fluido em movimento que sofre o efeito da força de arrasto, devido à diferença de pressão provocado pelo formato e tamanho da bolha em movimento e do mecanismo provocado pelas tensões cisalhantes viscosas ao redor da bolha (BIRD *et al.*, 2004). Esta força é calculada pela Equação (3.10):

$$\mathbf{M}_{\alpha\beta}^D = \frac{C_D}{8} A_{\alpha\beta} \rho_\alpha |\mathbf{U}_\beta - \mathbf{U}_\alpha| (\mathbf{U}_\beta - \mathbf{U}_\alpha) \quad (3.10)$$

Em que:

$C_D$  é o coeficiente de arrasto,

$A_{\alpha\beta}$  é a área superficial por unidade de volume,

$\rho_\alpha$  é a massa específica da fase contínua,

$|\mathbf{U}_\beta - \mathbf{U}_\alpha|$  é a velocidade de deslizamento entre a fase contínua e a dispersa,

$(\mathbf{U}_\beta - \mathbf{U}_\alpha)$  são as velocidades das fases envolvidas no estudo.

Para determinar o valor do coeficiente de arrasto que é função do número de Reynolds e da força de arrasto, podem ser encontradas várias correlações matemáticas na literatura, assim como, implementadas no *software ANSYS CFX 17.2*, depende do modelo considerado. Por exemplo, tem-se:

- **Modelo Schiller-Neumann**

O modelo de Schiller-Neumann (1933) é adequado para partículas esféricas sólidas distribuídas esparsamente ou para partículas fluidas suficientemente pequenas e o comportamento seja o mesmo das partículas sólidas. No entanto, é aplicável para as partículas de fluido em geral: gotas e bolhas. A correlação proposta é:

$$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0,15Re^{0,687}) \quad (3.11)$$

- **Modelo Ishii-Zuber**

Ishii e Zuber (1979), desenvolveram formulações para o coeficiente de arrasto para fração de gás em escoamentos dispersos e, também estudaram o crescimento de velocidades de bolhas. Os dados experimentais foram analisados empregando-os em regimes de escoamento laminares e turbulentos. Verificaram que a lei de arrasto em diferentes fluxos bifásicos dispersos pode ser unificada. Portanto, o modelo é adequado para aplicar em partículas de fluido em geral: gotas e bolhas para qualquer par, por exemplo: líquido-líquido, sólido-líquido e líquido-gás (ISHII e ZUBER, 1979). O modelo é baseado no número de Eötvös, dado por,

$$E_0 = \frac{g\Delta\rho d_\beta^2}{\sigma} \quad (3.12)$$

Em que:

$g$  é a aceleração da gravidade,

$\Delta\rho$  é a diferença de massa específica entre as fases,

$d_\beta$  é o diâmetro das partículas na fase dispersa,

$\sigma$  é o coeficiente de tensão superficial.

O coeficiente de arrasto é correlacionado por,

$$C_D = \frac{2}{3} E_0^{1/2} \quad (3.13)$$

- **Modelo Grace *et al.***

O modelo de arrasto de Grace *et al.* (1976) é formulado para fluxo além de uma única bolha e é fundamentado no conceito de velocidade terminal, isto expressa que é a velocidade que adota uma bolha quando a força de arrasto iguala ao empuxo. A equação para o coeficiente de arrasto é dada por:

$$C_D = \frac{4}{3} \frac{g d_\beta}{U_T^2} \frac{\Delta\rho}{\rho_{cont}} \quad (3.14)$$

Em que a velocidade terminal  $U_T$  é dada por:

$$U_T = \frac{\mu_\alpha}{\rho_\alpha d_\beta} M^{-0,149} (J - 0,857) \quad (3.15)$$

Sendo,

$$M = \frac{\mu_\alpha^4 g \Delta\rho}{\rho^2 \sigma^3} (J - 0,857) \quad (3.16)$$

$$J = \begin{cases} 0,94H^{0,751} & \text{se } 2 < H < 59,3 \\ 3,42H^{0,441} & \text{se } 59,3 > H \end{cases} \quad (3.17)$$

$$H = \frac{4}{3} Eo M^{-0,149} \left( \frac{\mu_\alpha}{\mu_{ref}} \right)^{-0,14} \quad (3.18)$$

$$\text{Com o valor de } \mu_{ref} = 0,0009 \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (3.19)$$

Em que:

$Eo$  é o número de Eötvös,

$\mu_\alpha$  é a viscosidade da fase contínua,

$g$  é a aceleração da gravidade,

$\rho_\alpha$  é a massa específica da fase contínua,

$\Delta\rho$  é a diferença de massa específica

$\sigma$  é a tensão superficial,

$M$  é o número de Morton.

O número de Morton é um número aplicado conjuntamente com o número de Eötvös para caracterizar a forma de bolhas e gotas, isto é, que envolve a massa específica e a viscosidade da fase contínua. Em particular, é utilizado para fluxos líquido-gás e líquido-líquido. Wörner (2003), afirma que o número de Morton para fluidos reais varia entre  $10^{-14}$  para bolhas de gás em metais líquidos e  $10^8$  para bolhas de gás em óleos viscosos.

O modelo de Schiller-Neumann e Grace foi descrito como uma alternativa de literatura. Neste trabalho, a escolha do modelo de Ishii-Zuber foi motivada pelo amplo estudo que realizaram para a formulação do coeficiente de arrasto, que também pode ser aplicado em condições transientes. Além disso, é adequado para aplicar em partículas de fluido em geral para qualquer par fluxo bifásico (ISHII e ZUBER, 1979).

### **b) Força de Sustentação**

A força de sustentação (*lift force*) é a força transversal gerada pelo tensor rotacional criado pelo efeito de rotação do escoamento da fase contínua sobre a fase dispersa. Esta força aparece devido aos efeitos das tensões e da pressão que atuam na superfície das bolhas. Teoricamente, é difícil de estimar o coeficiente de sustentação devido aos gradientes de

velocidade local. A força de sustentação induzida por cisalhamento é representada matematicamente em termos de fase dispersa, isto é, por unidade de volume pela Equação (3.20):

$$\mathbf{M}_{\alpha\beta}^L = r_\beta \rho_\alpha C_L (\mathbf{U}_\beta - \mathbf{U}_\alpha) \times \boldsymbol{\omega}_\alpha; \quad \boldsymbol{\omega}_\alpha = \nabla \times \mathbf{U}_\alpha \quad (3.20)$$

Portanto, o coeficiente de sustentação  $C_L$  é uma função do número de Reynolds de partículas e do número de Reynolds de cisalhamento do fluxo da fase contínua. Para bolhas, é uma função do número de Eötvös.

Neste trabalho, a correlação de Tomiyama é empregada para o cálculo do coeficiente de sustentação. No cálculo, considera a deformação de bolhas. Além disso, oferece a vantagem de ser adequado para fluxos de líquido-gás (TOMIYAMA, 1998).

### c) Força de dispersão turbulenta

Lopez de Bertodano (1988) reporta que a força de dispersão turbulenta (*turbulence dispersion force*) é o resultado dos componentes flutuantes das forças atuando sobre uma partícula. O modelo de Lopez de Bertodano (1991) foi um dos primeiros modelos para a força de dispersão turbulenta. A Equação (3.21) é aplicada:

$$\mathbf{M}_\alpha^{TD} = -\mathbf{M}_\beta^{TD} = -C_{TD} \rho_\alpha k_\alpha \nabla r_\alpha \quad (3.21)$$

Em que:

$k_\alpha$  é a energia cinética turbulenta da fase contínua,

$\nabla r_\alpha$  representa o gradiente da fração volumétrica da fase contínua.

## 3.7 Modelo de turbulência

Diversos modelos de turbulência têm sido investigados ao longo dos anos devido à complexidade dos escoamentos turbulentos. Entre os modelos mais utilizados, os fundamentados na média das equações de conservação encontram-se na abordagem RANS

(*Reynolds Averaged Navier-Stokes*), devido às vantagens, como por exemplo, menor esforço computacional em relação as Simulações Numéricas Diretas (DNS) e Simulação de Grandes Turbilhões (LES). A abordagem DNS é robusta e completa, mas eleva o custo computacional, principalmente no que se refere a sistemas multifásicos.

Neste trabalho, foi aplicado o modelo de turbulência  $k - \varepsilon$  padrão desenvolvido por Launder e Spalding (1974). O modelo apresenta confiabilidade e estabilidade numérica. Além disso, tem a vantagem de bom desempenho na predição da maioria dos escoamentos de interesse industrial e pela sua simplicidade, necessita somente da definição das condições iniciais e de contorno.

O modelo  $k - \varepsilon$  calcula as variáveis para a energia cinética turbulenta ( $k$ ) e a taxa de dissipação de turbulência ( $\varepsilon$ ). O modelo é fundamentado na suposição de que existe uma analogia entre a ação das tensões de Reynolds e viscosas no escoamento médio, também na existência da viscosidade turbulenta  $\mu_{tur}$ , calculada como uma função dos parâmetros de turbulência  $k$  e  $\varepsilon$ , conforme a Equação (3.22).

$$\mu_{tur} = C_{\mu}\rho\left(\frac{k^2}{\varepsilon}\right) \quad (3.22)$$

Em que:

$C_{\mu}$  é uma constante obtida de dados experimentais.

A energia cinética turbulenta é calculada por meio da Equação (3.23):

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \nabla(\rho U k) = \nabla\left(\left(\mu + \frac{\mu_{tur}}{\sigma_k}\right)\nabla k\right) + P_k - \rho\varepsilon + P_{kb} \quad (3.23)$$

A taxa de dissipação de turbulência é calculada pela Equação (3.24):

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \nabla(\rho U \varepsilon) = \nabla\left(\left(\mu + \frac{\mu_{tur}}{\sigma_{\varepsilon}}\right)\nabla \varepsilon\right) + \frac{\varepsilon}{k}(C_{\varepsilon 1}P_k - C_{\varepsilon 2}\rho\varepsilon + C_{\varepsilon 1}P_{\varepsilon b}) \quad (3.24)$$

Nas Equações (3.22) e (3.23), os termos do lado esquerdo representam a variação temporal e transporte convectivo das propriedades turbulentas e os termos do lado direito os termos difusivos.

Em que:

$P_k$  define a taxa de geração de energia cinética

As constantes das Equações (3.22), (3.23) e (3.24) são características do modelo e seus valores são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Coeficientes do modelo de turbulência  $k - \varepsilon$  padrão

$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	$\sigma_\varepsilon$	$\sigma_k$
1,44	1,92	1,3	1,0

### 3.8 Equação de Estado

Para representar o modelo de escoamento bifásico líquido-gás compressível é necessário utilizar uma relação termodinâmica.

No entanto, a compressibilidade é considerada somente na fase gasosa, na qual não há formação de coque. Sabe-se que o gás influencia a velocidade do líquido, por isso o gás gerado pode influenciar a formação de coque indiretamente na mudança da velocidade na fase líquida.

A massa específica e a temperatura em escoamentos compressíveis podem ser avaliadas utilizando as equações de estado, que fornecem a ligação com as equações de energia, de massa e de momento. A abordagem referenciada é uma solução segregada que resolve as equações do modelo utilizando uma equação para a pressão de forma explícita, que é inserida na equação de continuidade, determinando um campo de pressão, que dê origem a um campo de velocidades para que sejam satisfeitas as condições impostas pelas Equações de Transporte.

No modelo de Gás Ideal, a variação da massa específica no fluido é calculada a partir da lei dos Gases Ideais. A Equação (3.25) representa a compressibilidade é escrita da seguinte forma:

$$\rho = \frac{M_w P_{abs}}{RT} \quad (3.25)$$

Sendo que:

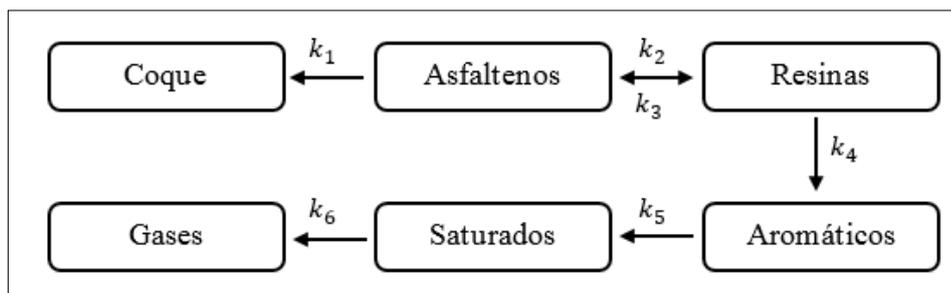
$M_w$  é a massa molecular;

$P_{abs}$  é a pressão absoluta;

### 3.9 Rede cinética para a modelagem da transferência de massa multicomponente

Na modelagem do craqueamento térmico no interior do tubo cilíndrico foi utilizada uma rede cinética estudada e apresentada a partir dos trabalhos de Köseoglu e Phillips (1988a) para obter as equações das taxas de reação apresentada no Capítulo 2, seção 2.3. A rede cinética é descrita pela Figura 3.4.

Figura 3.4: Representação da rede cinética de Köseoglu e Phillips (1988a)



Fonte: Köseoglu e Phillips (1988a)

Köseoglu e Phillips (1988a) estudaram seis modelos cinéticos para craqueamento de betume *Athabasca* usando pseudocomponentes SARA. Introduziram o coque e gases, apresentado na Figura 3.4. Consideraram que os mecanismos de reação e a cinética segue a cinética de primeira ordem e pela integração da equação do tipo de Arrhenius para prever a formação de gases e a deposição de coque. Portanto, as taxas de reação para os pseudocomponentes são expressas em função da temperatura pela Equação (3.26).

$$k_i = \frac{1}{3600} A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (3.26)$$

Em que:

$\frac{1}{3600}$  o valor 3.600 corresponde a conversão de horas para segundos na equação,

$A$  é o fator pré-exponencial,

$E$  é a energia de ativação,

$T$  é a temperatura e

$R$  é a constante universal dos gases.

Os parâmetros cinéticos são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros cinéticos de modelo.

Taxa cte	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$
$E$ (k/mol)	168	103	96	85	136	175
$\ln A$ (1/s)	27,54	19,34	17,07	13,57	23,43	29,90

Fonte: Köseoglu e Phillips (1988a)

As equações constituintes do modelo cinético são apresentadas a seguir:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 x_2 \quad (3.27)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = -(k_1 + k_2)x_2 + k_3 x_3 \quad (3.28)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = -(k_3 + k_4)x_3 + k_2 x_2 \quad (3.29)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = -k_5 x_4 + k_4 x_3 \quad (3.30)$$

$$\frac{dx_5}{dt} = -k_6 x_5 + k_5 x_4 \quad (3.31)$$

$$\frac{dx_6}{dt} = k_6 x_5 \quad (3.32)$$

Em que:

$x_1, x_2, x_3, x_4$  e  $x_5$  representam a fração mássica dos pseudocomponentes da fase líquida,

$x_6$  é o gás,

$k$  representa a constante da taxa de reação dependente da temperatura.

O balanço de massa de cada componente  $i$  presente na fase líquida é dado pela seguinte Equação (3.33):

$$\frac{\partial}{\partial t} r_l \rho_l x_{i,\alpha} + \nabla \cdot (r_l (\rho_l \mathbf{U}_l \otimes x_{i,\alpha})) - \nabla \cdot (\rho_l D_{i,\alpha} (\nabla x_{i,\alpha})) = S_{i,\alpha} \quad (3.33)$$

Neste processo de resolução das equações é aplicado o modelo de abordagem Euleriana-Euleriana.

A variação das frações mássicas dos pseudocomponentes devido ao craqueamento térmico é representada pela taxa de craqueamento térmico descritas pela rede cinética e são consideradas na Equação (3.34) pelo termo fonte modelado, a seguir:

$$S_{i,\alpha} = \rho_l \frac{dx_i}{dt} \quad (3.34)$$

O craqueamento ocorre somente na fase líquida e, portanto, as taxas de craqueamento são descritas somente para essa fase de acordo com a Equação (3.35), a seguir:

$$S_{i,l} = \rho_l \frac{dx_i}{dt} \quad (3.35)$$

### 3.10 Mudança de fase: Geração de gases por craqueamento térmico

O petróleo ao escoar no interior das tubulações em fornos de preaquecimento, em estado líquido, passa a receber energia proveniente do meio externo por meio das paredes do tubo. Esta energia transferida ao fluido provoca o aumento em sua temperatura, o que ocasiona entre outros fenômenos à mudança de fase devido à vaporização das frações dos componentes do petróleo (FONTOURA, 2013).

Para estudar e aplicar um modelo de mudança de fase, líquida para a gasosa, Fontoura (2013) aborda que não é uma tarefa simples para obter um modelo que descreva os fenômenos

envolvidos durante a mudança de fase do petróleo. Uma das dificuldades para se obter o modelo está correlacionada a numerosa composição do mesmo. Assim como, esses componentes possuem pontos de ebulição diferentes, em que as frações mais leves de hidrocarbonetos vaporizam primeiro que as mais pesadas (FONTOURA, 2013).

Em conjunto com a vaporização ocorre a geração de gases e a formação de coque devido ao craqueamento térmico das frações do petróleo. Estes podem ser representados por uma rede cinética de reação. Para este trabalho, o modelo de rede cinética de Köseoglu e Phillips (1988a) foi aplicado. Desta forma, a geração da fase gasosa total pode ser representada por uma taxa de geração total composta pela somatória da taxa de vaporização das frações de petróleo ao atingirem seu ponto de ebulição e pela taxa de geração de gases devido ao craqueamento térmico das frações de hidrocarbonetos do petróleo.

A taxa de mudança de fase por craqueamento térmico é calculada de acordo com a Equação (3.36):

$$\Gamma_{\alpha\beta}^+ = -\rho_l \frac{dx_6}{dt} = -\rho_l k_6 x_5 \quad (3.36)$$

A geração de gás envolve a transferência de massa a partir da fase líquida para a fase gasosa. Para isso, é necessário adicionar um termo fonte na equação da continuidade. Os termos fontes são dados por:

- a) Termo de mudança de fase para fase líquida

$$\Gamma_{lg}^+ = -\rho_l \frac{dx_6}{dt} = -\rho_l k_6 x_5 \quad (3.37)$$

- b) Termo de mudança de fase para a fase gasosa

$$\Gamma_{gl}^+ = -\Gamma_{lg}^+ \quad (3.38)$$

### 3.11 Condições gerais para a simulação do escoamento bifásico

O escoamento bifásico líquido-gás foi avaliado sobre um domínio tridimensional em coordenadas cilíndricas aplicando a rede cinética, considerando que o petróleo cru entra como fase única, fase líquida, e ao percorrer o tubo cilíndrico, recebe calor provindo das paredes do forno, se aquecendo. O aquecimento favorece a formação de gases devido à composição e pontos de ebulições diferentes dos pseudocomponentes do petróleo cru, sendo assim, este

processo de craqueamento térmico diminui a fração volumétrica do líquido e forma uma fração volumétrica para o gás. Gás é gerado transformando o fluxo monofásico em um fluxo bifásico líquido-gás. Neste trabalho, considerou-se a condição inicial zero em todas as células do domínio para a fração volumétrica do gás ( $\beta$ ) para todos os casos simulados, devido a geração de gás ser proveniente do craqueamento térmico na formação da segunda fase. Um parâmetro importantíssimo a ser considerado para o desenvolvimento destas condições adotadas, é o calor recebido da temperatura da parede interna ( $T_w$ ) do tubo que adiciona quantidade de energia necessária ao aquecimento do fluido.

Neste trabalho, considera-se regime de escoamento compressível, para tal é necessário especificar as condições para a massa específica dos fluidos na entrada devido à peculiaridade da Equação da Continuidade que descreve as mudanças de massa específica no campo de velocidade (VERSTEEG; MALALASEKERA, 1995).

Foram realizadas 5 simulações para diferentes condições operacionais. Inicialmente, 1 caso foi simulado usando geometria 2D para realizar teste de estabilidade numérica do modelo. Usou-se esta estratégia, pela complexidade do problema e o domínio 2D otimiza o custo computacional. Posteriormente, as condições de contorno foram aplicadas ao sistema 3D, descritas a seguir.

A Tabela 3.3 mostra as velocidades, as temperaturas, o domínio e as dimensões do tubo empregadas nas simulações numéricas do betume *Athabasca* escoando no interior do tubo.

Tabela 3.3: Velocidades do escoamento, temperaturas nas paredes, domínios e dimensões do tubo

U (m/s)	T (K)	Domínio	Dimensões do tubo	
			Comprimento	Diâmetro
1,50	723,15	2D	10 m	0,152 m
1,25	723,15	3D	25m	0,152 m
1,50	723,15	3D	25m	0,152 m
1,50	813	3D	25m	0,152 m
1,75	723,15	3D	25m	0,152 m

Fonte: Autora

A condição de contorno de entrada para a temperatura é constante de 583,15 K para todos os casos simulados.

A Tabela 3.4 apresenta as propriedades físicas das fases líquida e gasosa empregadas nas simulações numéricas, escoando no interior do tubo de betume *Athabasca*.

Tabela 3.4: Propriedades físico-químicas dos fluidos.

Propriedade	Betume <i>Athabasca</i>	Gás
Massa específica [kg m <sup>-3</sup> ]	960	1,185
Viscosidade cinemática [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	1,02e <sup>-6</sup>	1,6e <sup>-5</sup>
Diâmetro da partícula [m]	-	0,003
Condutividade térmica [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	0,17	0,35
Capacidade calorífica [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	3813	14320

Fonte: Fontoura (2015)

A Tabela 3.5 apresenta a composição da fração mássica de betume *Athabasca* para os pseudocomponentes. A análise foi realizada de acordo com a classificação SARA. A fração de asfaltenos foi separada e precipitada usando solvente n-heptano (NOUROZIEH *et al.*, 2015).

Tabela 3.5: Pseudocomponentes para o Betume *Athabasca*.

Pseudocomponente	g/g
Asfaltenos	11,13
Resinas	36,53
Aromáticos	40,08
Saturados	12,26
Coque	0
Gás	0

Fonte: Nourozieh *et al.* (2015)

As condições gerais para a simulação do escoamento do petróleo são apresentadas, resumidamente na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Condições gerais para o escoamento do petróleo.

Fluidos utilizados	Petróleo cru (fase contínua), Gás (fase dispersa)
Tipo de Escoamento	Bifásico
Regime de Fluxo	Transiente
Método Numérico	Volumes Finitos
<i>Timesteps</i> – Critério de convergência	Resíduo médio quadrático (RMS) $10^{-4}$ s
Tempo total	20 s
Modelo de Transferência de Interfase	Modelo de Partícula
Influência de parede para o petróleo cru	<i>No Slip</i>
Esquema de Advecção	<i>Upwind</i>
Transferência de temperatura na entrada do tubo	583,15 K – Temperatura constante
Modelo de Transferência de Calor	Ranz-Marshall

Fonte: Autora

### 3.12 Recursos Utilizados

Inicialmente, o modelo cinético de vaporização aplicado ao sistema betume *Athabasca* foi numericamente investigado empregando um computador com uma unidade de processamento de 4 processadores, *Intel(R) Core (TM) i7-4790* com 3,6 Ghz e memória (RAM) de 32 GB.

O modelo gerado devido a sua complexidade ficou lento na resolução de cálculos. Nisto, com a colaboração de Projeto juntamente a Petrobrás, adquiriu-se um *cluster* de computadores.

*SGI Cluster*. As simulações foram calculadas em paralelo com o uso de 20 *Cores* em 2 *sockets Intel Xeon Ten-Core E5-2650v3*, 2.3-GHz, 25MB *cash*, 8 GT/s.

Para o desenvolvimento deste trabalho, assim como, a resolução numérica foi utilizado o *software CFX*, inicialmente na versão 16.5 migrando para a versão 17.2, comercializado pela ANSYS Inc. A construção da geometria do tubo e a geração da malha tridimensional utilizou-se o *ICEM CFD* que faz parte do pacote computacional comercial do *software ANSYS*.

## 4 RESULTADOS

Neste capítulo, apresentam-se as análises dos resultados obtidos por meio das simulações do modelo matemático com uso de CFD, para o escoamento de petróleo betume *Athabasca* no interior do tubo cilíndrico em um forno de preaquecimento petroquímico, adotando a rede cinética para descrever o craqueamento térmico. Todas as simulações foram realizadas utilizando o *software* ANSYS CFX na versão 17.2.

Inicialmente, o modelo de escoamento bifásico líquido-gás foi simulado para avaliar a implementação do modelo matemático proposto. Neste estudo, considerou-se uma geometria bidimensional (2D) de tubo cilíndrico horizontal de 10 m de comprimento e 0,152 m de diâmetro. O tempo de simulação para o modelo 2D foi de 25s.

Posteriormente, todas as demais simulações foram realizadas com uma geometria tridimensional (3D) para um tubo com 25 m de comprimento e 0,152 m de diâmetro. Nestas simulações 3D foi considerado o tempo de simulação de 20s. Os modelos físicos de transferência de quantidade de movimento, massa, energia e o modelo de craqueamento térmico foram os mesmos utilizados na simulação 2D.

Observou-se que 20s foi o tempo necessário para que a simulação transiente alcance uma condição de estado pseudo-estacionário, isto é, tempo necessário para que os valores médios das variáveis velocidade, fração volumétrica de gases e pressão, se tornassem praticamente constantes a partir de um intervalo de coleta de resultados de 1 segundo.

O tempo de processamento computacional é uma questão relevante para se obter resultados das simulações, devido aos elevadíssimos custos computacionais. Em todos os estudos foram adotados os mesmos parâmetros físico-químicos (massa específica, viscosidade e propriedades das partículas), alterando-se as variáveis de entrada do modelo (fluxo de petróleo na entrada do tubo e temperatura da parede do tubo). No modelo, foi utilizada a rede cinética de craqueamento térmico descrita por Köseoglu e Phillips (1988a) para previsão da vaporização do petróleo no interior do tubo pela resolução do modelo bifásico Euleriano-Euleriano.

Para avaliar a influência dos fluxos volumétricos na geração de gás e na formação de coque no interior dos tubos, foram simulados casos, considerando diferentes velocidades do líquido (petróleo) na entrada do tubo com 1,25 m/s, 1,50 m/s e 1,75 m/s. Nas simulações foram adotados os parâmetros cinéticos descritos no Capítulo 3, seção 3.9, Tabela 3.2, para a modelagem da taxa de vaporização (gases) e nas taxas de craqueamento térmico das frações de

pseudocomponentes (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos, Gases e Coque). Foi simulado um caso, no qual, considerou-se a temperatura na parede igual a 813 K com velocidade do líquido na entrada igual a 1,50 m/s. As demais simulações foram conduzidas considerando a temperatura na parede igual a 723,15 K. Em todas as simulações a temperatura de entrada do petróleo no tubo foi igual a 583,15 K.

Após as simulações obteve-se como resultados o perfil de velocidade superficial da fase líquida e gasosa, concentração do coque, perfil da fração volumétrica de gás, concentração de SARA em secções transversais do tubo nas posições axiais de 0,3 m, 12 m e 23 m referentes ao domínio 3D. Para o domínio 2D, apresentam-se os perfis da velocidade superficial líquida, temperatura e fração mássica do coque. Todos estes resultados são apresentados nas próximas secções.

#### **4.1 Teste de implementação do modelo matemático com estudo de caso 2D**

Nesta secção apresentam-se os resultados da simulação realizada considerando a geometria bidimensional do tubo. Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a implementação do modelo matemático proposto, sua estabilidade numérica do modelo e o *setup* das informações e condições inseridas no *software* de simulação numérica por CFD (*ANSYS CFX 16.0*). O uso do domínio computacional 2D foi adotado para reduzir o tempo de CPU na simulação, pois o interesse desta etapa foi somente avaliar a implementação do modelo matemático.

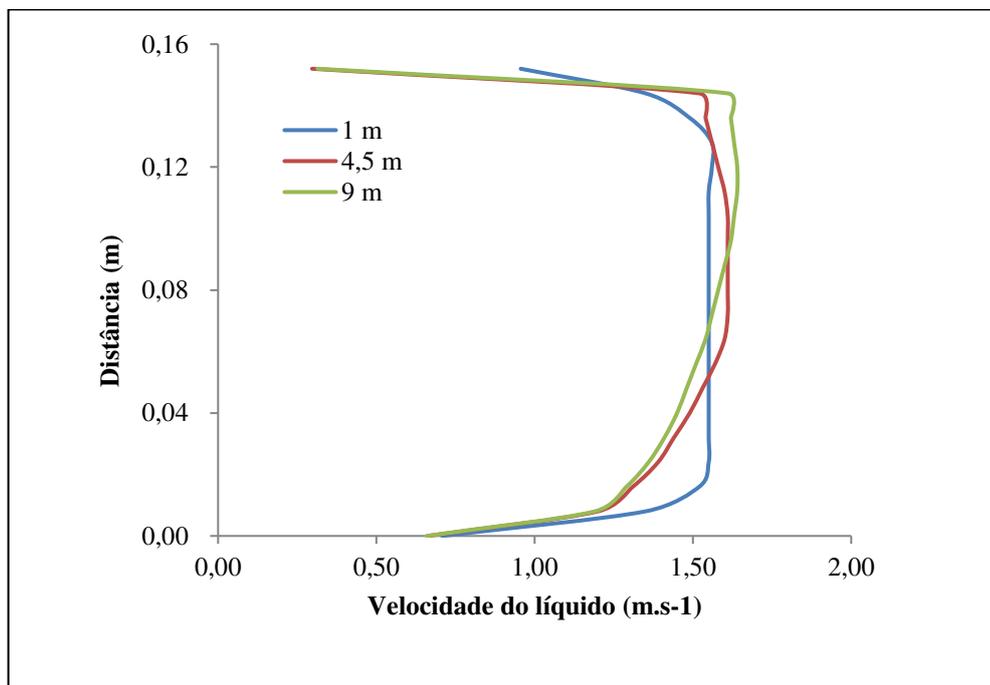
Neste presente trabalho, adotou-se a seguinte situação: a entrada do petróleo como escoamento monofásico e o escoamento bifásico líquido-gás (segunda fase) gerado a partir do craqueamento térmico por meio da rede cinética implementada no modelo.

A velocidade de entrada do fluido foi de 1,50 m/s. O modelo conseguiu prever o escoamento do petróleo no interior do tubo cilíndrico 2D. A condição de contorno da transferência de calor entre o fluido e as paredes foi definida como sendo uma temperatura constante igual a 723,15 K. Também, calculou a troca térmica entre as fases líquida e gasosa por meio da interface entre as fases (Ranz-Marshall). Os resultados para a variação da concentração de todos os pseudocomponentes, incluindo o coque, ao longo do tubo foram gerados e obteve-se sucesso ao prever a geração da fase gasosa com uso do modelo de vaporização proposto.

A seguir são apresentados os resultados referentes aos perfis de velocidade, temperatura e da concentração de coque no petróleo cru obtidos para o caso 2D estudado, aplicando o modelo cinético descrito anteriormente.

A Figura 4.1 apresenta o perfil de velocidade para o betume *Athabasca* após 25 s em relação a distância da base ao topo do tubo nas posições 1 m; 4,5 m e 9 m referente ao comprimento do tubo.

Figura 4.1: Perfil de velocidade da fase líquida



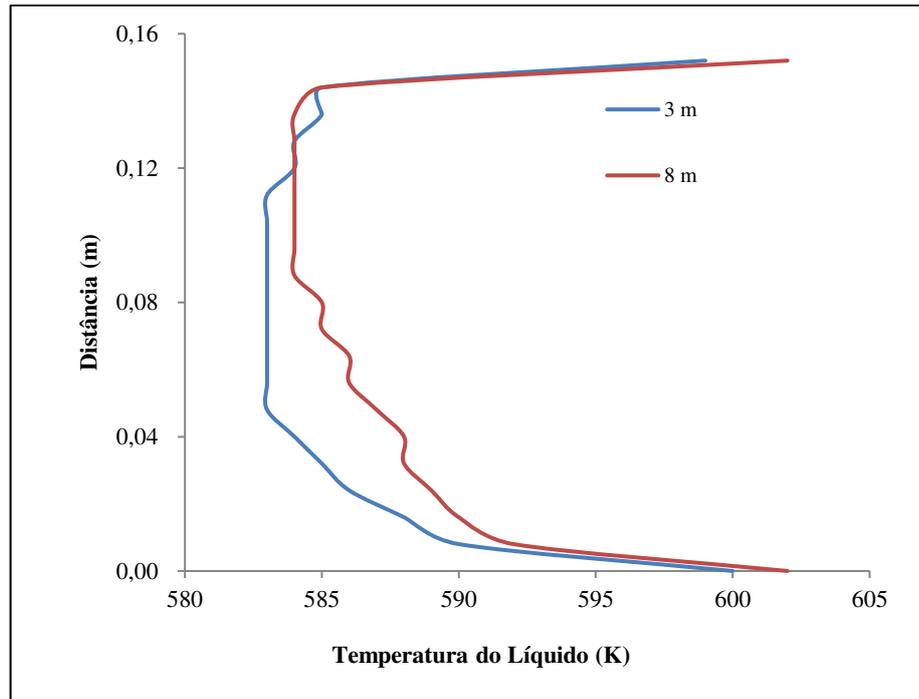
Fonte: Autora

Na Figura 4.1 foi possível verificar uma assimetria no perfil de velocidade em relação ao diâmetro do tubo. Essa assimetria no perfil de velocidade acentua-se ao longo do tubo conforme o acúmulo de gás. O gás ao ser gerado sobe para o topo do tubo por ser menos denso do que o líquido. A fase gasosa transfere quantidade de movimento para fase líquida, e vice e versa, principalmente por meio do arrasto, o que promove a alteração nos perfis de velocidade tornando-os assimétricos. No comprimento de 9 m há uma maior assimetria devido ao maior acúmulo de gás do que no comprimento de 4,5 m.

Na Figura 4.2 verifica-se um valor maior da temperatura do petróleo mais próximo as paredes do tubo. Este valor diminui à medida que se afasta das paredes e se aproxima do centro

do tubo. Observa-se que a temperatura média aumenta ao longo da tubulação ao se analisar os perfis de temperatura nas posições de 3 m e 8 m. Esse aumento na temperatura média deve-se ao calor recebido pelos fluidos das paredes ao longo do tubo devido à transferência de calor.

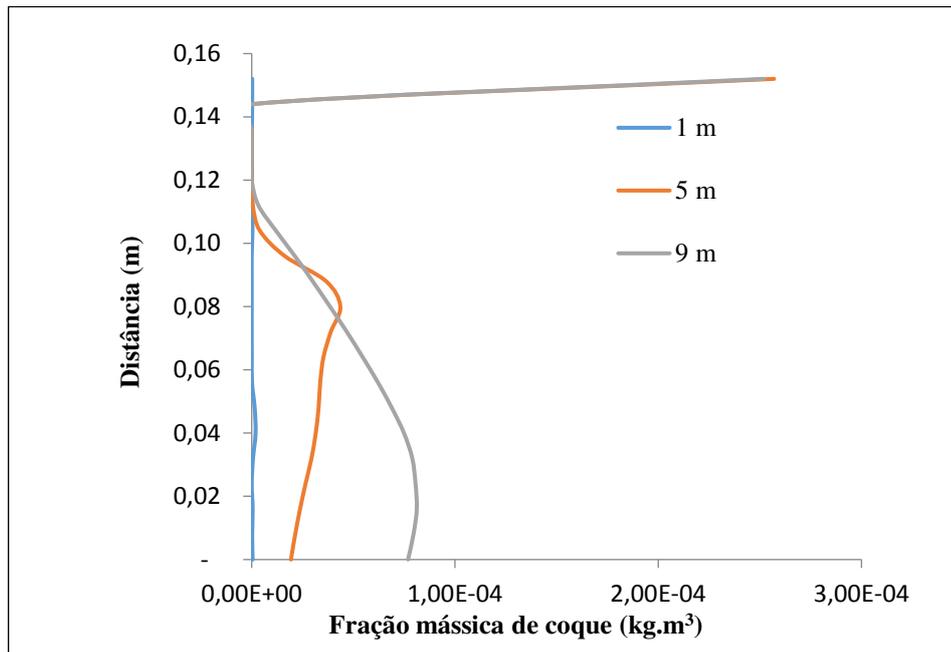
Figura 4.2: Perfil de temperatura do líquido para o betume



Fonte: Autora

Na Figura 4.3 pode-se observar a fração mássica do coque formada ao se analisar o perfil nas posições 1 m, 5 m e 9 m de comprimento ao longo do tubo devido à cinética de formação de coque que é altamente influenciada pela temperatura dada pela equação de Arrhenius.

Figura 4.3: Perfil de concentração da fração mássica de coque



Fonte: Autora

Ao observar os perfis de concentração (Figura 4.3) verifica-se que em 1m praticamente não há formação de coque. Conforme a temperatura média do petróleo aumenta ao longo do comprimento do tubo, verifica-se uma maior concentração de coque como apresentada nos perfis em 5 m e 9 m.

Todos os resultados demonstraram-se coerentes com o comportamento físico esperado, após a simulação concluiu-se que o modelo foi adequadamente proposto. Implementou-se no *software* (ANSYS CFX) habilitando-o a dar sequência nos estudos para as simulações de geometria do tubo tridimensional.

Nas próximas seções, os resultados das simulações apresentados, referem-se ao domínio 3D.

## 4.2 Resultados e comparação de teste para aceleração de convergência numérica

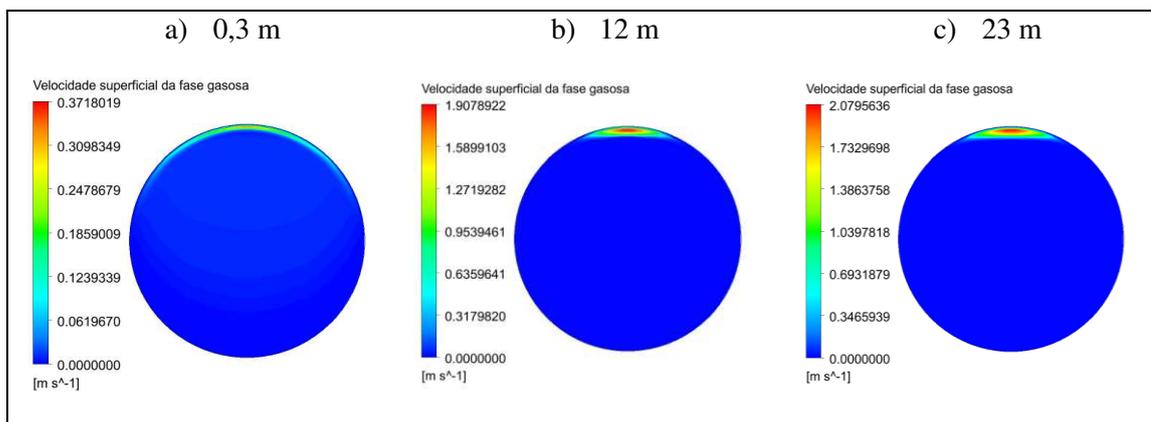
Nesta seção são comparadas duas condições para avaliar o tempo de convergência da simulação tridimensional do escoamento de petróleo no interior dos tubos do forno.

A primeira condição foi realizar a simulação desde um ponto inicial em que o fluido, no interior do tubo, estava parado, ou seja, condição inicial das velocidades da fase líquida e

gasosa iguais a 0 m/s no interior do tubo. Esta simulação foi realizada com velocidade de entrada constante igual a 1,75 m/s e a simulação foi conduzida até o tempo total de 20 s obtendo-se desta forma os campos de velocidades, pressão, temperatura e concentrações convergidos. Apesar de se obter bons resultados, o esforço computacional foi muito grande, levando-se três meses de processamento.

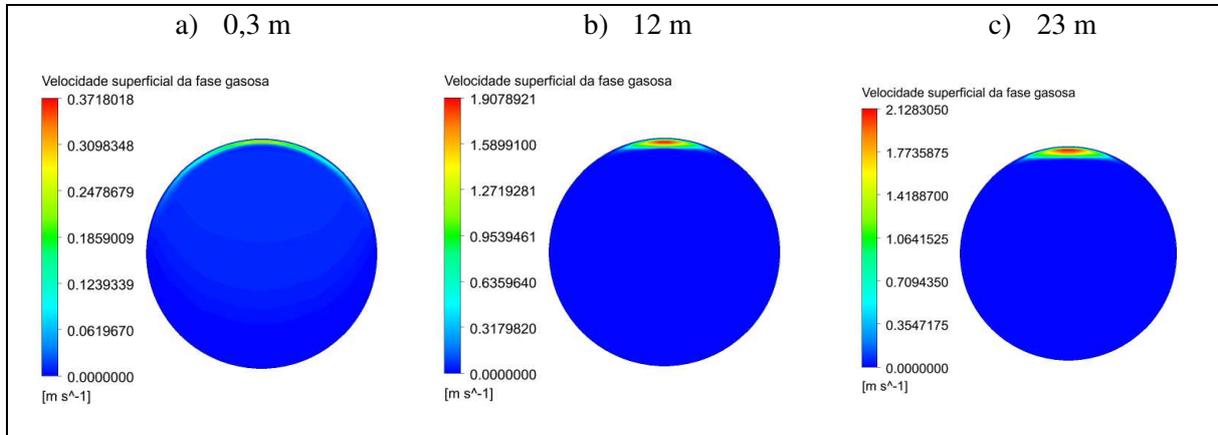
Um segundo teste foi realizado simulando o mesmo caso, com velocidade de entrada igual a 1,75 m/s, mas definindo como campo inicial os resultados de uma simulação anterior com velocidade de entrada igual a 1,5 m/s. Neste segundo caso, após 10 segundos de simulação, comparou-se os resultados entre o caso 1 (Figura 4.4 e Figura 4.6) e o caso 2 (Figura 4.5 e Figura 4.7). Foi observado que para todas as variáveis (velocidade superficial líquida e gasosa, pressão, temperatura e concentrações) os valores foram os mesmos, levando-se 2 meses nessa simulação, reduzindo o tempo computacional em um mês. A seguir são apresentadas as comparações para a velocidade superficial líquida e gasosa dos valores obtidos para os dois casos.

Figura 4.4: Perfil de velocidade da fase gasosa com 1,75 m/s de velocidade superficial na entrada e temperatura na parede de 723,15 K para o betume na escala redimensionada automática, sem campo inicial convergido



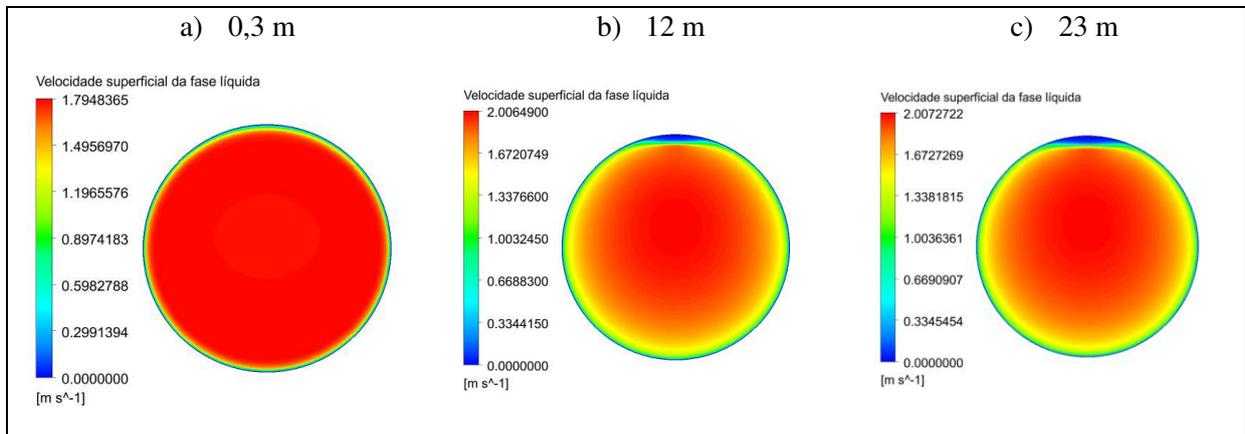
Fonte: Autora

Figura 4.5: Perfil de velocidade da fase gasosa com 1,75 m/s de velocidade superficial na entrada e temperatura na parede de 723,15 K para o betume na escala redimensionada automática para simulação com campo inicial convergido



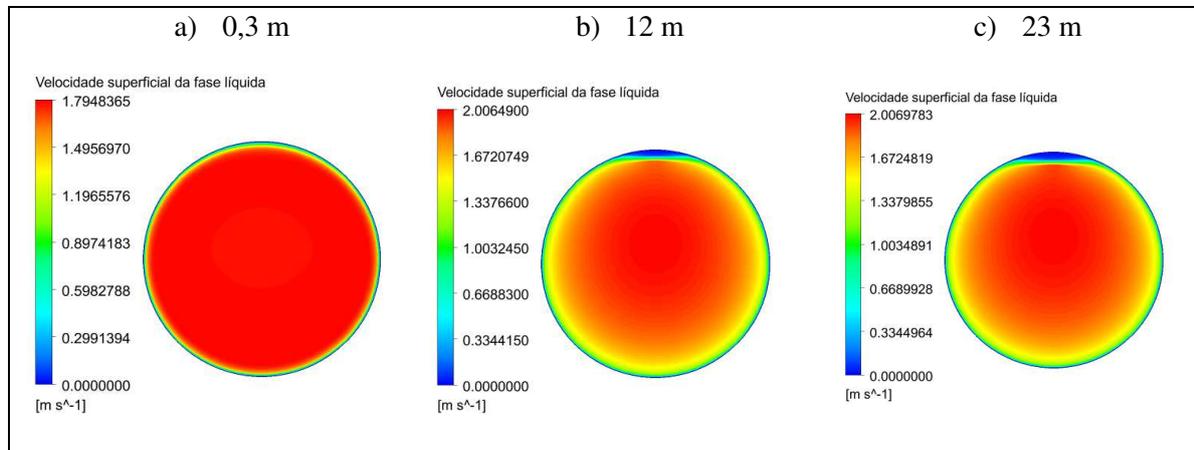
Fonte: Autora

Figura 4.6: Perfil de velocidade da fase líquida com 1,75 m/s de velocidade superficial na entrada e temperatura na parede de 723,15 K para o betume na escala redimensionada automática sem campo inicial convergido



Fonte: Autora

Figura 4.7: Perfil de velocidade da fase líquida com 1,75 m/s de velocidade superficial na entrada e temperatura na parede de 723,15 K para o betume na escala redimensionada automática com campo inicial convergido



Fonte: Autora

Desta forma a estratégia de se utilizar um campo inicial convergido para simular uma outra condição se mostrou viável no aspecto de ganho computacional. Foi possível reduzir o tempo de processamento aproximadamente para dois meses, obtendo-se resultados iguais.

### 4.3 Resultados obtidos para a velocidade de entrada de 1,25 m/s, 1,50 m/s e 1,75 m/s, temperatura de parede de 723,15 K

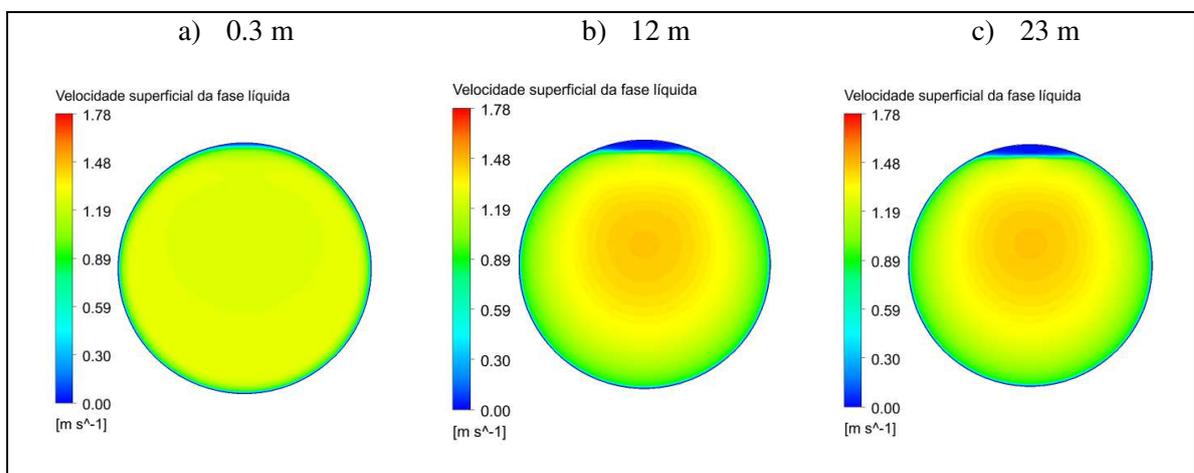
Nesta seção são apresentados os resultados das simulações realizadas considerando o tubo do forno com geometria tridimensional. As velocidades do petróleo líquido na entrada do tubo para cada simulação foram consideradas iguais a 1,25 m/s, 1,50 m/s e 1,75 m/s, respectivamente com temperatura de entrada igual a 583,15 K. A temperatura na parede do tubo foi constante igual a 723,15 K.

As simulações foram realizadas com uso da computação de alto desempenho em processamento paralelo com auxílio de um cluster de computadores e cada caso foi alocado em um nó computacional com 20 processadores, utilizando todos os processadores para o cálculo.

Foi possível por meio das simulações obter os resultados dos perfis de velocidades, temperaturas, concentrações dos pseudocomponentes, coque e das frações volumétricas para as fases líquida e gasosa.

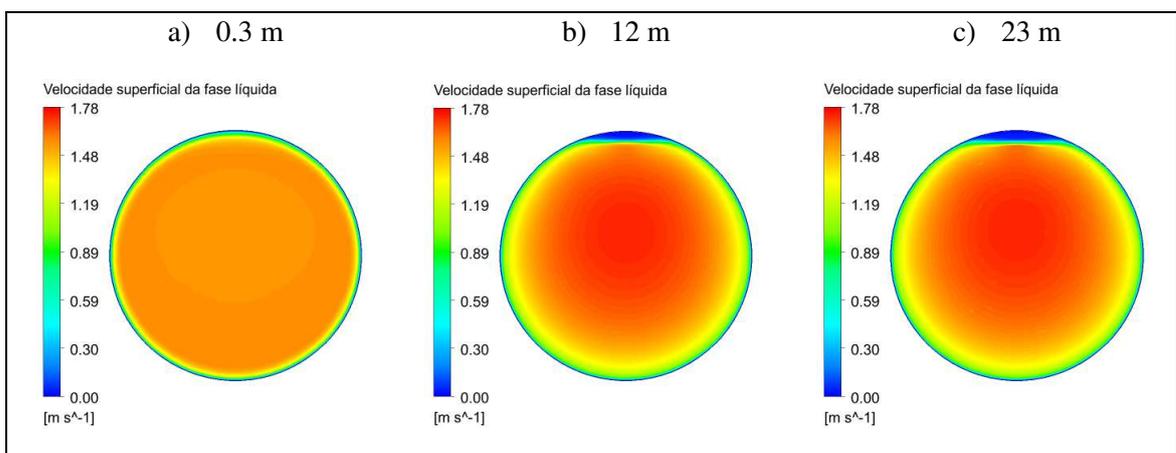
A Figura 4.8, Figura 4.9 e Figura 4.10 apresentam os perfis de velocidade superficial da fase líquida e a Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13 representa os perfis de velocidade superficial da fase gasosa. Os dados são referentes aos cortes nas secções transversais do tubo cilíndrico nas distâncias axiais de 0,3 m, 12 m e 23 m para a velocidade do petróleo bruto na entrada iguais a 1,25m/s, 1,50m/s e 1,75 m/s, respectivamente.

Figura 4.8: Perfil de velocidade da fase líquida para a velocidade superficial de entrada igual a 1,25 m/s, temperatura na parede de 723,15 K



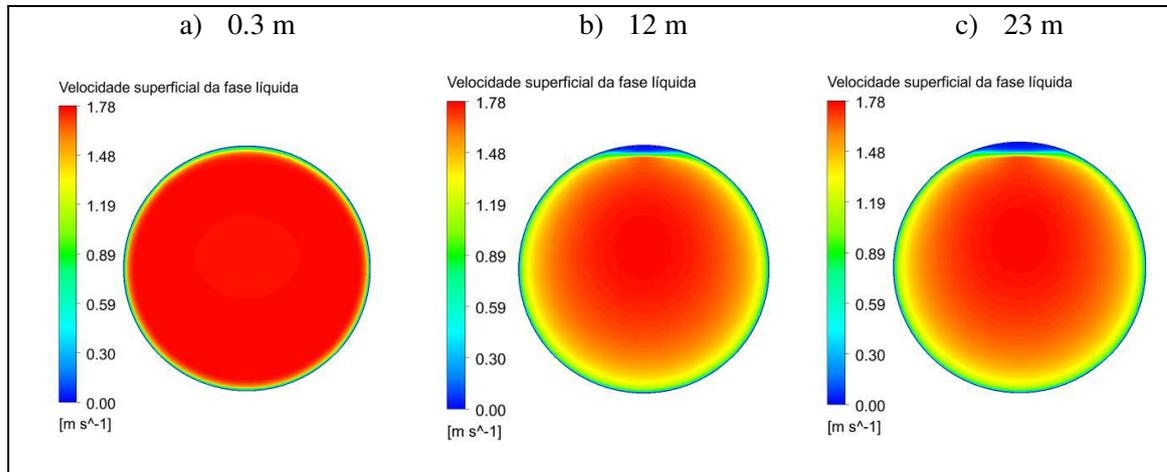
Fonte: Autora

Figura 4.9: Perfil de velocidade da fase líquida para a velocidade superficial de entrada igual a 1,50 m/s, temperatura na parede de 723,15 K



Fonte: Autora

Figura 4.10: Perfil de velocidade da fase líquida para a velocidade de entrada superficial igual a 1,75 m/s, temperatura na parede de 723,15 K

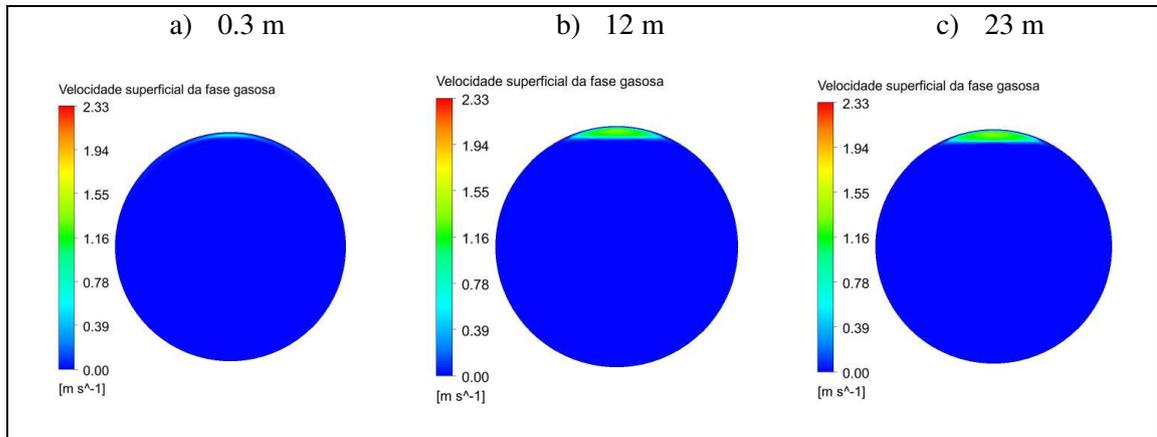


Fonte: Autora

Pode-se verificar como os perfis de velocidades superficiais da fase líquida (Figura 4.8; Figura 4.9; Figura 4.10) e do gás (Figura 4.11; Figura 4.12; Figura 4.13) desenvolveram-se ao longo do comprimento do tubo. Em todos os resultados observa-se que o modelo obedeceu a condição de não deslizamento nas paredes, ou seja, a velocidade do petróleo diminui próximo as paredes até se tornarem nula na região de contato do fluido com a parede. Essa desaceleração do fluido, gera uma camada limite que se desenvolve ao longo do comprimento do tubo.

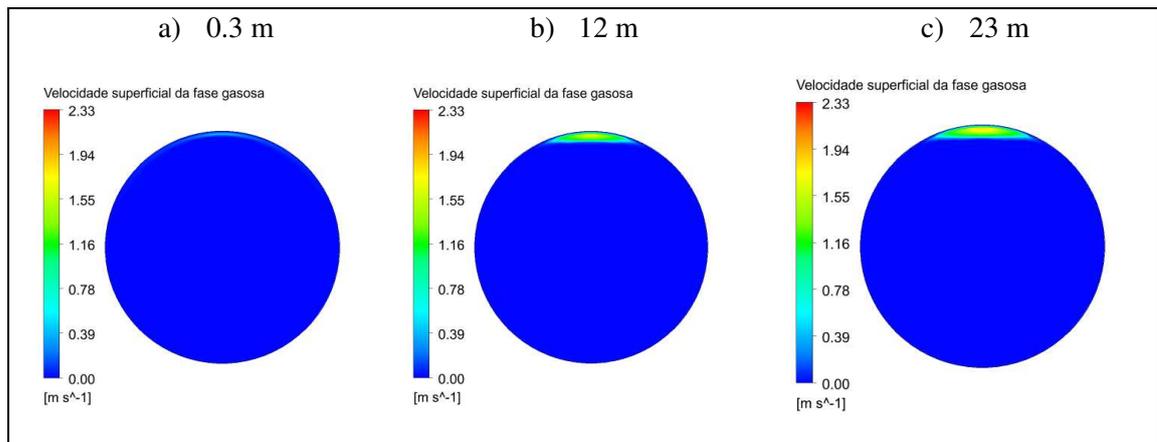
Devido à geração de gás por craqueamento térmico, o fluxo monofásico se transforma em um fluxo bifásico líquido-gás. Pode ser observada esta condição na Figura 4.8; Figura 4.9; Figura 4.10 e, também, a Figura 4.11; Figura 4.12; Figura 4.13 na distância 0,3 m, simultaneamente, praticamente não há gás formado. Após percorrer 23 m (Figura 4.8c; Figura 4.9c e Figura 4.10c), a quantidade de gás formada é maior. Tanto que pode ser visto claramente que o gás se acumula na parte superior do tubo ao percorrer a distância do mesmo. A região do gás aumenta, assim como sua velocidade devido à expansão e a menor resistência do gás ao escoamento.

Figura 4.11: Perfil de velocidade da fase gasosa para a velocidade superficial de entrada igual a 1,25 m/s, temperatura na parede de 723,15 K



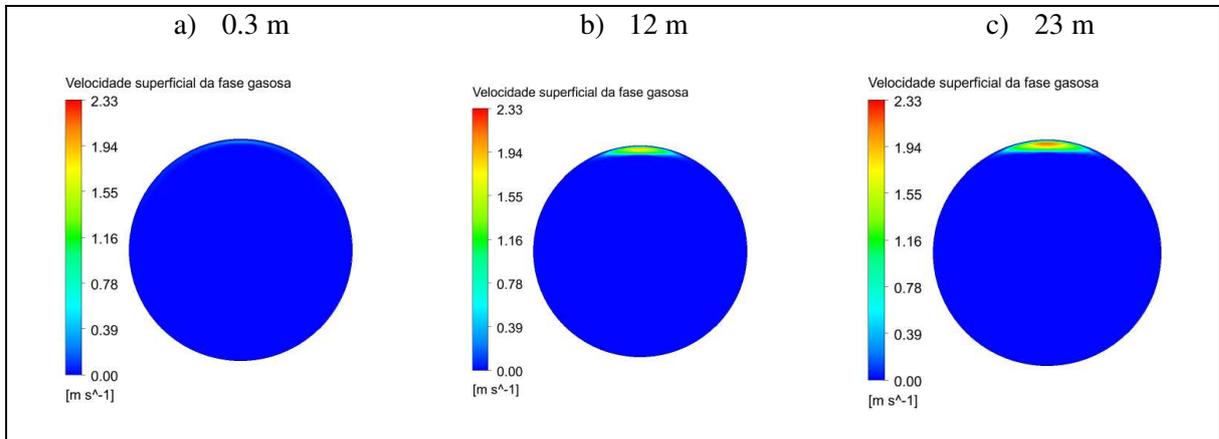
Fonte: Autora

Figura 4.12: Perfil de velocidade da fase gasosa para a velocidade superficial de entrada igual a 1,50 m/s, temperatura na parede de 723,15 K



Fonte: Autora

Figura 4.13: Perfil de velocidade da fase gasosa para a velocidade superficial de entrada igual a 1,75 m/s, temperatura na parede de 723,15 K



Fonte: Autora

Pode-se observar nas regiões inferiores da seção transversal do tubo na Figura 4.11; Figura 4.12 e Figura 4.13 a cor azul, correspondendo à velocidade zero para fase gasosa, pois nestas regiões não se tem a presença de gás e, portanto, a velocidade superficial é nula. Esta região azul completa representa a fase líquida em que os perfis de velocidade estão apresentados na Figura 4.8; Figura 4.9, e Figura 4.10, em que a parte superior em azul mostra a velocidade zero para fase líquida, pois nestas regiões não se tem a presença de líquido e, portanto, a velocidade superficial é nula. O líquido e o gás fluem em conjunto trocando quantidade de movimento e energia, formando uma distribuição de perfil quase assimétrica para as velocidades superficiais. Perfis semelhantes podem ser observados nos trabalhos de (FONTOURA *et al.* 2013; YOHA *et al.*, 2012; EKAMBARA *et al.*, 2008).

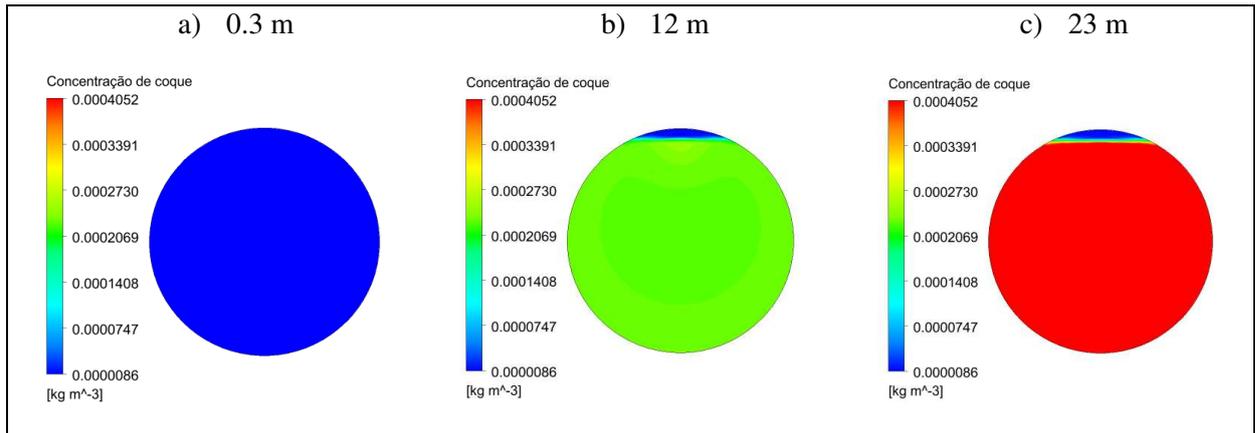
Observa-se um ligeiro aumento, quase imperceptível, na assimetria da distribuição superficial da velocidade do líquido na Figura 4.8, Figura 4.9 e Figura 4.10. Embora a geometria seja simétrica, o fluxo bifásico nunca é simétrico e só atinge um estado pseudo-estacionário.

O modelo previu que o gás gerado flui para a parte superior do tubo (Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13) devido à diferença de massa específica entre as fases. Dado que mais gás é formado quando as fases de gás e líquido fluem ao longo do tubo, a velocidade do gás é maior à medida que mais gás se forma devido a uma menor resistência ao fluxo.

O modelo matemático previu a formação de coque e estes resultados estão de acordo com o modelo cinético de Arrhenius. O modelo de Arrhenius descreve que a cinética de

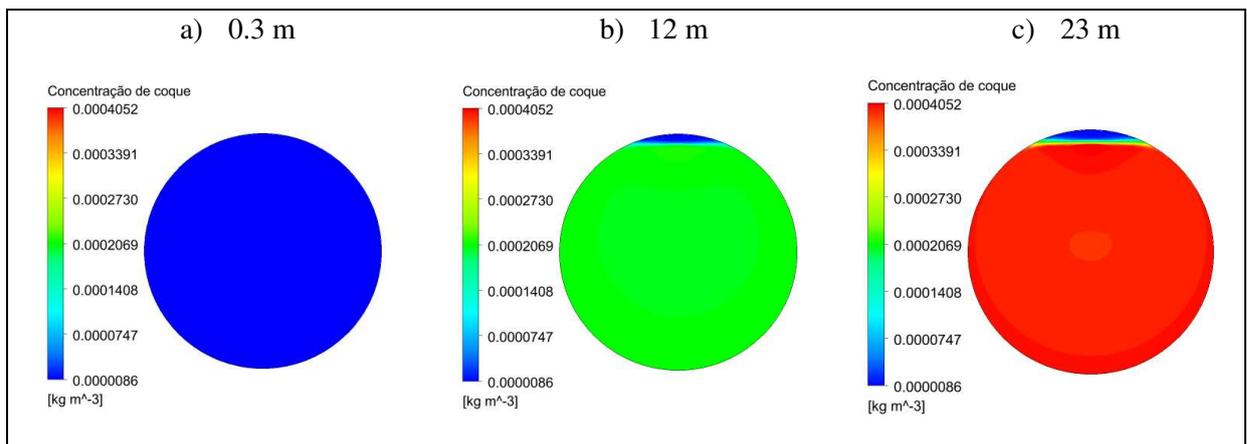
craqueamento é altamente influenciada pela temperatura. Quanto maior a temperatura, maior a formação de coque. Esta característica pode ser observada na Figura 4.14; Figura 4.15 e Figura 4.16 ao analisar o perfil de concentração nas distancias axiais de 0,3 m, 12 m e 23 m.

Figura 4.14: Concentração de coque no interior do tubo cilíndrico para a velocidade de entrada igual a 1,25 m/s, temperatura na parede de 723,15 K



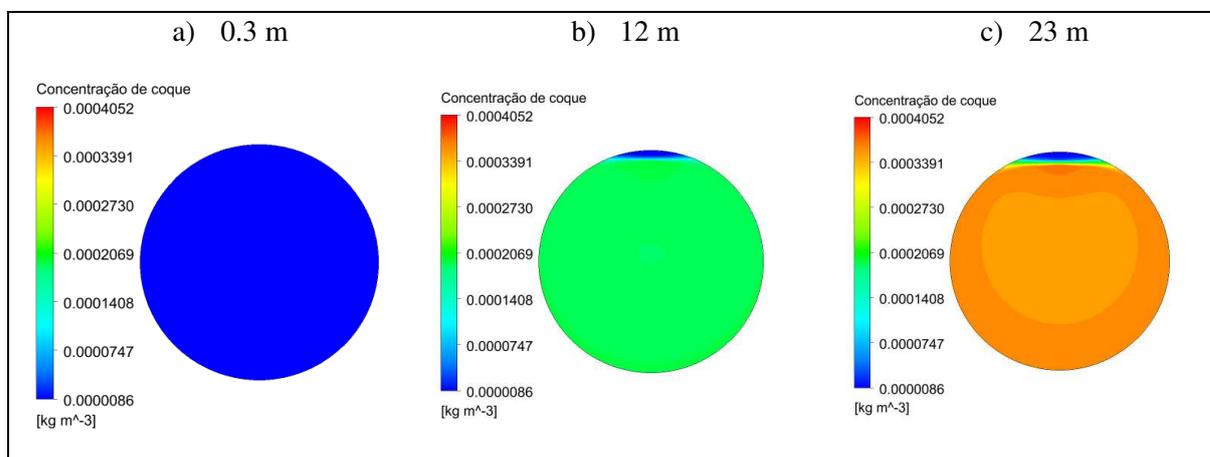
Fonte: Autora

Figura 4.15: Concentração de coque no interior do tubo cilíndrico para a velocidade de entrada igual a 1,5 m/s temperatura na parede de 723,15 K



Fonte: Autora

Figura 4.16: Concentração de coque no interior do tubo cilíndrico para a velocidade de entrada igual a 1,75 m/s temperatura na parede de 723,15 K

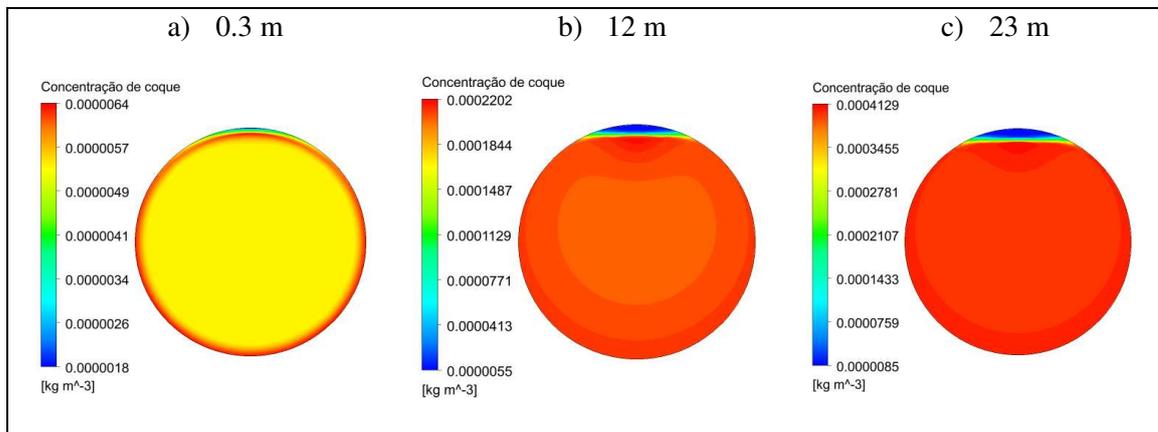


Fonte: Autora

Ao observar os perfis de concentração, verifica-se que a 0,3 m de comprimento quase não há formação de coque. Com o aumento da temperatura média do líquido ao longo do comprimento do tubo, uma maior concentração de coque é observada como mostrado nos perfis de seção transversal a 0,3 m, 12 m e 23 m.

Para destacar a influência da temperatura na formação de coque, a Figura 4.17 (escala redimensionada), representa a Figura 4.15, plotada em escala fixa, mostra nitidamente a influência da temperatura na formação de coque.

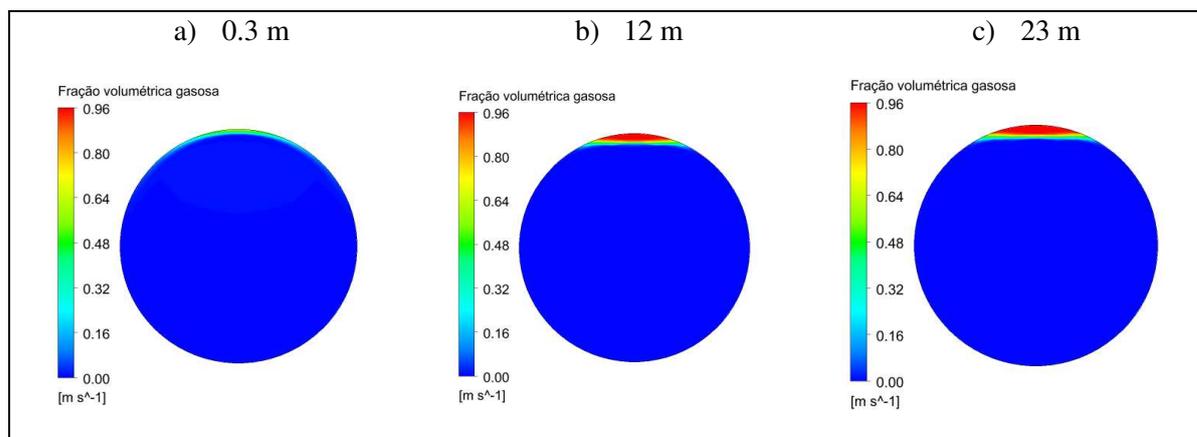
Figura 4.17: Concentração de coque no interior do tubo cilíndrico para a velocidade de entrada igual a 1,50 m/s na escala redimensionada automática, temperatura na parede de 723,15 K



Fonte: Autora

O coque é formado na região mais próxima das paredes do tubo, nas quais a temperatura é maior. Isto é facilmente observado pela cor vermelha perto das paredes do tubo indicando uma concentração de coque mais elevada. A Figura 4.17, também mostra que o coque é formado apenas na fase líquida. A cor da pequena região de gás (topo da Figura 4.17) é azul, indicando que não há coque presente na fase gasosa. A Figura 4.18 representa a fração volumétrica de gás.

Figura 4.18: Fração volumétrica gasosa para a velocidade de entrada igual 1,50 m/s, temperatura na parede de 723,15 K



Fonte: Autora

Foi possível estimar a formação de gás por craqueamento térmico usando a taxa de geração de gás descrita pela rede cinética. O gás gerado tende a mover-se para a parte superior da parede do tubo, como esperado e mencionado, devido à diferença de massa específica entre as fases.

#### **4.4 Resultados obtidos para a velocidade de entrada de 1,50 m/s e temperatura da parede de 813 K**

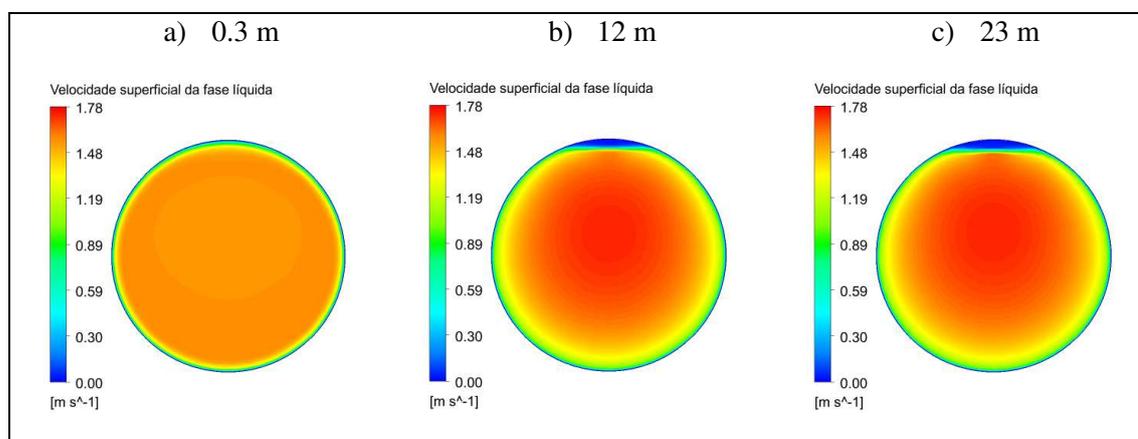
Nesta seção são apresentados os resultados da simulação realizada considerando o tubo do forno com geometria tridimensional com velocidade do petróleo na entrada do tubo de 1,50m/s e temperatura de entrada igual a 583,15 K. A temperatura na parede do tubo foi constante e igual a 813 K.

A simulação para este caso também foi realizada com uso da computação de alto desempenho em processamento paralelo com auxílio de um cluster de computadores com 20 processadores.

Os perfis de velocidades, temperaturas, concentrações dos pseudocomponentes, coque e das frações volumétricas para as fases líquida e gasosa foram gerados e apresentados a seguir.

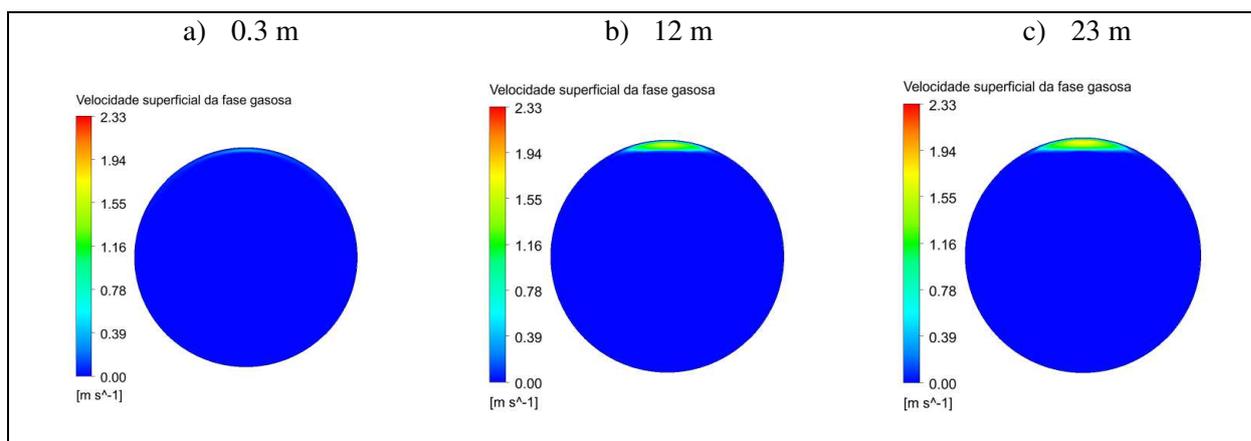
A Figura 4.19 e Figura 4.20 apresenta o perfil de velocidade superficial da fase líquida e da fase gasosa, respectivamente como resultados da simulação para temperatura de parede de 813 K. Foi possível observar o mesmo padrão de escoamento já comentado para as simulações realizadas com temperatura de parede de 723,15 K.

Figura 4.19 Perfil de velocidade da fase líquida para a velocidade superficial de entrada igual 1,50 m/s, temperatura na parede de 813 K



Fonte: Autora

Figura 4.20: Perfil de velocidade da fase gasosa para a velocidade superficial de entrada igual 1,50 m/s, temperatura na parede de 813 K

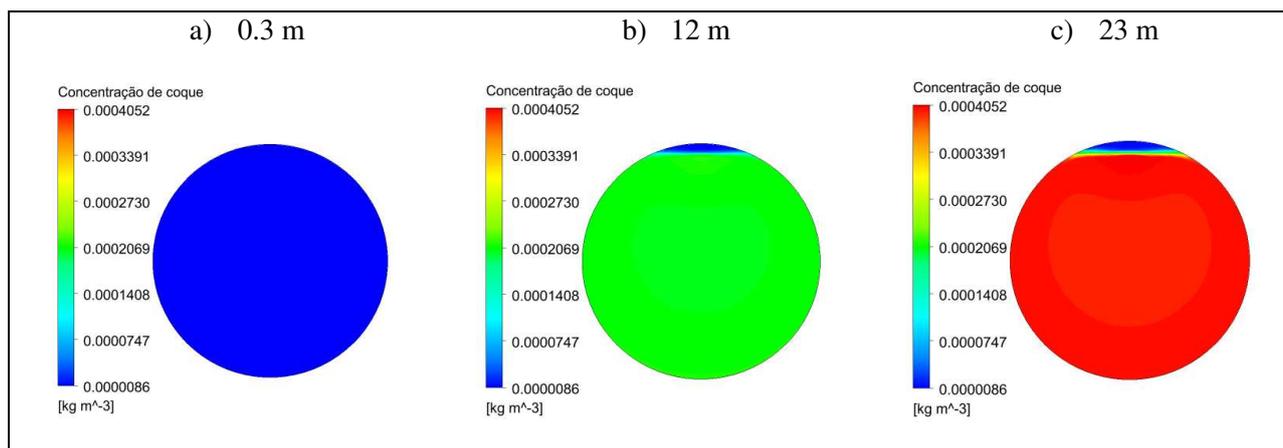


Fonte: Autora

Ao se analisar os resultados de perfis de velocidades superficial da fase líquida e gasosa obtidos para simulação com temperatura da parede igual a 723,15 K (Figura 4.9 e Figura 4.12) em comparação aos perfis obtidos pela simulação considerando a temperatura da parede igual a 813 K (Figura 4.19 e Figura 4.20) pode-se verificar que não ocorreu uma alteração significativa nos perfis, ou seja, a temperatura da parede não influenciou no perfil de velocidade.

A Figura 4.21 apresenta o resultado de concentração de coque obtidos pela simulação considerando a temperatura de parede igual a 813 K para os cortes na seção transversal na posição axial do tubo de 0,3m, 12m e 23m.

Figura 4.21: Perfil de coque no interior do tubo cilíndrico para a velocidade de entrada igual 1,50 m/s, temperatura na parede de 813 K



Fonte: Autora

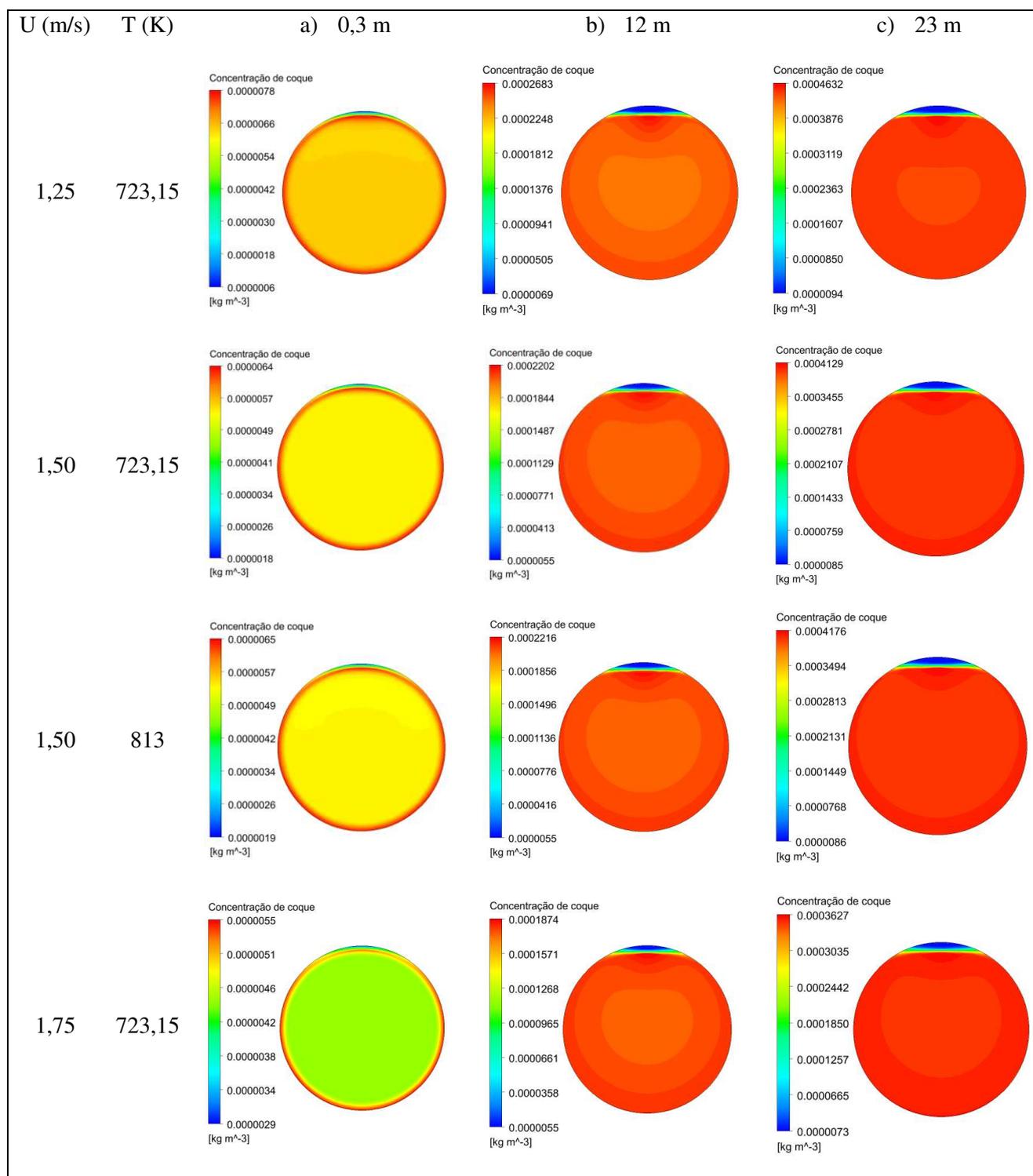
Observa-se na Figura 4.21 o aumento da concentração de coque ao longo do tubo, o mesmo comportamento é observado considerando a temperatura da parede igual a 723,15 K. A comparação da variação da concentração de coque em função das velocidades de entrada e da temperatura será apresentada na próxima seção 4.5.

#### 4.5 Resultados e comparação entre as concentrações de coque para as diferentes condições simuladas

Nesta seção são apresentados os resultados das concentrações de coque previstos pelo modelo matemático como resultado das simulações de 4 condições estudadas.

A Figura 4.22 corresponde aos resultados de concentração de coque para os cortes na seção transversal do tubo na posição axial igual a 0,3m, 12m e 23m, respectivamente.

Figura 4.22: Perfil de concentração de coque em diferentes condições de velocidade na entrada e temperatura na parede para o betume na escala redimensionada automática



Fonte: Autora

Verifica-se que em todos os casos a concentração de coque aumenta ao longo do comprimento do tubo. Esse aumento na concentração deve-se a somatória de coque gerado ao

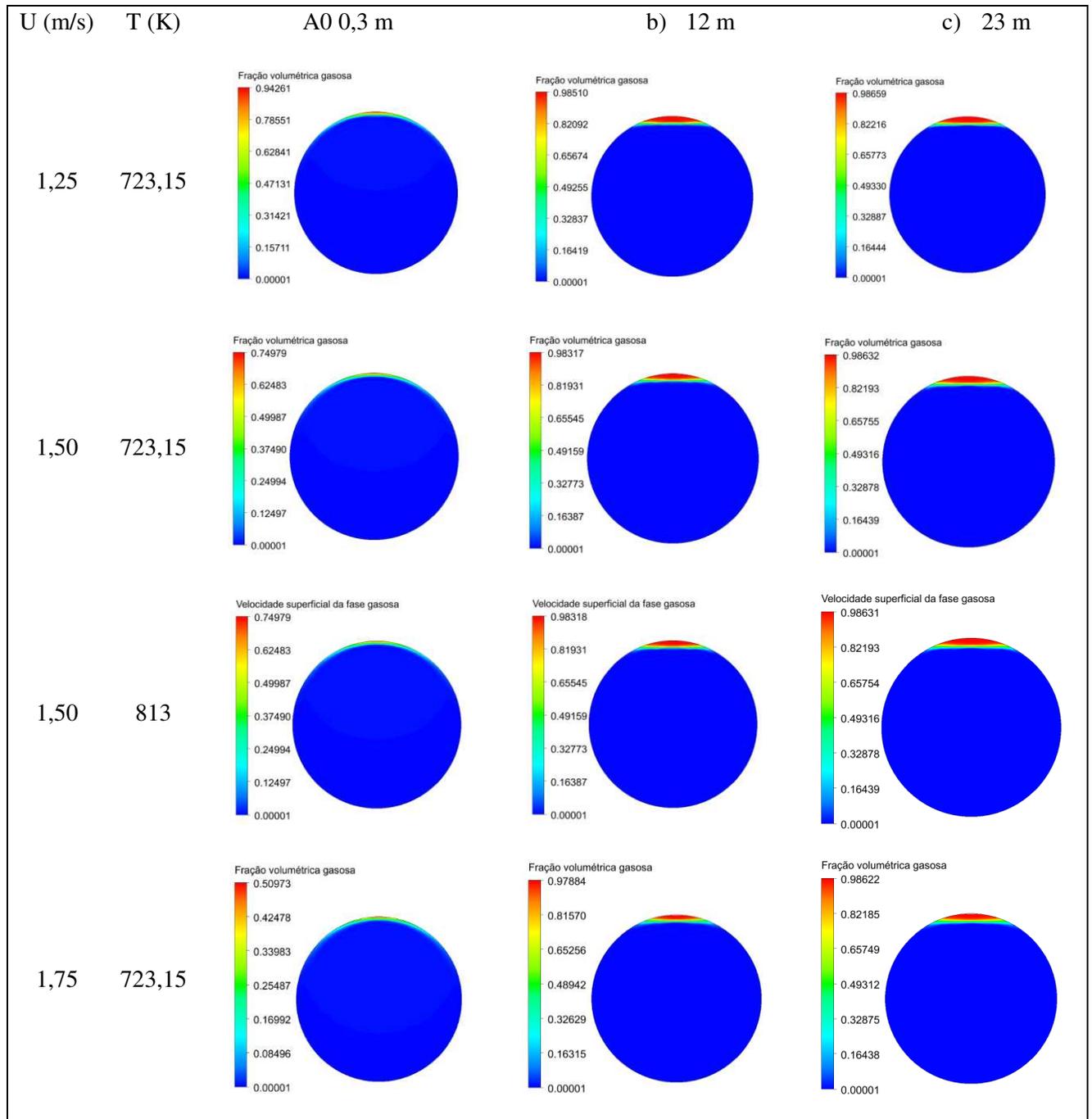
longo do tubo e ao aumento do perfil de temperatura média no fluido. Ao se analisar a influência da velocidade do petróleo cru entrando no tubo do forno na formação de coque pode-se verificar que com maiores velocidades de entrada a geração de coque é menor para o comprimento analisado. Sendo assim, menores vazões favorecem a transferência de calor entre o tubo e o fluido o que promove maior formação de coque, já que, a equação de Arrhenius indica que a taxa de formação de coque é altamente influenciada pela temperatura.

Ao analisar a influência da variável temperatura da parede do tubo na formação de coque em todas as situações verifica-se que a maior formação de coque ocorre próximo as paredes, onde se tem as maiores temperaturas.

#### **4.6 Resultados e comparação para as frações volumétricas gasosas em escala redimensionada para diferentes velocidades e temperaturas**

A Figura 4.23 corresponde aos resultados das simulações das 4 condições estudadas para a fração volumétrica da fase gasosa, nos cortes na seção transversal do tubo na posição axial igual a 0,3 m, 12 m e 23 m, respectivamente.

Figura 4.23: Perfil de fração volumétrica gasosa com condições de velocidade de 1,25 m/s, 1,50 m/s e 1,75 m/s na entrada e temperatura na parede de 723,15 K e 813 K para o betume na escala redimensionada



Fonte: Autora

Verifica-se que para todas as condições simuladas obteve-se o mesmo comportamento da fase gasosa gerada. A fração da fase gasosa gerada é maior para os fluxos menores. Isso

deve-se a maior transferência de energia do tubo para o fluido, o que promove o aumento do perfil de temperatura média.

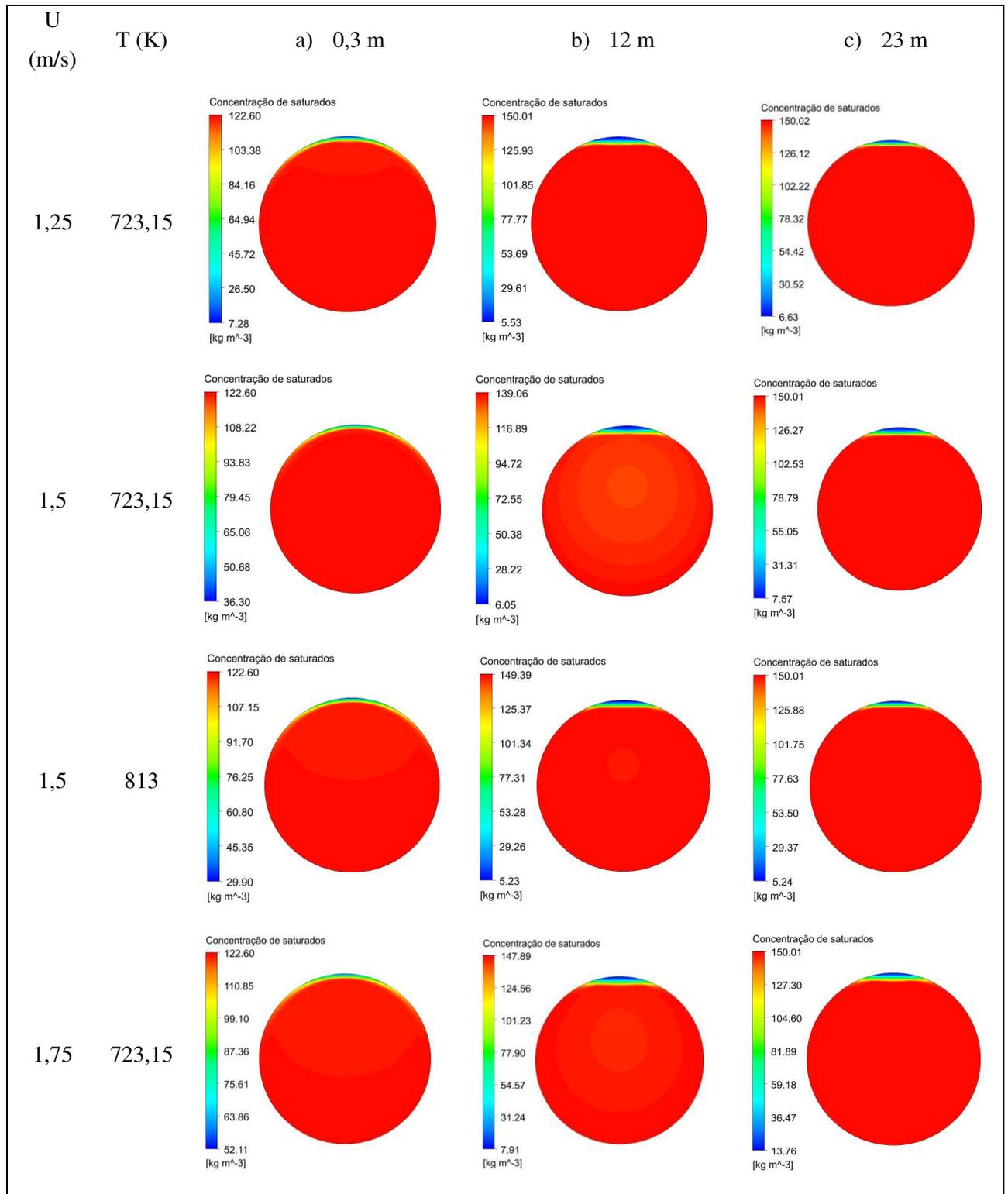
Ao se comparar os resultados variando a temperatura da parede não foi possível observar uma variação significativa na geração da fração volumétrica dos gases. Apesar do aumento de temperatura propor, conforme Arrhenius, uma maior geração de gases, pode-se supor que o tempo de simulação e o comprimento da tubulação não foram suficientes para uma significativa diferença na geração dos gases. Provavelmente, ao se simular uma tubulação com comprimento maior o efeito da transferência de calor das paredes para o fluido pode ser melhor analisado ao se comparar diferentes temperaturas.

De qualquer forma, pode-se verificar que o modelo foi eficiente e teve-se sucesso na obtenção dos resultados de fração volumétrica com resultados coerentes em todos os casos estudados.

#### **4.7 Resultados e comparação entre as concentrações dos pseudocomponentes SARA**

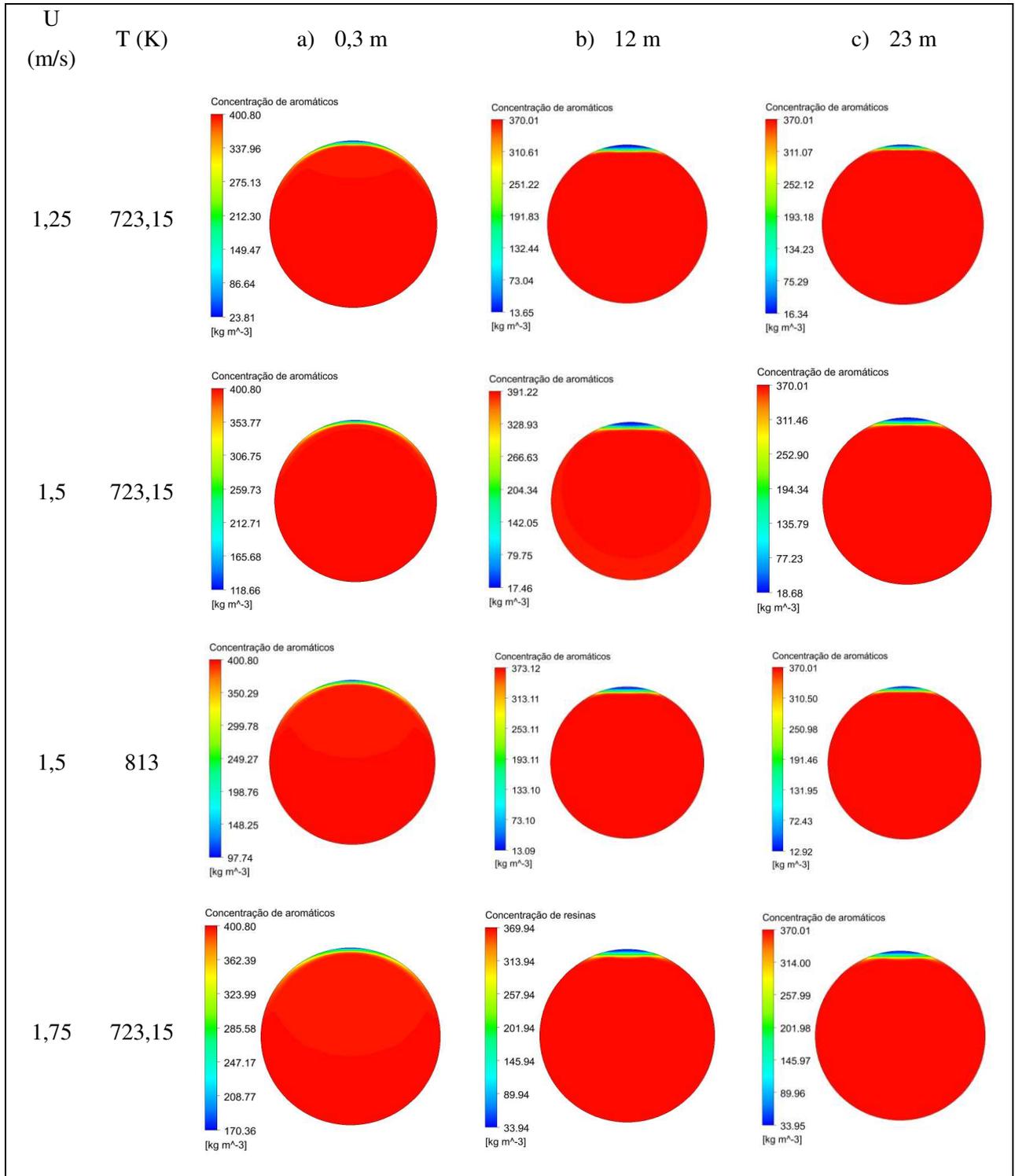
A Figura 4.24, Figura 4.25, Figura 4.26 e Figura 4.27 correspondem aos resultados de concentração de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, respectivamente para os cortes na seção transversal do tubo na posição axial igual a 0,3 m, 12 m e 23 m.

Figura 4.24: Perfil de concentração de saturados em diferentes condições de velocidade na entrada e temperatura na parede para o betume na escala redimensionada automática



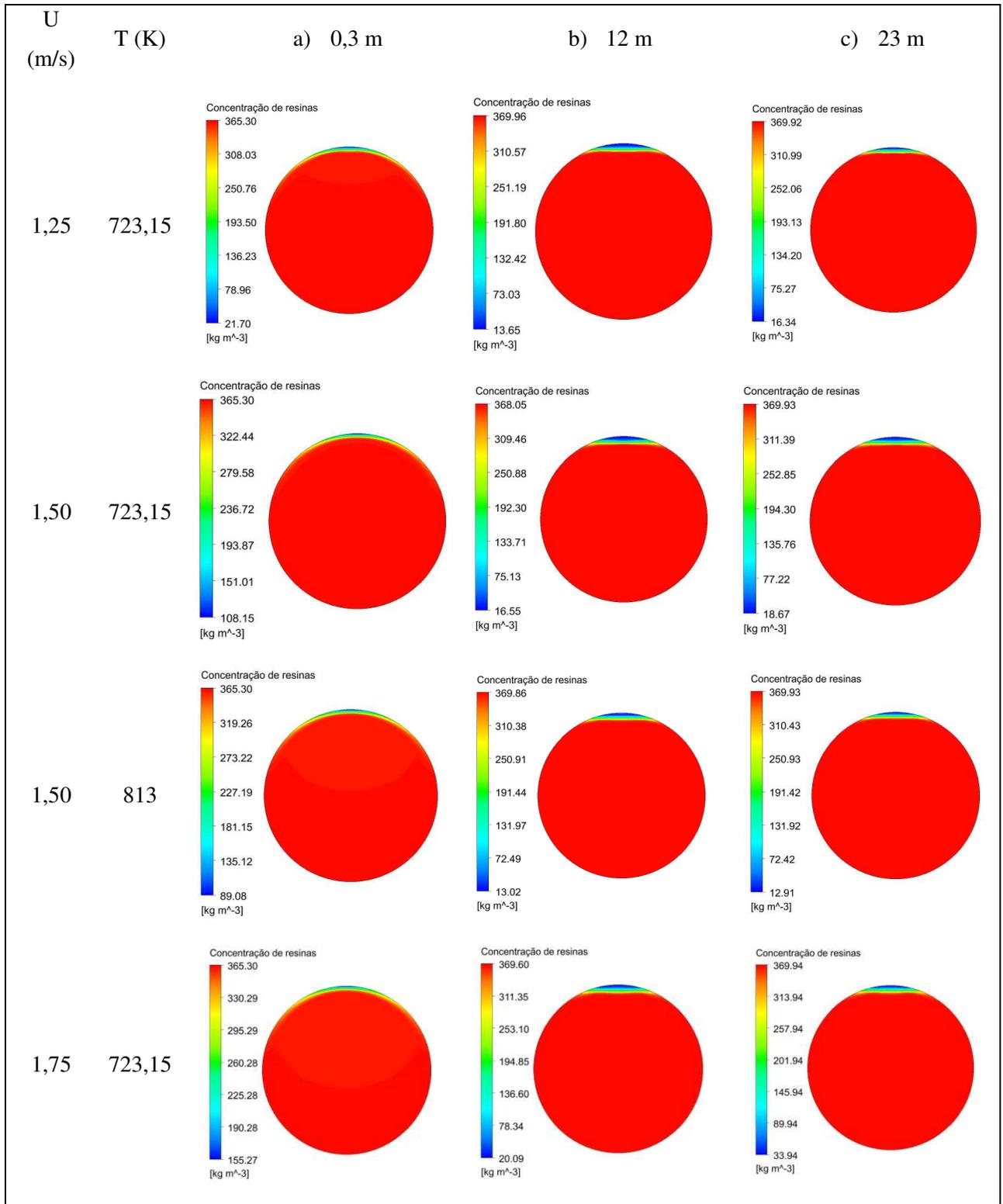
Fonte: Autora

Figura 4.25: Perfil de concentração de aromáticos em diferentes condições de velocidade na entrada e temperatura na parede para o betume na escala redimensionada automática



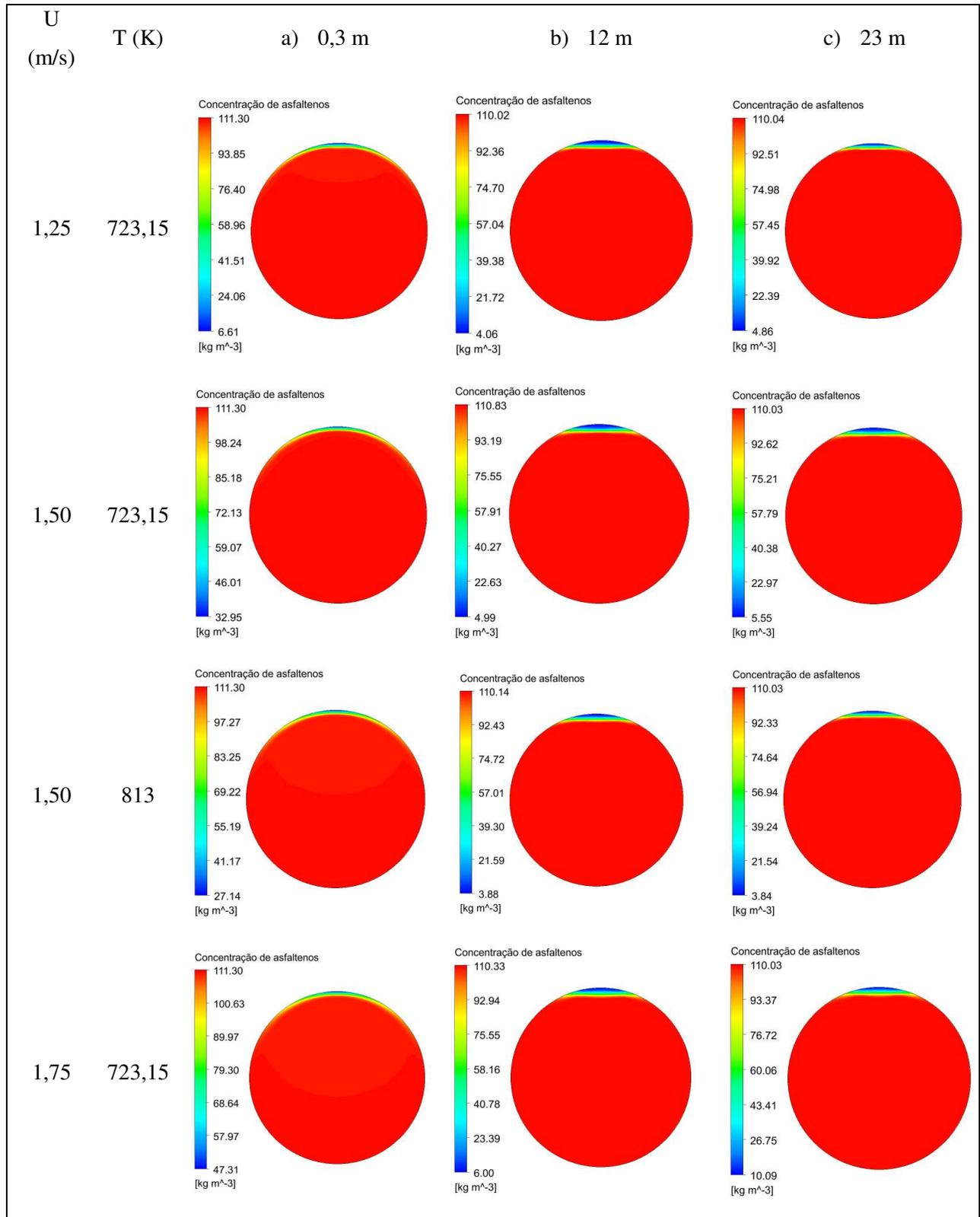
Fonte: Autora

Figura 4.26: Perfil de concentração de resinas em diferentes condições de velocidade na entrada e temperatura na parede para o betume na escala redimensionada automática



Fonte: Autora

Figura 4.27: Perfil de concentração de asfaltenos em diferentes condições de velocidade na entrada e temperatura na parede para o betume na escala redimensionada automática.



Fonte: Autora

Analisando os resultados simulados de asfaltenos Figura 4.27, cortes 0,3 m, 12 m e 23 m, nas velocidades de 1,25 m/s; 1,50 m/s e 1,75 m/s, com temperatura de 723,15 K e 813 K, pode-se observar para a velocidade de 1,25 m/s, que a concentração de asfaltenos é menor do que para a velocidade de 1,50 m/s em mesma temperatura (723,15 K). Para a velocidade de 1,75 m/s observa-se um pequeno aumento no perfil de concentração de asfaltenos. Este mesmo processo se observa para saturados (Figura 4.24), aromáticos (Figura 4.25) e resinas (Figura 4.26) para as mesmas condições de contorno.

## 5 CONCLUSÕES

Foi possível realizar a modelagem matemática do escoamento bifásico líquido-gás no interior de tubo de forno de petróleo com a rede cinética de craqueamento térmico para o estudo em CFD-3D.

O modelo de vaporização para prever a mudança de fase do líquido para o gás, utilizando dados de rede cinética com embasamento científico foi realizado com sucesso.

O modelo foi capaz de prever a formação de uma segunda fase gasosa a partir de uma líquida entrando no tubo. Os gases gerados nesse estudo correspondem somente aos gases provenientes do craqueamento térmico e foi possível prever essa geração com uso do modelo cinético que descreve a geração dos gases.

O modelo se apresentou estável numericamente nas simulações para previsão do craqueamento térmico das frações de petróleo, formação de coque e geração da fase gasosa.

Por meio do modelo cinético implementado também foi possível prever a formação de coque no interior dos tubos, a qual é influenciada pela temperatura. Ao se comparar as simulações com condições diferentes de temperatura na parede verifica-se que quanto maior a temperatura na parede maior a geração de coque.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver um experimento novo e eficiente analítico e de testes para coleta de dados conforme a necessidade dos novos modelos para taxa de vaporização e craqueamento de frações.
- Desenvolver um modelo matemático de craqueamento das frações e de vaporização do petróleo que considere um banco de dados de vários tipos de petróleo Brasileiro. Desta forma, o modelo poderá ser aplicado a qualquer petróleo extraído no Brasil.
- Propor um estudo e desenvolver modelo de lump contínuo aplicado para descrever as reações de craqueamento para prever as concentrações de outras frações de componentes do petróleo.
- Com uso do modelo matemático, utilizando a rede cinética, analisar o escoamento nas curvas das tubulações dos fornos para avaliar os efeitos de curvatura no comportamento fluidodinâmico e na formação de coque nestas regiões.

## 7 REFERÊNCIAS

AGRAWALA, M.; YARRANTON, H. W. An Asphaltene Association Model Analogous to Linear Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 4664-4672, 2001.

ALHUMAIDAN, F. S.; HAUSER A.; RANA, M.S. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study. *Fuel*, 558-564, 2015.

ANCHEYTA, J. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. *Wiley*, n. 1, p. 528, April 2011.

ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. Petroleum resins: Separation, character, and role in petroleum. *Petroleum Science and Technology*, v. 19, 2001.

ANSYS. Inc. ANSYS CFX-17.2 User Manual, 2016.

ASHOORI, S. et al. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 26, p. 209–213, 2017.

BAKER, O. Simultaneous flow of oil and gas, *Oil Gas. Journal*, v. 53, p. 185-195, 1954.

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

BERTODANO, M. L. Turbulent Bubbly Flow in a Triangular Duct. Phd Thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy New York, 1991.

BERTODANO, M. L. D. Two Fluid Model for Two-Phase Turbulent Jet. *Nucl. Eng. Des.*, v. 179, p. 65-74, 1988.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Fenômenos de Transporte*. Rio de Janeiro. LTC, 2004.

BISWAS, R.; STRAWN, R. C. Tetrahedral and hexahedral mesh adaptation for CFD problems. *Applied Numerical Mathematics*, 135-151, 1988.

CAO, E. Heat Transfer in Process Engineering. *McGraw-Hill*, New York, 2010.

CASTRO, A. T. NMR and FTIR characterization of petroleum residues: structural parameters and correlations. *J. of the Brazilian Chemical Society* v.17, p.1181-1185, 2006.

CEPA. <http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/historia.html>, 1999. Acesso em: Março 2018.

COLLIER, J.G.; THOME, J.R. Convective Boiling and Condensation, *Oxford University Press*, 1994.

DIAZ-BEJARANO, E.; COLETTI, F.; MACCHIETTO, S. A New Dynamic Model of Crude Oil Fouling Deposits and its Application to the Simulation of Fouling-Cleaning Cycles. *AIChE Journal*, 1-18, 2015.

EKAMBARA, K.; SANDERS, R.S.; NANDAKUMAR, K.; MASLIYAH, J.H. CFD simulation of bubbly two-phase flow in horizontal pipes. *Chem. Eng. Journal*, v. 144, p. 277-288, 2008.

ESPINOSA-PEÑA, M.; FIGUEROA-GÓMEZ, Y.; JIMÉNEZ-CRUZ, F. Simulated Distillation Yield Curves in Heavy Crude Oils: A Comparison of Precision between ASTM D-5307 and ASTM D-2892 Physical Distillation. *Energy & Fuels*, v. 18, p. 1832-1840, 2004.

EURONEWS. Traveller's diary: nature's cures. *euronews.*, 2014. Disponível em: <<https://www.euronews.com/2014/06/11/travellers-diary-natures-cures>>. Acesso em: 15 Janeiro 2018.

FAHIM, M. A.; ALSAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. Introdução ao Refino de Petróleo *Petroleum Refining*. Elsevier Science, 2012.

FARAH, M. A. *Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade*. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FONTOURA, D. V. R. Desenvolvimento de um Modelo Tridimensional Bifásico para a Predição de Formação de Coque no Interior de Tubos de Fornos de Pré-aquecimento de Petróleo. *Tese de Doutorado*, Campinas, 2013.

FONTOURA, D. V. R.; MATOS, E. M.; NUNHEZ, R. A three-dimensional two-phase flow model with phase change inside a tube of petrochemical pre-heaters. *Fuel*, v. 110, p. 196-203, 2013.

FONTOURA, D. V. R.; NUNHEZ, J. R. A Three-Dimensional Two-Phase Model With the Use of CFD for the Internal Pipe Flow of Petrochemical Pre-Heaters. *Energy Sci. & Tech.*, v. 3, 2015.

GRACE, J. R.; WAIREGI, T.; NGUYEN, T. H. Shapes and velocities of single drops and bubbles moving freely through immiscible liquids. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 167-173, 1976.

GOVIER, G.W.; AZIZ, K. The flow of complex mixtures in pipes. Van Nostrand Reinhold Co, New York, 1972.

HAGHSHENASFARD, M.; HOOMAN, K. CFD modeling of asphaltene deposition rate from crude oil. *Journal of Petroleum Science and Eng.*, v. 128, p. 24-32, 2015.

HAYASHITANI, M. et al. Thermal cracking models for Athabasca oil sands oil. *Proc. of Oil Sands of Canada, Venezuela Symposium*, 1977.

HAYASHITANI, M. et al. Thermal cracking models for Athabasca oil sands oil. *SPE 7549, paper presented at the 53rd Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the SPE*, Houston, October 1-3 1978.

HAZRA, A.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. Thermal analysis of the evaporation of compounds used in aromatherapy using thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, v. 392, p. 221– 229, 2002.

HIBIKI, T.; ISHII, . Lift force in bubbly flow systems. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p. 6457–6474, 2007.

HIDAJAT, K.; CHONG, S. M. Quality characterisation of crude oils by partial least square calibration of NIR spectral profiles. *J. Near Infrared Spectrosc.*, v. 8, p. 53-59, 2000.

HOOGENDOORN, C. J. Gas-liquid flow in horizontal pipes. *Chem Eng Science*, v. 9, p. 205-217, 1959.

ISHII, M.; ZUBER, N. Drag coefficient and relative velocity in bubbly, droplet or particulate flows. *AICHE J.*, v. 25, p. 843-885, 1979.

JAMIALAHMADI, M.; SOLTANI, B.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; RSHTCHIAN, D. Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil. *Int. J. Heat Mass Transf.*, v. 52, n. 19, p. 4624-4634, 2009.

JEWELL, D. M. Ion- Exchange, coordination, and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates. *Analytical Chemistry*, v. 44, 1972.

JONES, C.; ZUBER, N. Interrelation Between Void Fraction Fluctuations and Flow Patterns in Two-Phase Flow. *Int. J. of Multiphase Flow*, v. 2, p. 273-306, 1975.

KISSIN, Y. V. Catagenesis of light aromatic compounds in petroleum. *Org. Geochem.*, v. 29, p. 947-962, 1998.

KÖK, M. V.; VARFOLOMEEV, M. A.; NURGALIEV, D. K. Crude oil characterization using TGA-DTA, TGA-FTIR and TGA-MS techniques. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 537–542, 2017.

KOR, P.; KHARRAT, R. Modeling of asphaltene particle deposition from turbulent oil flow in tubing: Model validation and a parametric study. *Petroleum*, p. 393-398, 2016.

KÖSEOGLU, R. Ö.; JABLONSKI, Z.; PHILLIPS, C. R. Hydrocracking of Athabasca bitumen over binary metal oxide (SiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> and CoO/SiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>) catalysts. *Fuel*, v. 66, p. 735-740, June 1987.

KÖSEOGLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. Kinetics of non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen. *Fuel*, v. 66, p. 741-748, June 1987.

KÖSEOGLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. Kinetic models for the non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen, v. 67, p. 906-915, July 1988a.

KÖSEOGLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. Hydrocracking of Athabasca bitumen: Kinetics of formation of gases. *Fuel*, v. 67, p. 552-556, April 1988b.

KÖSEOGLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. Effect of reaction variables on the catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen. *Fuel*, p. 1201-1204, September 1988c.

KÖSEOGLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. Kinetics and product yield distributions in the CoO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysed hydrocracking of Athabasca bitumen. *Fuel*, v. 67, p. 1411-1416, October 1988d.

KOSTERIN, S. I. *Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel Tekh. Nauk. (Citado por Thomas B. Drew Convective Boiling in Chemical Engineering, 1963)*, 1943.

KOSTERIN, S. I. An Investigation of the Influence of the Diameter and Inclination of a Tube on the Hydraulic Resistance and Flow Structure of Gas-liquid Mixtures. *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel Tekh. Nauk (Citado por Collier e Thome, Convective Boiling and Condensation, 1994)*, p. 1826-1830, 1949.

KRISHNA, R.; SAXENA, A. K. Use of an axialdispersion model for kinetic description of hydrocracking. *Chemical Engineering Science*, v. 44, p. 703-712, 1989.

LARICHEV, Y. V.; MARTYANOV, O. N. The dynamics of asphaltene aggregates in heavy crude oils on a nanometer scale studied via small-angle X-ray scattering in situ. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 575-580, 2018.

LAUNDER, B. E.; SPALDING, D. B. The numerical computation of turbulent flows. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 1974.

LEONTARITIS, K. J.; MANSOORI, G. A. Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Society of Petroleum Engineers: San Antonio, Texas, 4-6 February 1987.

LI, D. Vaporization kinetics and vapor pressures for petroleum fractions using thermogravimetry analysis. *Advanced Materials Research*, v. 236, p. 534 – 537, 2011.

MALISKA, C. L. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos*. LTC, 2004.

MANDHANE, J. M.; GREGORY, G. A.; AZIZ, K. A flow pattern map for gas liquid flow in horizontal pipes. *Int. J. Multiphase Flow*, 537-553, 1974.

MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Petroleomics: Chemistry of the underworld. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 105, 2008.

MATOS, E. M.; GUIRARDELLO, R. Modeling and simulation of a pseudo-two-phase gas-liquid column reactor for thermal hydrocracking of petroleum heavy fractions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, p. 319-334, 2002.

MENDONÇA FILHO, L. G. Modelagem e simulação de reator trifásico aplicado à Óleos pesados com reações de hidrocraqueamento térmico e catalítico, desmetalização de coque na mistura e no catalisador. *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil*, 1998.

NOUROZIEH, H.; KARIZNOVI, M.; ABEDI, J. Experimental and modeling studies of phase behavior for propane/Athabasca bitumen mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 37-43, 2015.

PANCHAL, C. B. “Fouling mitigation in the petroleum industry: where do we go from here?” *Engineering Foundation Conference on Fouling Mitigation in Industrial Heat Exchangers*, San Luis Obispo, 18–23 June 1995.

PHILLIPS, C. R.; HAIDAR, N. I.; POON, Y. C. Kinetic models for the thermal cracking of Athabasca bitumen: The effect of the sand matrix. *Fuel*, v. 64, p. 678-691, May 1985.

RANADE, V.V. Computational Flow Modelling for Chemical Reactor Engineering. Process System Engineering System. San Diego, California, USA, 2002.

RIAZI, M. R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. West Conshocken, Pennsylvania: ASTM, 2005.

RICE, F. O. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals, III. The calculation of the products formed from paraffin hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 55, p. 3035, 1933.

SCHEPPER, S. C. K.; HEYNDERICKX, G. J.; MARIN, G. B. CFD modeling of all gas–liquid and vapor–liquid flow regimes predicted by the Baker chart. *Chemical Engineering Journal*, v. 138, p. 349–357, 2008.

SCHILLER, L.; NEUMANN, A. Über die grundlegenden Berechnungen bei der Schwerkraft-aufbereitung. *Z. Vereins deutscher Ing*, 1933.

SÖDERBERGH, B.; ROBELIUS, F.; ALEKLETT, K. A crash programme scenario for the Canadian oil sands industry. *Energy Policy*, p. 1931–1947, 2007.

SOUZA, B. A.; MATOS, E. M.; GUIRARDELLO, R.; NUNHEZ, J.R. Predicting coke formation due to thermal cracking inside tubes of petrochemical fired heaters using a fast cfd formulation. *J. Petrol. Sc. Chem. Eng*, v. 51, p. 138 – 148, 2006.

SPEIGHT, J. G. Petroleum asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, resins and the structure. *Oil and Gas Science and Technology*, v. 59, p. 467-477, 2004.

SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 4. ed. [S.l.]: Taylor & Francis, 2006.

SPEIGHT, J. G. *Oil Sand production processes*. Laramie, Wyoming, USA: [s.n.], 2012.

SUBRAMANIAN, S.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Asphaltene Precipitation Models: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 37, 2016.

TAKATSUKA, T. et al. A prediction model for dry sludge formation in residue hydroconversion. *Journal of Chemical Engineering*, v. 22, p. 289 – 303, 1989.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de engenharia de petróleo*, Rio de Janeiro, n. 1, 2001.

TOMIYAMA, A. Struggle with computational bubble dynamics. *Third international conference on multi-phase flow*, Lyon, France, 1998.

TREJO, F.; RANA, M. S.; ANCHEYTA, J. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes. *Catalysis Today*, 272-278, 2010.

VALUS, M. G. ; FONTOURA, D.; NUNHEZ, J. R. Computational Fluid Dynamic Model for the Estimation of Coke Formation and Gas Generation inside Petrochemical Furnace Pipes with the use of a Kinetic Net. *Canadian J. Chem. Eng* v. 95, 2017.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. *An introduction to Computational Fluid Dynamics*. Longman Scientific and Technical, 1995.

VINCE, M. A.; LAHEY JR, R. T. On the Development of an Objective Flow Regime Indicator. *Int. J. of Multiphase Flow*, v. 8, p. 93-124, 1982.

YANG, J.; SERRATOS, M. G. J.; FARI-AROLE, S. D. S.; MÜLLER, E. A.; MATAR, O. K. Crude Oil Fouling: Fluid Dynamics, Reactions and Phase Change. *Procedia IUTAM*, 186-193, 2015.

YEAP, B. L. WILSON, D. I.; POLLEY, G. T.; PUGH, S. J.. Mitigation of Crude Oil Refinery Heat Exchanger Fouling Through Retrofits Based on Thermo-Hydraulic Fouling Models. *Chemical Engineering Research and Design*, p. 53-71, 2004.

YEOHA, G. H.; CHEUNG, S. C. P.; TU, J. Y. On the prediction of the phase distribution of bubbly flow in a horizontal pipe. *Chem. Eng. Research and Design*, v. 90, p. 40-51, 2012.