



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na
Indústria do Petróleo e Gás Natural**



**Influência da mudança de fase na estimacão
de parâmetros térmicos e hidráulicos em
escoamentos com deposição em baterias de
pré-aquecimento de petróleo**

Rafael Guinancio

Projeto de Final de Curso

Orientador

Prof. Eduardo Mach Queiroz, Dsc.

Profa. Joana Lopes Borges, Msc.

Setembro de 2013

INFLUÊNCIA DA MUDANÇA DE FASE NA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS TÉRMICOS E HIDRÁULICOS EM ESCOAMENTOS COM DEPOSIÇÃO EM BATERIAS DE PRÉ-AQUECIMENTO DE PETRÓLEO

Rafael Guinancio

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

Aprovado por:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc

Leonardo Silva e Souza, MSc

Flávio da Silva Francisco, Eng. Químico

Orientado por:

Eduardo Mach Queiroz, DSc.

Joana Lopes Borges, MSc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Setembro de 2013

Guinancio, Rafael.

Influência da mudança de fase na estimação de parâmetros térmicos e hidráulicos em escoamentos com deposição em baterias de pré-aquecimento de petróleo / Rafael Guinancio. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

vii, 47 p.; il.

1. Deposição 2. Trocadores de Calor 3. Petróleo 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Eduardo Mach Queiroz, Dsc. e Joana Lopes Borges, MSc.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Aos meus orientadores, Eduardo Mach e Joana Borges, por todo apoio e paciência em todos os momentos.

Aos meus amigos, por tornar todos os momentos mais suportáveis e alegres.

A minha família, sem a qual eu não seria nada.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

INFLUÊNCIA DA MUDANÇA DE FASE NA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS TÉRMICOS E HIDRÁULICOS EM ESCOAMENTOS COM DEPOSIÇÃO EM BATERIAS DE PRÉ-AQUECIMENTO DE PETRÓLEO

Rafael Guinancio
Setembro de 2013

Orientadores: Prof. Eduardo Mach Queiroz, Dsc.
Profa. Joana Lopes Borges, MSc.

No processo de refino do petróleo, o óleo cru deve passar por uma etapa de pré-aquecimento e ser dessalinizado antes de entrar na coluna de destilação atmosférica, sendo aquecido em um conjunto de trocadores de calor desde a temperatura ambiente até aproximadamente 380 °C. Esta etapa apresenta um alto gasto energético, que é diminuído através de uma integração energética, aproveitando calor de correntes normalmente provenientes da destilação atmosférica e resfriando algumas destas correntes para o armazenamento. O restante do calor necessário é fornecido pela queima de combustíveis em um forno na alimentação da coluna. Esta integração energética é feita por uma bateria de trocadores de calor chamada de bateria de pré-aquecimento. A deposição de impurezas, materiais orgânicos, compostos metálicos e partículas pesadas do petróleo forma incrustações nas superfícies de troca térmica destes trocadores, diminuindo a eficiência térmica do sistema, pois adicionam resistências térmicas aos processos de troca térmica, diminuindo os respectivos coeficientes globais de troca térmica, fato que ocasiona o aumentando do consumo de combustível no forno e o gasto energético com as bombas. Em muitas baterias, ocorre a vaporização parcial do óleo cru nos trocadores próximos ao forno, fenômeno que pode ter impacto significativo no processo da deposição. O presente trabalho, que está relacionado a um projeto desenvolvido em parceria entre a EQ/UFRJ, a UERJ e o CENPES/PETROBRAS, faz um primeiro estudo para a inserção da influência do escoamento bifásico na modelagem hidráulica e térmica da rede, com o objetivo de fazer a estimativa da espessura média e da condutividade térmica efetiva destes depósitos, a partir de dados reais de uma refinaria brasileira. Este estudo visa acumular conhecimentos importantes para a futura definição de rotinas para o melhor gerenciamento destas baterias de pré-aquecimento. As simulações monofásicas e bifásicas mostram bons resultados, sendo os resultados bifásicos mais estáveis. A condutividade térmica efetiva do depósito estimada se mostra dentro dos limites encontrados na literatura.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Refining and Processing.

PHASE CHANGE INFLUENCY IN THE ESTIMATION OF THERMAL AND
HYDRAULIC PARAMETERS IN FLOWS SUBJECT TO FOULING IN PRE-HEATING
OIL BATTERIES

Rafael Guinancio
September 2013

Supervisors: Prof. Eduardo Mach Queiroz, Dsc.
Prof. Joana Lopez Borges, MSc.

In the oil refining process, the crude oil must go through a pre-heating phase and desalted before going to the atmospheric distillation column, being heated from the atmospheric temperature to approximately 380 °C. This step represents a high energetic cost, being made by an energetic integration, using the heat from the steams leaving the atmospheric distillation column, therefore cooling those steams to storage, being the remaining heat obtained by burning fuel in the furnace. This energetic integration is made by a heat exchanger battery called pre-heat train. The deposition of foulness, organic materials, metallic compounds and heavy particles from the crude oil form fouling in the heat exchanger's thermal exchange surface, lowering the system's efficiency by adding fouling resistances to the process. Those fouling resistances lower the global heat exchange coefficient, increasing the fuel consumption in the furnace and also increasing the energy necessary for the pumps. In many of these batteries, partial vaporization may occur and have significant impact in the fouling process. The present work, which is inserted in a group formed by EQ/UFRJ//UERJ//PETROBRAS, will present a thermal and hydraulic modeling from the single and two phase flow, using real data from a Brazilian oil refinery, in order to estimate the fouling thickness and thermal conductivity, to allow a better management of the network. Until this moment, two phase flow was not considered and its impact on the estimation of those parameters will be discussed. The simulations show good results using the single phase and the two phase correlations, but the results obtained for the two phase correlations to be more stable. The fouling thermal conductivity estimated is within the limits found in the literature.

Índice

<i>Rafael Guinancio</i>	i
1. Introdução	1
2. Objetivos	5
3. Revisão bibliográfica	6
3.1. Equipamentos Térmicos	6
3.1.1. Quanto ao processo de transferência	6
3.1.2. Quanto ao grau de compactação da superfície de troca térmica	6
3.1.3. Quanto às características de construção	6
3.1.4. Quanto à configuração do escoamento	8
3.2. Deposição	9
3.2.1. Modelos de deposição	9
3.3. Escoamentos Monofásicos e Multifásicos	12
4. Modelagem Termofluidodinâmica em Trocadores de Calor	15
4.1. Escoamento Monofásico	15
4.1.1. Modelagem Hidráulica	15
4.1.2. Modelagem Térmica	18
4.2. Escoamento Multifásico	21
4.2.1. Envelope de Fases	21
4.2.2. Mapeamento do Escoamento	22
4.2.3. Modelagem Hidráulica	23
4.2.4. Modelagem Térmica	25
5. Modelagem Computacional	27
5.1. Modelos das Unidades	28
5.1.1. Trocadores de Calor	28
5.1.2. Misturadores	29
5.1.3. Divisores	30
5.2. Modelo da rede de trocadores	30
5.2.1. Estrutura da rede	31
5.2.2. Variáveis	32
5.3. Algoritmo de simulação termo-hidráulica	32
5.4. Algoritmo de otimização	33

6. Resultados e Discussões	35
6.1. Entrada de dados	35
6.2. Queda de pressão	38
6.3. Resistências de depósito	40
6.4. Espessura de depósito	43
6.5. Condutividade Térmica Efetiva	44
7. Conclusão e Sugestões	47
8. Referências	48

1. Introdução

No processo de refino do petróleo, o óleo cru deve passar por uma etapa de pré-aquecimento e ser dessalinizado antes de entrar na coluna de destilação atmosférica, sendo aquecido desde a temperatura ambiente até aproximadamente 380 °C. Esta etapa apresenta um alto gasto energético, sendo feita uma integração energética, que aproveita calor de correntes de processo da destilação atmosférica e resfriando algumas correntes para armazenamento. O calor restante necessário é obtido com a queima de combustíveis no forno de pré-flash (a montante da alimentação da torre). Esta integração energética é feita por uma bateria de trocadores de calor chamada de bateria de pré-aquecimento. A Figura 1-1 mostra o esquema de uma etapa de pré-aquecimento e a Figura 1-2 ilustra uma bateria de pré-aquecimento.

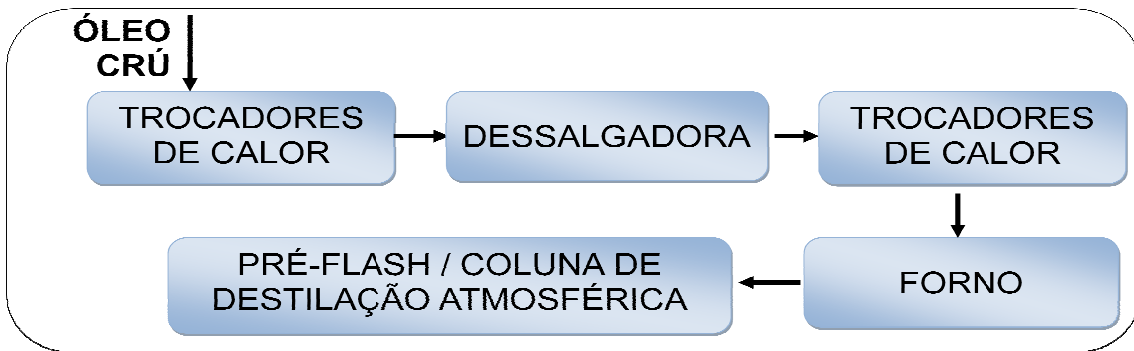


Figura 1-1 – Etapa típica de pré-aquecimento em refinarias.



Figura 1-2 – Trocadores de calor em uma bateria de pré-aquecimento

A deposição de impurezas, materiais orgânicos, compostos metálicos e partículas pesadas do petróleo forma incrustações nas superfícies de troca térmica destes trocadores, diminuindo a eficiência térmica dos sistemas de integração, pois adicionam resistências térmicas nos equipamentos, diminuindo os respectivos coeficientes globais de troca térmica. Em algumas baterias pode ocorrer a vaporização parcial da carga antes de sua saída, na seção entre a dessalgadora e o forno de pré-flash. A Figura 1-3 ilustra a deposição de asfaltenos em um trocador de calor.



Figura 1-3 – Deposição de asfaltenos em um trocador

Esta diminuição na eficiência térmica do sistema causada pela deposição provoca um aumento no consumo de combustíveis no forno. Além dos problemas térmicos, existem também os problemas hidráulicos relacionados à deposição. A restrição causada ao escoamento, além de diminuir a vazão do processo, provoca maiores velocidades no escoamento, o que acarreta maiores gastos energéticos nas bombas.

Existem diversos métodos para se mitigar a deposição. Pode-se realizar a injeção de químicos, porém este método requer muito cuidado e estudos. Dependendo da vazão de químicos necessária para combater a deposição, os gastos com a compra destes produtos podem ser elevados, além de sua possível influência em termos do aumento da complexidade no tratamento para o descarte de correntes nas quais estes produtos estejam presentes. A maneira mais utilizada para se combater os efeitos da deposição é a realização de limpezas periódicas, que também representam custos que podem ser elevados, pois é necessária a retirada do trocador a ser limpo da rede em que se encontra.

Em um ramal de uma rede de pré aquecimento de petróleo analisado por Tonin (2003), gastou-se o equivalente a U\$ 200.000,00 com combustível adicional nos fornos

devido à incrustação, por um período de seis meses. A extrapolação para a rede completa deste resultado para o ramal, considerando-se o mesmo nível de incrustação eleva esta despesa para US\$ 2.000.000,00 por ano.

MADI (2005) realizou simulações para determinar o custo extra relacionado a queima de combustível devido a evolução da incrustação de uma bateria de trocadores da refinaria REPAR, com 4 trocadores de calor, chegando aos resultados mostrados na Figura 1-3 em relação a um trocador. Observa-se que o custo extra provocado pela deposição, para este trocador, se torna igual ao custo unitário de limpeza por volta de 14 meses.

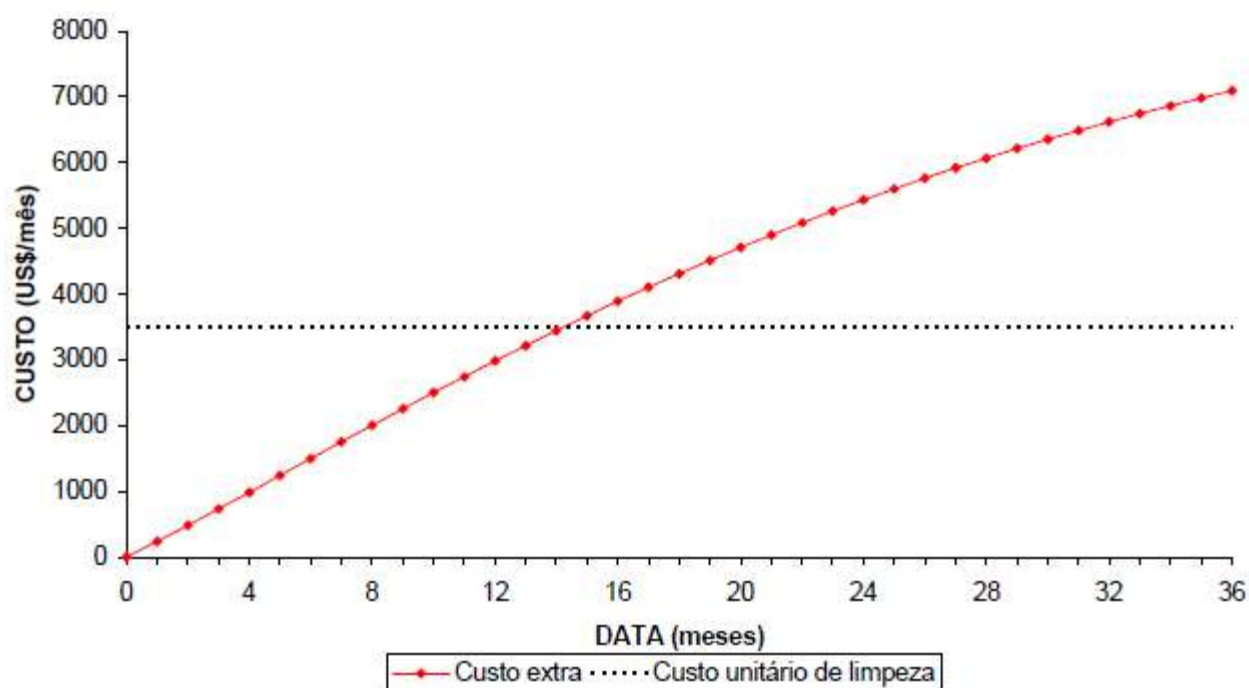


Figura 1-4 – Custo adicional para limpeza de um trocador devido à deposição

Muitos autores apresentam formas para mitigar o efeito da deposição em baterias de trocadores de calor, como Bott (1995) e Madi (2005). Uma delas é realizar limpezas periódicas nos trocadores, gerando custos adicionais e redução total na área de troca térmica devido a retirada dos trocadores para limpeza, sendo necessário um reajuste operacional na planta. Outras medidas também são utilizadas, como utilização de aditivos químicos e aumento da velocidade de escoamento nos trocadores.

Uma metodologia para avaliar aspectos hidráulicos em conjunto com aspectos térmicos vinculados à deposição nestas baterias está em desenvolvimento em trabalho

conjunto EQ/UFRJ, UERJ e CENPES/PETROBRAS. É feita uma estimação de parâmetros que permite a determinação simultânea das espessuras médias dos depósitos ao longo da bateria e de sua condutividade térmica efetiva, a partir do conhecimento de séries temporais de dados operacionais da queda de pressão, da vazão e das resistências de depósito nos equipamentos. O procedimento desenvolvido não leva em conta uma possível mudança de fase no lado do óleo cru. Este trabalho mostra a inserção de uma correlação simplificada, do tipo Lockhart-Martinelli, que permitirá levar em conta os efeitos da mudança da fase nos procedimentos de estimação, adicionando este efeito na simulação tanto da queda de pressão, quanto no coeficiente de transferência de calor nas condições sem deposição.

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Apresentar a modelagem térmica e hidráulica já desenvolvida por este grupo de pesquisa para o cálculo dos parâmetros com o escoamento monofásico.
- Modelar o escoamento multifásico presente nos trocadores da bateria de pré-aquecimento e inserir estas correlações na ferramenta computacional em desenvolvimento, avaliando a importância desta consideração.
- Observar e analisar o comportamento real da deposição em cada trocador no ramal estudado, através da organização dos dados de queda de pressão no ramal, vazão e resistências de depósito em séries temporais, avaliando a importância da modelagem do escoamento bifásico na estimação da espessura média dos depósitos e de sua condutividade térmica efetiva.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Equipamentos Térmicos

Na indústria, os equipamentos térmicos são usados para aquecer ou resfriar fluidos para usos diversos. Segundo Hemerly e Queiroz (1991), eles podem ser classificados de diversas formas, mencionadas a seguir.

3.1.1. Quanto ao processo de transferência

- Recuperador: as correntes quente e fria escoam simultaneamente no equipamento, ocorrendo a transferência de energia através de uma superfície que impede o contato físico entre elas. É o tipo de equipamento térmico mais frequentemente utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas.
- Regenerador: os fluidos escoam de maneira alternada por uma mesma trajetória no interior do equipamento, trocando calor com uma matriz sólida de armazenamento.
- Leito Fluidizado: um fluido auxiliar promove a fluidização de um leito de partículas sólidas finamente divididas, funcionando também como intermediário na transferência de energia entre estas partículas e outro fluido de aquecimento/resfriamento que normalmente escoam no interior de uma serpentina ou de tubos imersos no leito fluidizado.
- Trocador por contato direto: de modo distinto ao recuperador, não há separação física entre os fluidos que escoam simultaneamente no interior do equipamento.

3.1.2. Quanto ao grau de compactação da superfície de troca térmica

Com base neste critério, equipamentos com densidade de área superficial superior a $700 \text{ m}^2/\text{m}^3$ são designados como trocadores compactos. Nas plantas de processo, há relativa predominância de equipamentos não compactos.

3.1.3. Quanto às características de construção

- Tubular: esta categoria pode ainda ser subdividida em bitubulares e casco-tubos. Os trocadores bitubulares são usados em aplicações onde pequenas cargas térmicas requerem áreas de troca inferiores a um valor limite de 20 m^2 a 50 m^2 . Nas indústrias químicas e petroquímicas, os trocadores casco-tubos (multitubulares) são os mais encontrados.
- Placas: os trocadores de placas são construídos com diversas placas paralelas finas com superfícies corrugadas, montadas de modo a formar estreitos canais

paralelos pelos quais escoam os fluidos quente e frio. Como características gerais, são equipamentos mais compactos quando comparados aos casco-tubos, mas não suportam condições operacionais severas (altos diferenciais de temperatura e pressões de operação).

- Superfície Aletada: estes equipamentos apresentam extensão da área de troca térmica primária, em uma ou em ambas as faces da superfície, obtida por intermédio da colocação de pinos ou aletas. São preferencialmente empregados em operações que envolvem correntes com pequenos coeficientes de transferência de calor, com objetivo de diminuir a resistência térmica nessas correntes.

A Figura 3-1 mostra trocadores de calor tubulares, à esquerda um trocador de calor bitubular e à direita um trocador de calor casco-tubos. As Figura 3-2 e Figura 3-3 mostram um trocador de calor de placas e uma superfície aletada, respectivamente.

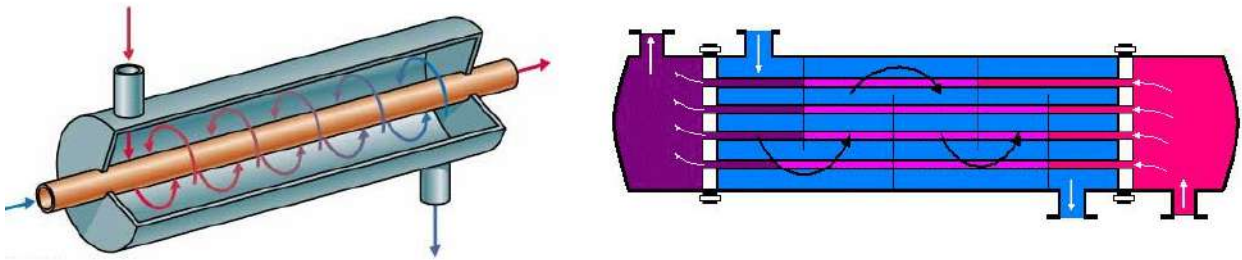


Figura 3-1 – Trocadores de calor tubulares

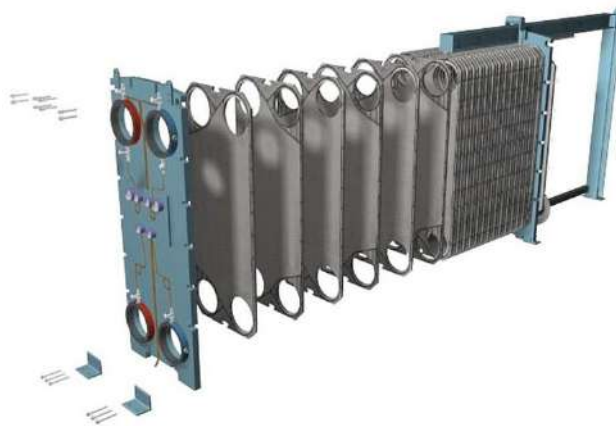


Figura 3-2 Trocador de calor de placas



Figura 3-3 – Superfície aletada

3.1.4. Quanto à configuração do escoamento

- Escoamento contracorrente: os fluidos entram em extremidades opostas e atravessam o equipamento escoando em sentidos contrários. No que se refere ao diferencial de temperatura entre as correntes, não há variações consideráveis ao longo da área de troca térmica, o mesmo podendo não ocorrer com a temperatura da superfície. Essa configuração é a que permite a utilização do diferencial de temperatura entre as correntes quente e fria de forma mais efetiva.
- Escoamento paralelo: nesta configuração os dois fluidos entram na mesma extremidade do trocador e percorrem a superfície de transferência de calor escoando no mesmo sentido, deixando o equipamento na extremidade oposta. Do ponto de vista termodinâmico, este arranjo exibe a menor efetividade em função do menor diferencial médio entre as temperaturas das duas correntes. As vantagens do seu uso estão associadas a um comportamento da temperatura da parede mais uniforme. Por este motivo, tal configuração encontra aplicações no processamento de materiais termosensíveis e nos casos onde é importante minimizar ou evitar a condensação de vapores corrosivos no interior do equipamento.
- Escoamento cruzado: as trajetórias das correntes no interior da unidade são perpendiculares. É um dos arranjos mais comuns para a construção de trocadores com aletas radiais longas (Figura 3-3), visto que simplifica acentuadamente o projeto estrutural dos sistemas de alimentação e retirada dos fluidos. A possibilidade de ocorrer mistura do fluido na direção perpendicular ao seu escoamento, em função do tipo de aleta empregado, torna necessária a consideração desse efeito na determinação do diferencial médio de temperatura entre os dois fluidos. Aparecem assim os dois tipos de escoamento cruzado: (i) com um dos fluidos não misturado e (ii) com os dois fluidos não misturados.

3.2. Deposição

A deposição é um grande problema em todos os processos que utilizam trocadores de calor e é extensivamente estudada. Bott (1995) cita os principais mecanismos de formação de incrustações:

- Deposição de partículas: Neste mecanismo, tem-se uma grande influência da geometria, pois a deposição se dá pela atuação da força da gravidade. Entretanto, não é verificada de forma acentuada quando a velocidade do escoamento é alta.
- Cristalização: Este mecanismo está diretamente ligado à temperatura de trabalho. Através do aumento ou diminuição da temperatura pode-se atingir insolubilidade, e assim ocorrer uma cristalização de sais.
- Solidificação: O depósito é formado pela solidificação de parte do fluido em contato com a superfície de transferência de calor em função de sua temperatura.
- Formação de incrustação por reação química: Reações químicas diversas podem gerar produtos que irão se depositar nas paredes dos trocadores. A corrosão é um exemplo no qual a superfície da área de transferência de calor participa da reação química.
- Crescimento biológico nas superfícies do trocador de calor: Este mecanismo de formação é usualmente observado quando se trabalha com sistemas aquosos e temperaturas próximas à temperatura ambiente. A presença de material biológico na superfície dos trocadores de calor pode promover outros mecanismos de formação da incrustação, como a corrosão, por exemplo.

3.2.1. Modelos de deposição

Os primeiros modelos de incrustação surgiram de forma genérica e não incluíam nenhum mecanismo específico para o processo de incrustação, mas apenas relacionavam a variação da incrustação ao longo do tempo. Matematicamente, a deposição pode ser representada baseando-se na hipótese da existência de dois processos independentes entre si como mostrado pela Equação (1), um de deposição/formação e outro de remoção, onde θ representa a taxa de deposição e remoção, e \dot{m} é a vazão mássica.

$$\frac{dm_i}{dt} = \theta_{\text{dep}} - \theta_{\text{rem}} \quad (1)$$

Kern e Seaton (1959) mostraram que para uma situação de taxa de deposição constante e taxa de remoção diretamente proporcional à quantidade de material depositado, o comportamento da espessura de depósito é assintótico, tendendo a um valor máximo constante, conforme mostrado na Figura 3-4.

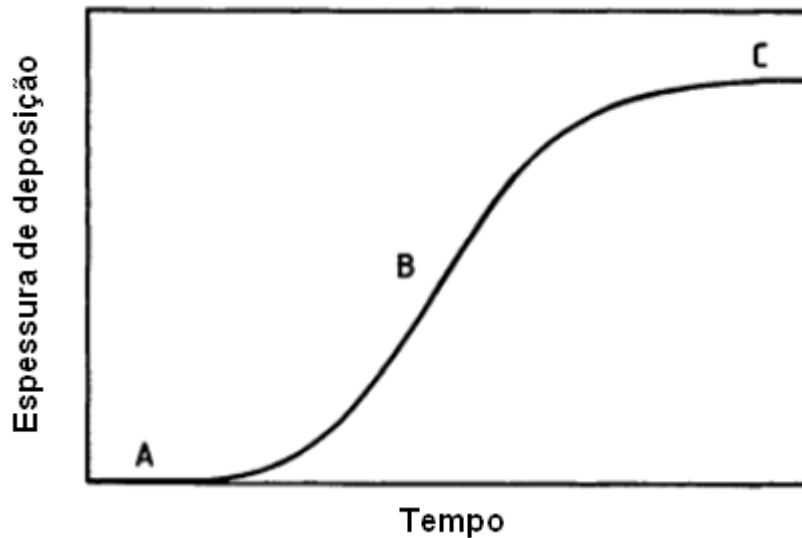


Figura 3-4 – Comportamento assintótico de deposição

Na região A da Figura 3-4, o processo de adesão da deposição começa. A região B é o crescimento da deposição e representa uma região de competição entre a remoção e a deposição. A taxa de deposição cai com o aumento da taxa de remoção, até que atingem um equilíbrio, representado pela região C.

Kern e Seaton (1959) propuseram então uma expressão para o comportamento dinâmico de processos de deposição assintótica:

$$R_f(t) = R_{f\infty}(1 - e^{-\beta t}) \quad (2)$$

onde R_f representa a resistência térmica do material depositado no instante t , $R_{f\infty}$ é o limite assintótico da resistência de depósito e β é uma constante que depende do sistema. Esta expressão é muito utilizada para descrever o comportamento assintótico

de deposição em trocadores de calor, com o parâmetro β sendo estimado a partir de dados experimentais.

Outras formas para a deposição assintótica foram propostas, como o modelo de taxa apresentado por Konak (1976):

$$\frac{dR_f}{dt} = K \left(R_{f\infty} - R_f(t) \right)^{n_f} \quad (3)$$

onde K e n_f são constantes. Epstein (1988) assumiu uma diferença de temperaturas constante entre o trocador de calor e o fluido, e que o fluxo de calor tem comportamento em lei de potência, propondo o seguinte modelo:

$$\frac{dR_f(t)}{dt} = \frac{K'}{\left(R_{f\infty} - R_f(t) \right)^{n_{f'}}} \quad (4)$$

Os modelos apresentados anteriormente são muito úteis para descrever o comportamento assintótico de deposição, porém, a deposição pode apresentar outros comportamentos com o tempo. Segundo Taborek et al. (1972) e Somerscales (1990), a relação entre a taxa de deposição e a taxa de remoção é que resulta em uma grande variedade de modelos de incrustação.

A taxa de deposição depende do mecanismo de incrustação, enquanto a taxa de remoção depende da força de adesão do depósito e da tensão de cisalhamento sobre ele. Outros comportamentos dos depósitos são:

- Comportamento linear: a taxa de deposição é constante com o tempo. Este é um caso bem comum.
- Comportamento de taxa decrescente: neste cenário a taxa de deposição decresce com o tempo, porém nunca chega a zero. A espessura de deposição nunca atinge um valor constante.
- Comportamento de taxa acelerada: a taxa de deposição cresce com o tempo. Este tipo de comportamento pode ocorrer quando a deposição aumenta a rugosidade da superfície, ou quando a superfície do depósito exibe uma maior afinidade química com a deposição do que o próprio metal.

- Comportamento dente de serra: ocorre principalmente em função de mudanças das condições de operação. Este modelo descreve uma trajetória assintótica com variações periódicas para mais e para menos, nos valores de resistência.

3.3. Escoamentos Monofásicos e Multifásicos

Existem vários parâmetros que influenciam o escoamento multifásico, tornando-o muito mais complexo do que o escoamento monofásico. No escoamento bifásico, é necessário possuir conhecimento do comportamento dinâmico da pressão, das vazões das fases e dos padrões de escoamento quando há o escoamento simultâneo de gás e líquido. Este conhecimento é fundamental para o projeto de alguns sistemas da indústria química e de petróleo.

Existem diferentes padrões de escoamento multifásico e o conhecimento de qual regime se encontra o sistema a ser estudado é de suma importância para o cálculo de seus parâmetros. Devido a diferença na densidade das fases, padrões de escoamento em dutos verticais são diferentes dos padrões em dutos horizontais. Govier e Omer (1962) propuseram um conjunto de padrões de escoamento bifásico gás-líquido em dutos horizontais apresentado na Figura 3-5.



Figura 3-5 – Padrões de escoamento bifásico em dutos horizontais

De acordo com Souza (2010), cada padrão é descrito por:

- I. Disperso-Bolhas: para elevadas vazões de líquido, pequenas bolhas de gás são dispersas ao longo da fase contínua de líquido. Devido ao efeito do empuxo, essas bolhas tendem a acumular na parte superior da tubulação.
- II. Estratificado: para baixas vazões de líquido e de gás, efeitos gravitacionais causam a total separação entre as duas fases. Isso resulta no líquido escoando na parte inferior e o gás na parte superior. Elevações

na velocidade do gás geram um aumento da tensão de cisalhamento entre as fases, resultando em uma interface ondulada.

- III. Intermitente (ou slug flow): conforme as vazões do líquido e do gás são elevadas, o escoamento estratificado se torna mais ondulado até que uma onda alcança toda a seção reta da tubulação. O pistão de líquido resultante, também chamado de slug, é acelerado pela velocidade do gás formando uma região a jusante do slug composta por um filme e uma bolha alongada. O slug flow pode causar vibrações severas e as vezes perigosas para os equipamentos por causa do impacto das altas velocidades dos slugs. Eles podem também inundar equipamentos de separação gás/líquido.
- IV. Anular: para vazões elevadas de gás, o balanço das forças faz com que o gás escoe no centro da tubulação formando um anel de líquido em contato com a superfície. Devido à gravidade, a espessura do filme de líquido é maior na parte inferior.

Para o cálculo da queda de pressão, Lockhart e Martinelli (1949) desenvolveram uma correlação, que, possivelmente, é a mais antiga para a determinação da perda de carga no escoamento bifásico horizontal em dutos. Foi muito empregada principalmente pela sua praticidade. Em função do tipo de regime (laminar ou turbulento) em cada fase e do valor do parâmetro X (parâmetro de Lockhart-Martinelli, que representa a razão entre a queda de pressão do escoamento do líquido e do gás, como se estas fases escoassem sozinhas) utilizam-se duas correlações que geram os parâmetros multiplicadores (Y_L e Y_G). Com estes parâmetros, pode-se obter a perda de carga para o escoamento bifásico.

Beggs e Brill (1973) desenvolveram uma correlação amplamente utilizada pela indústria do petróleo. Essa correlação foi obtida através de dados experimentais em uma rede de tubulações acrílicas com diâmetros entre 1,0 a 1,5 polegadas e comprimento de 28 m, com inclinações ajustáveis. Apesar dos valores restritos de diâmetro e comprimento, essa correlação é bastante utilizada em cálculos preliminares, principalmente por ser válida para todos os padrões de escoamento.

De acordo com Ishiyama e Pugh (2013), a etapa de dessalgação deve ser muito bem controlada, pois água pode ser arrastada junto ao óleo cru para dentro dos trocadores, ocasionando vaporização. O efeito da vaporização do óleo cru influencia na taxa de deposição através da alta turbulência criada pelas bolhas na interface sólido-líquido, aumentando tanto a transferência de massa quanto a de calor. A vaporização diminui a resistência superficial e promove o fluxo do precursor de deposição para a superfície aquecida. Ishiyama e Pugh (2013) estudam o efeito da deposição em trocadores sujeitos a evaporação, utilizando a correlação de Lockhart-Martinelli para simular o escoamento bifásico nestes trocadores, concluindo através de simulações que os trocadores sujeitos a evaporação dentro dos tubos atingem o limite hidráulico da bomba mais cedo, como mostrado na Figura 3-6, onde a linha tracejada representa o trocador com escoamento monofásico e a linha cheia o trocador com escoamento bifásico.

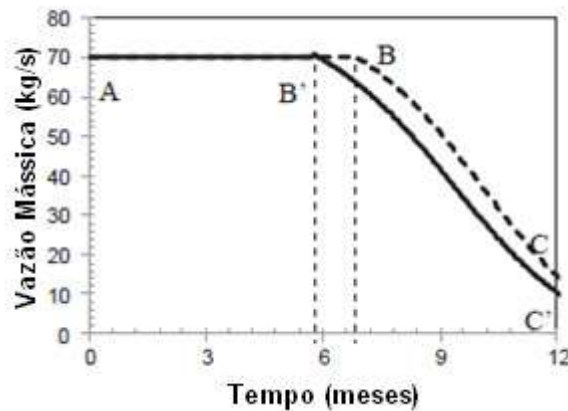


Figura 3-6 – Vazão mássica em trocadores com escoamento monofásico e bifásico

4. Modelagem Termofluidodinâmica em Trocadores de Calor

4.1. Escoamento Monofásico

4.1.1. Modelagem Hidráulica

A equação de Bernoulli é representada de forma simplificada na equação (5), considerando-se o escoamento em regime permanente e incompressível, em um duto com diâmetro constante,

$$\frac{P_1}{\rho g} + z_1 = \frac{P_2}{\rho g} + z_2 + F_{total} \quad (5)$$

onde P_1 e P_2 representam, respectivamente, as pressões de estagnação a montante e a jusante da seção de escoamento analisada, z_1 e z_2 são as elevações dos pontos 1 e 2, ρ é a densidade do fluido escoando (óleo), g é a aceleração da gravidade e F_{total} é a perda de carga entre os pontos 1 e 2, que pode ser relacionada com a vazão entre os pontos 1 e 2.

A perda de carga total (F_{total}) é dada pela soma das perdas de carga para cada elemento da bateria (Equação (6)),

$$F_{total} = F_p + F_t + F_s \quad (6)$$

onde F_p é a perda de carga nas tubulações que unem os trocadores, F_t a perda de carga nos trocadores nos quais a corrente analisada escoar por dentro dos tubos e F_s a perda de carga nos trocadores nos quais o fluido em análise escoar pelo lado do casco.

A expressão mais utilizada para a perda de carga no escoamento monofásico em tubulações é a Equação de Darcy,

$$F_p = f \left(\frac{L_p}{D_{p,i}} \right) \frac{v_p^2}{2g} \quad (7)$$

onde f é o fator de atrito de Darcy, L_p é o comprimento da tubulação, $D_{p,i}$ é o diâmetro interno da tubulação, v_p é a velocidade do fluido e g é a aceleração da gravidade.

A equação de Darcy pode também ser representada em termos da vazão mássica (\dot{m}):

$$F_p = f \left(\frac{8L_p}{g\rho^2\pi^2 D_{p,i}^5} \right) \dot{m}^2 \quad (8)$$

O fator de atrito de Darcy (f) é calculado utilizando-se a equação de Churchill (1977), que é uma equação que se aplica a qualquer regime de escoamento, o que simplifica a formulação dos problemas quanto ao cálculo e limitações impostas pelo número de Reynolds.

$$f = 8 \left[\left(\frac{8}{Re} \right)^{12} + \left(\frac{1}{(A_c + B_c)^{1,5}} \right) \right]^{\frac{1}{12}} \quad (9)$$

sendo A_c e B_c :

$$A_c = \left\{ 2,457 \ln \left[\left(\frac{7}{Re} \right)^{0,9} + \frac{0,27\varepsilon}{D_{t,i}} \right]^{-1} \right\}^{16} \quad (10)$$

$$B_c = \left(\frac{37530}{Re} \right)^{16} \quad (11)$$

com ε sendo a rugosidade da tubulação e Re o número de Reynolds.

O número de Reynolds representa a relação entre as forças inerciais e as forças viscosas que atuam ao longo do escoamento do fluido. Segundo a maior parte dos autores, para $Re \leq 2000$ o escoamento no interior de tubos é laminar, e para valores de $Re \geq 4000$ o escoamento é dito turbulento, sendo entre estes valores um regime incerto denominado transitório. Para escoamentos dentro de tubos circulares, o número de Reynolds pode ser calculado como:

$$Re = \frac{Dv\rho}{\mu} \quad (12)$$

onde D é o diâmetro interno do tubo, v é a velocidade média do fluido, ρ é a massa específica do fluido e μ sua viscosidade absoluta. A velocidade do fluido pode ser obtida como a vazão volumétrica dividida pela área transversal do escoamento, ou em termos da vazão :

$$v = \frac{\dot{Q}}{A} = \frac{\dot{m}}{\rho A} \quad (13)$$

A área transversal do escoamento é a área da seção transversal da tubulação, calculada por:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (14)$$

Logo, para o escoamento em seções circulares, o número de Reynolds também pode ser escrito como:

$$Re = \frac{4\dot{m}}{\pi\mu D} \quad (15)$$

Para o cálculo da perda de carga no interior dos tubos dos trocadores de calor (F_t), foi desconsiderada a perda de carga nos cabeçotes e bocais dos trocadores. Como a deposição pode ser hidraulicamente descrita como uma redução do diâmetro dos tubos do trocador, diminuindo assim a área da seção transversão disponível para o escoamento, deve-se incluir o valor da espessura dos depósitos (δ_f) no seu equacionamento,

$$F_t = f \left(\frac{L_t N_{pt}}{D_{t,i} - 2\delta_t} \right) \frac{v_t^2}{2g} = f \left(\frac{8L_t N_{pt}}{g\rho^2\pi^2(D_{t,i} - 2\delta_f)^5 N_{tp}^2} \right) \dot{m}^2 \quad (16)$$

onde N_{pt} é o número de passes nos tubos, L_t é o comprimento dos tubos, δ_f é a espessura média dos depósitos, $D_{t,i}$ é o diâmetro interno dos tubos e N_{tp} é o número de tubos por passe.

A perda de carga nos equipamentos nos quais o fluido passa pelo lado do casco é calculada utilizando-se a correlação de Kern (1950):

$$F_S = \frac{f\dot{m}^2 D_S (N_B + 1)}{2g\rho^2 D_{eq} A_S^2} \quad (17)$$

onde D_S é o diâmetro do casco do trocador, D_{eq} é o diâmetro equivalente e N_B é o número de chicanas.

O cálculo do fator de atrito da correlação de Kern é efetuado pela relação:

$$f = 1,79 Re^{-0,19} \quad (18)$$

O cálculo da área da seção transversal ao escoamento no lado do casco, incluindo a espessura de depósito é:

$$A_S = \frac{D_S \left(L_{tp} - (D_{t,e} + 2\delta_f) \right) L_{bc}}{L_{tp}} \quad (19)$$

onde $D_{t,e}$ é o diâmetro externo dos tubos, L_{tp} é a distância entre os centros de tubos adjacentes na matriz tubular, denominada de passo nos tubos (*tube pitch*) e L_{bc} é o espaçamento entre as chicanas do trocador.

O diâmetro equivalente para arranjo de 30° é

$$D_{eq} = \frac{4L_{tp}^2}{\pi D_{t,e}} - D_{t,e} \quad (20)$$

enquanto para o arranjo de 90° é

$$D_{eq} = \frac{3,44L_{tp}^2}{\pi D_{t,e}} - D_{t,e} \quad (21)$$

Se o número de chicanas não for fornecido, ele pode ser estimado através da relação:

$$N_B = \frac{L_t}{L_{bc}} - 1 \quad (22)$$

O equacionamento proposto por Kern é válido somente para chicanas segmentadas com corte de 25%. Os trocadores tratados no presente trabalho têm este corte nas suas chicanas.

4.1.2. Modelagem Térmica

A deposição é uma camada de material que cresce com o tempo ao longo da superfície de troca térmica dos trocadores, adicionando resistência(s) térmica(s) ao fluxo térmico, reduzindo o desempenho térmico dos equipamentos.

O modelo térmico adotado para a determinação do fator de incrustação (*fouling factor*) em cada trocador de calor ao longo da bateria de pré-aquecimento utiliza o conceito clássico de circuito térmico e resistências térmicas. Nos processos de transferência de calor em trocadores são usados dois tipos de transferência de calor, a convecção entre os fluidos e as respectivas superfícies, interna ou externa dos tubos, e a condução através da parede dos tubos e, se houver deposição, através da camada de incrustação.

Com o trocador de calor na condição limpa (sem depósitos), o coeficiente global de troca térmica pode ser calculado a partir das resistências convectivas associadas ao escoamento de ambos os fluidos e da resistência condutiva na parede, como descrito na Equação (23).

$$U_c A = \frac{1}{R_{conv,i} + R_{cond} + R_{conv,e}} \quad (23)$$

Com o trocador de calor na condição suja, o cálculo do coeficiente global de troca térmica deve incluir duas novas resistências, a resistência térmica através do depósito no interior dos tubos ($R_{cond,f,i}$) e a resistência térmica nos depósitos no exterior dos tubos ($R_{cond,f,e}$):

$$U_d A = \frac{1}{R_{conv,i} + R_{cond,f,i} + R_{cond} + R_{cond,f,e} + R_{conv,e}} \quad (24)$$

Comparando-se as expressões dos coeficientes globais de depósito limpo e sujo (equações (23) e (24)), tem-se:

$$\frac{1}{U_d A} - \frac{1}{U_c A} = R_{cond,f,i} + R_{cond,f,e} \quad (25)$$

$$\frac{1}{U_d A} - \frac{1}{U_c A} = R_{cond,f,T} \quad (26)$$

sendo $R_{cond,f,T}$ a resistência térmica total proporcionada pelo depósito.

A Figura 4-1 mostra um esboço de uma parede cilíndrica, utilizado para calcular as resistências térmicas condutivas e convectivas.

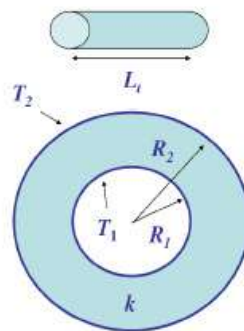


Figura 4-1 – Desenho esquemático de uma casca cilíndrica

As resistências térmicas condutivas e convectivas podem ser equacionadas com base na Lei de Fourier e da analogia através do conceito de circuitos térmicos. Com as hipóteses de regime permanente, propriedades físicas constantes, termo de geração de energia nulo e de que a temperatura é função somente do raio da casca cilíndrica é possível chegar a expressão para a taxa de transferência de calor através de uma casca cilíndrica:

$$Q = -\frac{2\pi L_t k (T_2 - T_1)}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \quad (27)$$

logo:

$$Q = \frac{\Delta T}{\left[\frac{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{2\pi L_t k} \right]} \quad (28)$$

Como $Q = \frac{\Delta T}{R_{term}}$, temos a expressão para a resistência condutiva em uma parede cilíndrica:

$$R_{cond} = \frac{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{2\pi L_t k} \quad (29)$$

Para retratar a resistência imposta pelos depósitos, a literatura apresenta o conceito chamado de fator de incrustação (fouling factor), também denominado fator de sujeira ou resistência unitária de depósito. Este fator é geralmente simbolizado por R_f e equivale ao valor da resistência térmica condutiva da incrustação sobre uma área unitária de troca térmica, podendo ser representado por:

$$R_{f,i} = \frac{D_{t,i} \ln\left(\frac{D_{t,i}}{D_{t,i}-2\delta_f}\right)}{2k_f} \quad (30)$$

$$R_{f,e} = \frac{D_{t,e} \ln\left(\frac{D_{t,e}+2\delta_f}{D_{t,e}}\right)}{2k_f} \quad (31)$$

Visto que a área superficial pode ser calculada como:

$$A_e = \pi D_{t,e} L_t \quad (32)$$

$$A_i = \pi D_{t,i} L_t \quad (33)$$

Uma representação esquemática da deposição é mostrada na Figura 4-2.

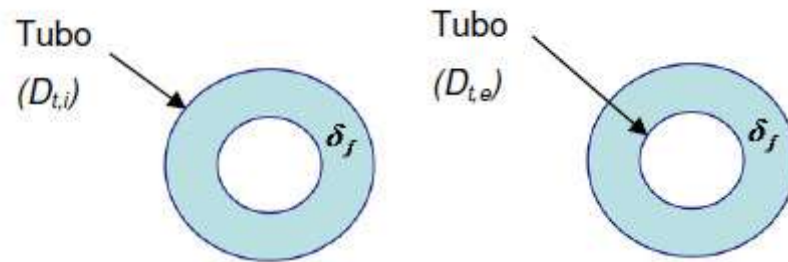


Figura 4-2 – Representação esquemática da deposição

Como já foi mostrado anteriormente na equação (26):

$$\frac{1}{U_d A} - \frac{1}{U_c A} = \frac{R_{f,T}}{A}$$

porém,

$$\frac{R_{f,i}}{A_i} + \frac{R_{f,e}}{A_e} = \frac{R_{f,T}}{A} \quad (34)$$

logo, a Equação (34) se torna:

$$\frac{1}{U_d} - \frac{1}{U_c} = R_{f,T} \quad (35)$$

4.2. Escoamento Multifásico

4.2.1. Envelope de Fases

Na indústria do petróleo, para analisar o escoamento multifásico, é feito o envelope de fases do óleo. Deve-se possuir a composição do óleo a ser estudado. Existem muitos softwares comerciais para cálculos PVT. O envelope de fases mostrado na Figura 4-3, foi feito utilizando o software PVTsim, que é muito utilizado para estudos multifásicos na indústria do petróleo.

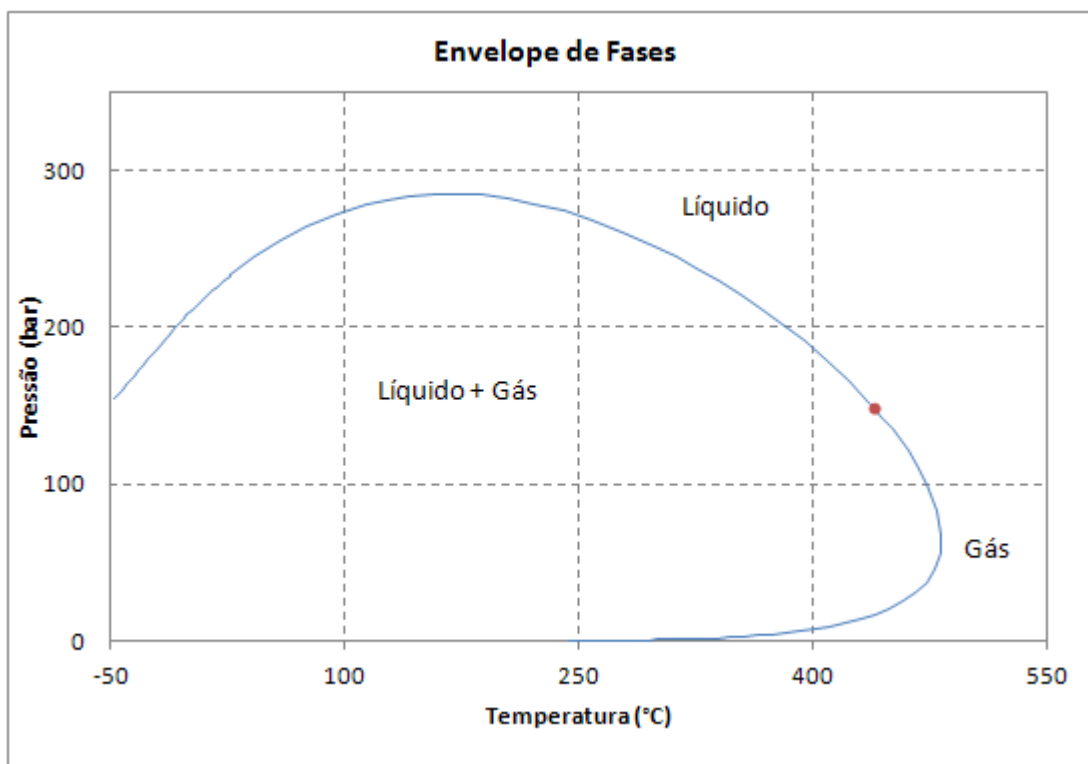


Figura 4-3 – Envelope de Fases

O envelope mostrado não é para o óleo estudado neste trabalho, sendo de um óleo produzido na costa da Angola. Como mostrado na Figura 4-3, a região no interior do envelope é bifásica, e fora é monofásica. O ponto vermelho representa o ponto crítico, que divide a fase líquida da fase gás. Este envelope pode então ser utilizado para, a partir do conhecimento da pressão e da temperatura em um ponto do escoamento, se prever a existência ou não de um bifásico.

4.2.2. Mapeamento do Escoamento

Uma rápida identificação do padrão de escoamento mostrado na Figura 3-5 pode ser feita usando mapas de padrão de escoamento, como o mostrado na Figura 4-4 (Perry 1973). O gráfico Baker continua sendo largamente utilizado, porém, para cálculos que requerem uma maior precisão, mecanismos mais precisos podem ser utilizados, especialmente para dutos com diâmetros grandes e fluidos com propriedades físicas diferentes da água/ar na pressão atmosférica. Neste gráfico:

-

(36)

$$\psi = \frac{1}{\sigma} \left[\frac{\mu'_L}{(\rho'_L)^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (37)$$

com G_L e G_C sendo as velocidades mássicas do gás e do líquido, μ'_L a razão entre a viscosidade do líquido e a viscosidade da água, ρ'_G a razão entre a densidade do gás e a densidade do ar, ρ'_L a razão da densidade do fluido e a densidade da água, e σ' a razão entre a tensão superficial do fluido e a tensão superficial da água.

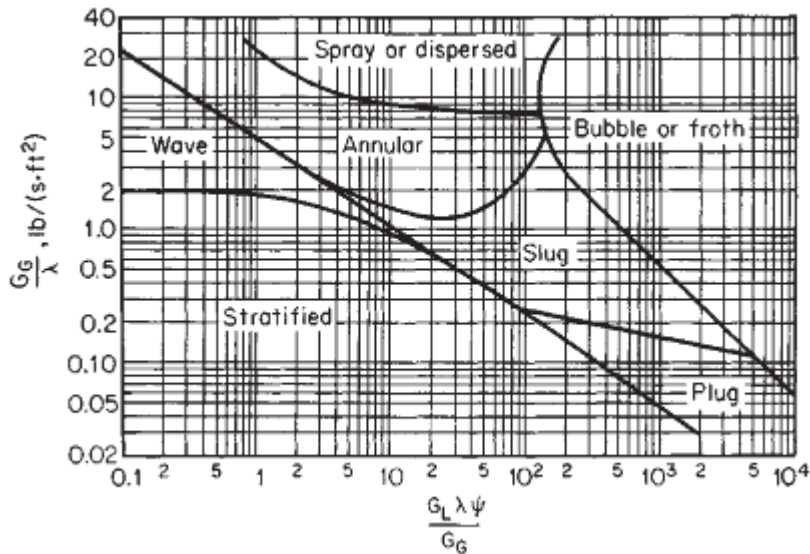


Figura 4-4 – Mapa de padrão de escoamento

As propriedades de referência são a 20 °C (68 °F) e pressão atmosférica, a densidade da água é de 1000 kg/m³ (62,4 lbf/ft³), a densidade do ar 1,20 kg/m³ (0,075 lbf/ft³), a viscosidade da água 0,001 Pa.s (1 cp) e a tensão superficial da água é de 0,073 N/m (0,005 lbf/ft). O gráfico Baker é dimensionalmente inconsistente, pois a dimensão de G_C/λ é plotada contra $\frac{G_L \lambda \psi}{G_G}$, que é adimensional, logo a unidade de G_C deve ser lbf/(ft².s) e G_L utilizado em kg/(m².s).

4.2.3. Modelagem Hidráulica

Utilizando a correlação de Lockhart e Martinelli (1949), a partir da razão entre as perdas de carga das fases líquida e gás calculadas como se essas fases estivessem escoando sozinhas (monofásico), obtém-se o parâmetro X (posteriormente chamado de parâmetro de Lockhart-Martinelli):

$$X = \left[\frac{\left(\frac{\Delta p}{L}\right)_L}{\left(\frac{\Delta p}{L}\right)_G} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$

Neste cálculo as vazões são as reais (líquido e gás) com valores médios aritméticos entre a entrada e a saída, visto que a fração de vaporização aumenta ao longo do trocador. Com os valores das vazões, o cálculo é feito segundo o procedimento apresentado no item 4.1.1.

A queda de pressão bifásica pode então ser estimada a partir de qualquer uma das quedas de pressão dos escoamentos monofásicos:

$$\left(\frac{\Delta p}{L}\right)_{BF} = Y_L \left(\frac{\Delta p}{L}\right)_L \quad (39)$$

$$\left(\frac{\Delta p}{L}\right)_{BF} = Y_G \left(\frac{\Delta p}{L}\right)_G \quad (40)$$

onde Y_L e Y_G são lidos da Figura 4-5 em função de X . As curvas se referem ao regime de escoamento (laminar ou turbulento) para cada fase escoando sozinha. O caso turbulento-turbulento é bem aproximado por:

$$Y_L = 1 + \frac{20}{X} + \frac{1}{X^2} \quad (41)$$

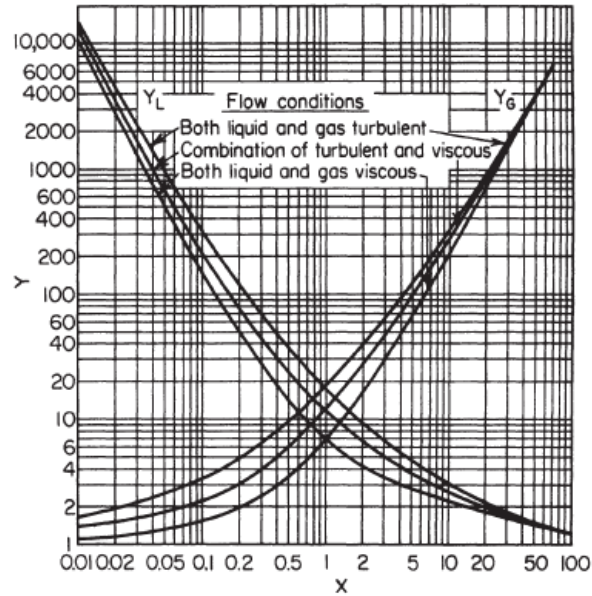


Figura 4-5 – Parâmetros para cálculo da queda de pressão em escoamento líquido-gás

De acordo com Perry (1973), esta correlação pode ser aplicada para tubos com diâmetros de até 0,1 m (4 in) com aproximadamente 50% de precisão.

4.2.4. Modelagem Térmica

A correlação de Kim e Ghajar (2006) é uma correlação em função de vários parâmetros do escoamento bifásico. Ela é dada pela seguinte expressão:

$$h_{TP} = P_e h_L \left\{ 1 + C \left[\left(\frac{XX}{1-XX} \right)^m \left(\frac{1-P_e}{P_e} \right)^n \left(\frac{Pr_G}{Pr_L} \right)^p \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^q \right] \right\} \quad (42)$$

onde as constantes são $C = 0,7$, $m = 0,08$, $n = 0,06$, $p = 0,03$ e $q = -0,14$. O coeficiente h_L é calculado pela correlação para o escoamento monofásico turbulento de Sieder e Tate (1936):

$$h_L = 0,027 Re_L^{\frac{4}{5}} Pr_L^{\frac{1}{3}} \left(\frac{k_L}{D} \right) \left(\frac{\mu_L}{\mu_{wL}} \right)^{0,14} \quad (43)$$

onde μ_{wL} é a viscosidade do líquido na temperatura da parede. O número de Reynolds para avaliar esse coeficiente é calculado através da seguinte expressão:

$$Re_L = \frac{\rho_L U_L D}{\mu_L} = \frac{4\dot{m}_L}{\mu_L D \pi \sqrt{1-\epsilon}} \quad (44)$$

A fração de vazio ϵ é calculada pela correlação de Chisholm (1983):

$$\epsilon = \left[1 + \left(\frac{\rho_L}{\rho_m} \right)^{0,5} \left(\frac{1 - XX}{XX} \right) \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right) \right]^{-1} \quad (45)$$

onde,

$$\frac{1}{\rho_m} = \frac{1 - XX}{\rho_L} + \frac{XX}{\rho_G} \quad (46)$$

sendo que XX é o título, que representa a relação entre as vazões de gás e a vazão total.

$$XX = \frac{\dot{m}_G}{\dot{m}_L + \dot{m}_G} = \frac{\rho_G U_G H_G}{\rho_L U_L H_L + \rho_G U_G H_G} \quad (47)$$

A variável H representa a vazão volumétrica da fase correspondente (subscrito L para líquido e G gás).

A variável P_e na Equação (42) representa o fator de padrão de escoamento que é um parâmetro que quantifica o perímetro molhado efetivo. Esse parâmetro é encontrado a partir das configurações geométricas de cada padrão. Para capturar a forma real da interface líquido-gás, o fator de padrão tem contribuições da fração de vazio e de um fator de forma S :

$$P_e = (1 - \epsilon) + \epsilon S^2 \quad (48)$$

que por sua vez o fator de forma é:

$$S = \frac{2}{\pi} \operatorname{atan} \left(\sqrt{\frac{\rho_G (U_G - U_L)^2}{gD(\rho_L - \rho_G)}} \right) \quad (49)$$

As velocidades de fase são calculadas da seguinte forma:

$$U_L = \frac{m_L}{\rho_L (1 - \epsilon) A} \quad (50)$$

$$U_G = \frac{m_G}{\rho_L \epsilon A} \quad (51)$$

5. Modelagem Computacional

Neste capítulo será apresentada a modelagem da rede implementada no código computacional, através do software SCILAB 5.2.3, utilizado no presente trabalho. A modelagem termo-hidráulica consiste basicamente de balanços de massa e energia em todas as unidades presentes na rede de pré-aquecimento (trocadores de calor, misturadores e divisores) e organização destas equações através de uma matriz de incidência, seguida de uma etapa de otimização, onde serão estimados os parâmetros de espessura de depósito média e condutividade térmica efetiva do depósito.

O modelo termo hidráulico foi apresentado por Filho, Queiroz e Costa (2007) em um trabalho no contexto do grupo de trabalho EQ/UFRJ, UERJ e CENPES/PETROBRAS, no qual o presente trabalho está inserido. Um esquema do modelo computacional é mostrado na Figura 5-1.

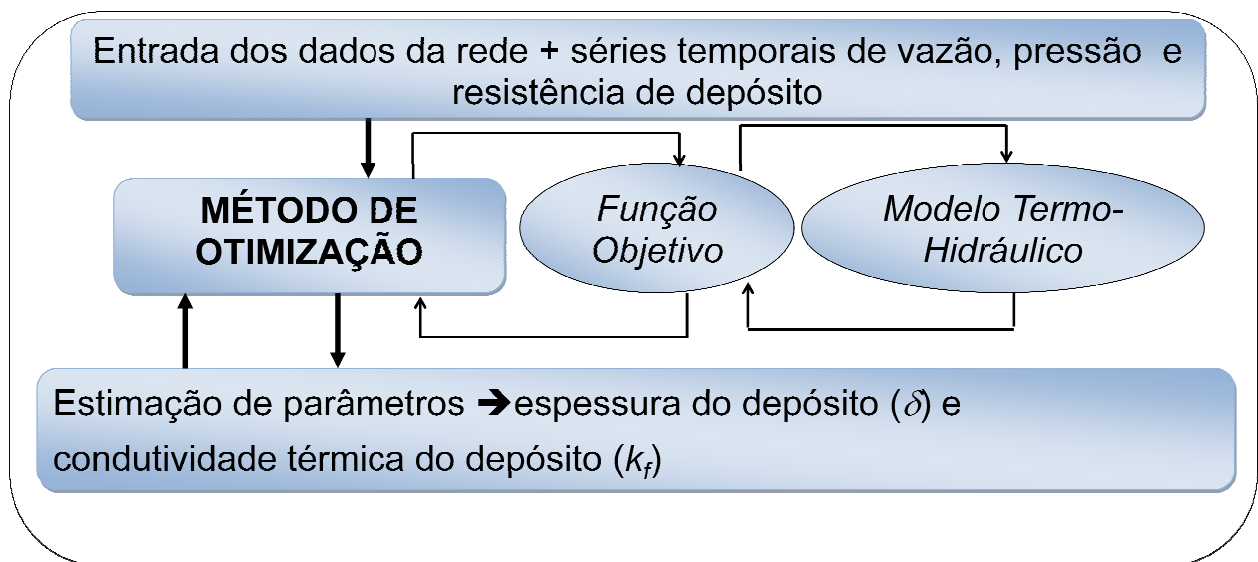


Figura 5-1 Rotina computacional

5.1. Modelos das Unidades

5.1.1. Trocadores de Calor

5.1.1.1. Equações de escoamento

Balanços de massa através do trocador de calor nos dois fluidos resultam nas seguintes equações:

$$m_{h,i} - m_{h,o} = 0 \quad (52)$$

$$m_{c,i} - m_{c,o} = 0 \quad (53)$$

onde os subscritos h e c representam as correntes quente e fria, e os subscritos i e o representam as correntes de entrada e saída.

5.1.1.2. Equações de transferência de calor

Sejam C_h e C_c as taxas de capacidades caloríficas das correntes quente e fria, calculadas com base nos calores específicos médios dos dois fluidos:

$$C_h = \frac{m_{h,i}(Cp_{h,i} + Cp_{h,o})}{2} \quad (54)$$

$$C_c = \frac{m_{c,i}(Cp_{c,i} + Cp_{c,o})}{2} \quad (55)$$

De acordo com o método ε -NUT, a efetividade do trocador de calor é definida pela razão entre a carga térmica do equipamento e a máxima carga térmica estabelecida por limites termodinâmicos. Se a capacidade calorífica da corrente fria for maior do que a da corrente quente, i.e., a corrente fria representa o fluido máximo ($C_{m\acute{a}x} = C_c$) e a corrente quente o fluido mínimo ($C_{m\acute{i}n} = C_h$), a efetividade é representada por:

$$\varepsilon = \frac{T_{h,i} - T_{h,o}}{T_{h,i} - T_{c,i}} \quad (56)$$

Esta equação pode ser reorganizada na forma:

$$\varepsilon T_{c,i} + (1 - \varepsilon)T_{h,i} - T_{h,o} = 0 \quad (57)$$

O balanço de energia é dado por:

$$C_c(T_{c,o} - T_{c,i}) = C_h(T_{h,i} - T_{h,o}) \quad (58)$$

que também pode ser reescrita como:

$$T_{c,i} - T_{c,o} + C_R T_{h,i} - C_R T_{h,o} = 0 \quad (59)$$

onde C_R é a razão entre as taxas de capacidades caloríficas dos fluidos mínimos e máximos. No método ε -NUT, para uma dada configuração de trocadores de calor, a efetividade pode ser calculada a partir dos valores de C_R e do número de unidades de transferência, NTU:

$$\varepsilon = \varepsilon(C_R, NTU = UA/C_{\min}) \quad (60)$$

Considerando certos parâmetros de uma configuração de trocadores de calor, representados pelo coeficiente global de transferência de calor e a área de transferência de calor; se as vazões, capacidades caloríficas e as temperaturas de entrada forem conhecidas, as equações (57) e (59) podem ser resolvidas para determinar as temperaturas de saídas, correspondendo a simulação, em estado estacionário, do trocador de calor.

Se a taxa de capacidade calorífica da corrente quente for maior que a da corrente fria, equações correspondentes as equações (57) e (59) podem ser obtidas:

$$(\varepsilon - 1)T_{c,i} + T_{c,o} - \varepsilon T_{h,i} = 0 \quad (61)$$

$$-C_R T_{c,i} + C_R T_{c,o} - T_{h,i} + T_{h,o} = 0 \quad (62)$$

As equações (57) e (59) e as equações (61) e (62) podem ser organizadas em uma estrutura única, através da definição de um parâmetro y , com $y = 1$ se o fluido mínimo for o quente, e $y = 0$ se o fluido mínimo for o frio. Então:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon + (y - 1) & -(y - 1) & y - \varepsilon & -y \\ C_R(y - 1) + y & -C_R(y - 1) - y & C_R y + (y - 1) & -C_R y - (y - 1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_{c,i} \\ T_{c,o} \\ T_{h,i} \\ T_{h,o} \end{bmatrix} = \underline{0} \quad (63)$$

5.1.2. Misturadores

Em um misturador, várias correntes de entrada geram uma única corrente de saída. As formas das equações para os misturadores independem se os fluidos misturados são frios e quentes.

5.1.2.1. Equações de escoamento

O modelo consiste em uma equação de balanço de massa:

$$m_{i,1} + m_{i,2} + m_{i,3} + \dots - m_o = 0 \quad (64)$$

5.1.2.2. Equações de transferência de calor

O modelo vem de um balanço de energia:

$$C_{i,1}T_{i,1} + C_{i,2}T_{i,2} + C_{i,3}T_{i,3} + \dots - C_oT_o = 0 \quad (65)$$

5.1.3. Divisores

Neste trabalho, o divisor divide uma corrente de entrada em duas correntes de saída (se necessário, uma combinação de divisores poderá dividir uma corrente de entrada em um número desejável de saídas). O modelo do divisor vale tanto para o fluido quente quanto para o fluido frio.

5.1.3.1. Equações de escoamento

O modelo é representado por um balanço de massa e pela definição de um parâmetro de divisão α :

$$m_i - m_{o,1} - m_{o,2} = 0 \quad (66)$$

$$\alpha m_i - m_{o,1} = 0 \quad (67)$$

5.1.3.2. Equações de transferência de calor

O modelo envolve um balanço de energia e uma equação adicional na qual estabelece que pode existir modificação na temperatura entre a corrente de entrada e as correntes de saída:

$$C_iT_i - C_{o,1}T_{o,1} - C_{o,2}T_{o,2} = 0 \quad (68)$$

$$T_i - T_{o,1} = 0 \quad (69)$$

5.2. Modelo da rede de trocadores

Os modelos unitários individuais apresentados na seção 5.1 devem ser interligados, de acordo com a conexão da rede, para construir o modelo da bateria de pré-aquecimento (BPA). O modelo da BPA também é composto por dois sistemas de equações: de escoamento e de transferência de calor.

5.2.1. Estrutura da rede

A estrutura da BPA pode ser representada por um digrafo. Gráficos e digrafos são representações matemáticas das ligações (chamadas bordas) entre um grupo de elementos (chamados vértices). Um digrafo é um gráfico em que as bordas têm uma orientação definida.

Na estrutura proposta, a BPA possui N vértices, representando os elementos da rede: N^{HE} trocadores de calor, N^{MX} misturadores, N^{SP} separadores e N^P unidades externas (N^{PS} para alimentação e N^{PD} para demanda externa, correspondendo a outros equipamentos da planta, onde $N^P = N^{PS} + N^{PD}$). Estes vértices são interligados por bordas S , representando S_c correntes frias e S_h correntes quentes.

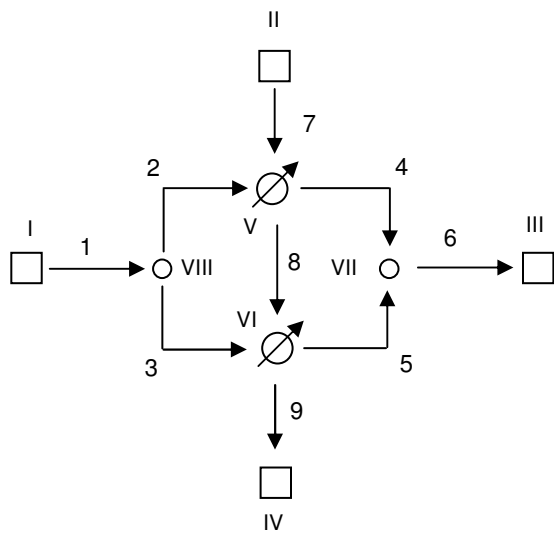
Cada vértice da rede é identificado pelo índice $t = 1, \dots, N$, tal que, $t = 1, \dots, N^{PS}$ para unidades de alimentação externa; $t = N^{PS} + 1, \dots, N^{PS} + N^{PD}$ para unidades de demanda externa; $t = N^P + 1, \dots, N^P + N^{HE}$ para trocadores de calor; $t = N^P + N^{HE} + 1, \dots, N^P + N^{HE} + N^{MX}$ para misturadores e $t = N^P + N^{HE} + N^{MX} + 1, \dots, N^P + N^{HE} + N^{MX} + N^{SP}$ para separadores. A borda da rede é representada pelo índice $k = 1, \dots, S$, tal que $k = 1, \dots, S_c$ para correntes frias e $k = S_c + 1, \dots, S_c + S_h$ para correntes quentes.

A conectividade pode ser representada pela matriz de incidência, $\underline{\underline{M}}$ (dimensão $N \times S$), tal que, $(\underline{\underline{M}})_{tk} = 1$, se a borda k é direcionada ao vértice t ; $(\underline{\underline{M}})_{tk} = -1$ se a borda k é direcionada a partir do vértice t ; ou $(\underline{\underline{M}})_{tk} = 0$, se a borda k não é ligada ao vértice t .

De acordo com a orientação dos vértices e das bordas, a matriz de incidência é particionada em um grupo de submatrizes:

$$\underline{\underline{M}} = \begin{bmatrix} \underline{\underline{M}}^{PS} \\ \underline{\underline{M}}^{PD} \\ \underline{\underline{M}}^{HE} \\ \underline{\underline{M}}^{MX} \\ \underline{\underline{M}}^{SP} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{\underline{M}}_c^{PS} & \underline{\underline{M}}_h^{PS} \\ \underline{\underline{M}}_c^{PD} & \underline{\underline{M}}_h^{PD} \\ \underline{\underline{M}}_c^{HE} & \underline{\underline{M}}_h^{HE} \\ \underline{\underline{M}}_c^{MX} & \underline{\underline{M}}_h^{MX} \\ \underline{\underline{M}}_c^{SP} & \underline{\underline{M}}_h^{SP} \end{bmatrix} \quad (70)$$

A Figura 5-2 mostra um exemplo de uma pequena rede e sua matriz de incidência (apenas as entradas não nulas são mostradas), onde a partição é mostrada pelas linhas tracejadas.



(a)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	-1								
II							-1		
III						1			
IV									1
V		1		-1			1	-1	
VI			1		-1			1	-1
VII				1	1	-1			
VIII	1	-1	-1						

(b)

Figura 5-2 (a) fluxograma e (b) matriz de incidência

5.2.2. Variáveis

Vazões mássicas e temperaturas da rede de trocadores são organizadas nos vetores \underline{m} e \underline{T} (dimensão $S \times 1$) respectivamente, que podem ser divididos em subvetores quentes e frios: $\underline{m}^T = [\underline{m}_c^T \quad \underline{m}_h^T]$ e $\underline{T}^T = [\underline{T}_c^T \quad \underline{T}_h^T]$.

Correntes entram e saem da rede nas unidades externas, associadas a correspondente corrente externa (não é explicitamente representado no digrafo). Vazões mássicas e temperaturas dessas correntes externas são organizadas no vetor de variáveis \underline{n} e \underline{V} (dimensão $N^P \times 1$), e que podem ser separadas de acordo com as unidades de fornecimento e demanda: $\underline{n}^T = [(\underline{n}^{PS})^T \quad (\underline{n}^{PD})^T]$ e $\underline{V}^T = [(V^{PS})^T \quad (V^{PD})^T]$.

5.3. Algoritmo de simulação termo-hidráulica

A simulação estacionária de uma rede de trocadores é baseada na resolução do modelo em duas etapas. A primeira consiste na solução do sistema linear associado às equações de escoamento para determinar as vazões mássicas, \underline{m} e \underline{n} . A segunda etapa consiste na resolução do sistema linear de equações de transferência de calor, para determinar as temperaturas, \underline{T} e \underline{V} . Na verdade, as equações de transferência de calor são lineares somente com a temperatura, mas os valores de vazão mássica, presentes nestas equações, já foram determinados na primeira etapa e a dependência

da capacidade calorífica com a temperatura não é considerada no modelo. A Figura 5-3 mostra o algoritmo de simulação:

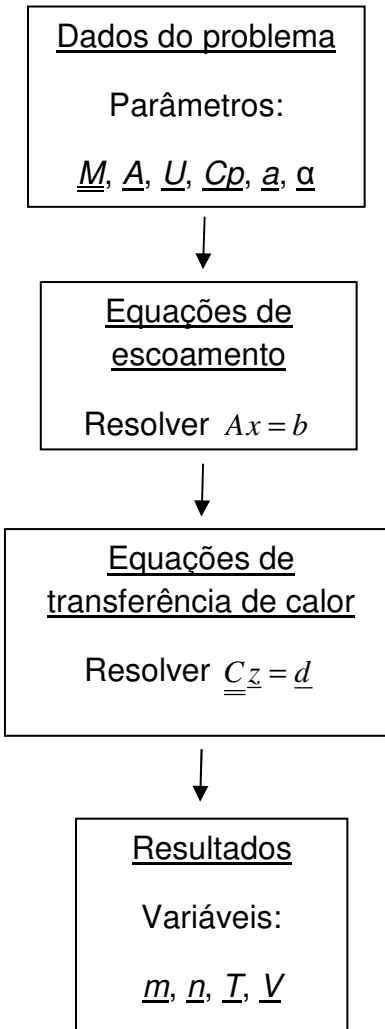


Figura 5-3 – Algoritmo de simulação termo-hidráulica

5.4. Algoritmo de otimização

Os itens 5.1 ao 5.3 representam o modelo termo-hidráulico identificado na Figura 5-1. A estimação dos parâmetros é feita através de um problema de otimização, ajustando-se os dados de queda de pressão e resistência de depósito medidos aos simulados, utilizando um método de otimização para minimizar a função objetivo mostrada na Equação (71):

$$F_{obj} = W_1 \left(\Delta P_{med} - \Delta P_{sim}(\delta_f) \right)^2 + \sum_{trocadores} W_i \left(R_{f,med} - R_{f,sim}(\delta_f, k_f) \right)^2 \quad (71)$$

onde os W_i representam os pesos e os índices med a sim significam medido e simulado, respectivamente. É necessária a utilização dos pesos, pois os dados de queda de pressão e de resistência de depósito possuem ordens de grandeza bastante diferentes. Os cálculos de ΔP e R_f são feitos com a modelagem já apresentada na Seção 4.

O método de otimização utilizado para a minimização da função objetivo da Equação (71) é o método Simplex, desenvolvido por Dantzig (1947). O método simplex busca a otimização dentro de uma região viável. Para problemas bidimensionais, esta região de busca é um triângulo. Para problemas tridimensionais, a região de busca é um tetraedro e assim por diante. O método inicia-se na escolha de $n + 1$ pontos onde será feita a avaliação da resposta, com n representando o número de variáveis envolvidas. Um exemplo bidimensional do método Simplex é mostrado na Figura 5-4, onde a região inicial de busca é representada pelos vértices A, B e C. No exemplo em questão, o ponto A é o ponto que apresenta a pior resposta. A solução ótima é então admitida estar na direção oposta do ponto A, e o triângulo Simplex é refletido, gerando o ponto D, oposto ao ponto A, obtendo-se um novo triângulo Simplex e o processo é então repetido.

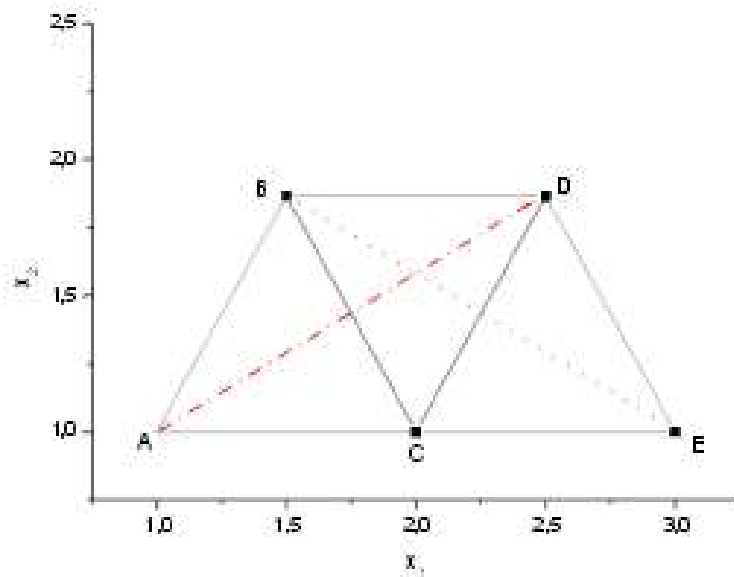


Figura 5-4 Método simplex de otimização

6. Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados os dados de entrada para a realização da simulação, como os dados geométricos dos trocadores, as propriedades do óleo e os dados de processo.

Serão mostrados também os resultados obtidos utilizando-se a rotina computacional apresentada na Figura 5-1, utilizando-se a correlação monofásica e a correlação bifásica de Lockhart-Martinelli (1949).

6.1. Entrada de dados

O ramal da bateria de pré aquecimento estudado é composto de 7 trocadores em série, e não possui divisores ou misturadores, como mostrado na Figura 6-1:

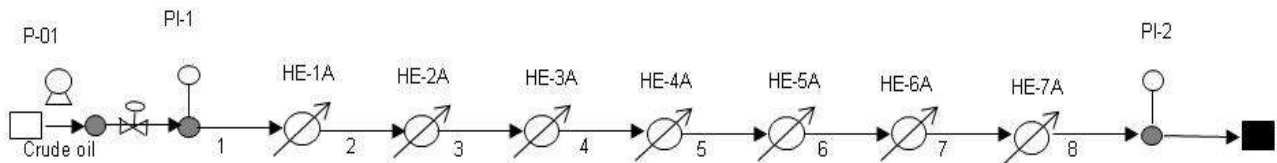


Figura 6-1 – Ramal estudado da bateria de pré-aquecimento

Apenas no trocador 2 o óleo passa no lado do casco. Em todos os outros trocadores, o óleo passa por dentro dos tubos. A Tabela 6-1 mostra os dados geométricos pertinentes dos trocadores que compõem a bateria de pré-aquecimento:

Tabela 6-1 – Dados geométricos dos trocadores em que o óleo passa pelos tubos

Trocadores de calor	Diâmetro interno dos tubos (m)	Comprimento do tubo (m)	Passes no casco e tubo	Número de tubos
HE-1A	0,01483	6,096	2	1520
HE-3A	0,01483	6,096	2	1628
HE-4A	0,01483	6,096	2	1640
HE-5A	0,01483	6,096	2	1750
HE-6A	0,01483	6,096	2	(1750x2)*
HE-7A	0,02210	6,096	2	1403

*Este trocador possui dois cascos

Para o trocador 2, em que o óleo escoava pelo lado do casco, a correlação de Lockhart-Martinelli não foi utilizada, pois essa correlação é aplicada para o escoamento dentro do tubo, e não para escoamento no casco.

A rugosidade da parede considerada é de 46×10^{-6} mm.

Para o trocador 2, no qual o óleo passa no lado do casco, alguns outros dados geométricos são necessários e apresentados na Tabela 6-2.

Tabela 6-2 – Dados geométricos dos trocadores em que o óleo passa pelo casco

Trocador de calor	Diâmetro externo dos tubos (m)	Comprimento do tubo (m)	Diâmetro do casco (m)	Passo	Arranjo dos tubos	Espaçamento das chicanas (m)
HE-2A	0,01905	6,096	1,016	0,0254	90°	0,27

Para o cálculo bifásico, as propriedades do óleo não serão consideradas constantes ao longo da bateria, pois a temperatura varia de trocador para trocador. As propriedades serão tomadas constantes a cada trocador. Para a porcentagem da carga vaporizada, será tomada uma média entre os valores na entrada e na saída e estas propriedades são mostradas na Tabela 6-3.

Tabela 6-3 – Propriedades do óleo em cada trocador

Trocador de calor	Gás		Líquido	
	Densidade (kg/m³)	Viscosidade (mN s/m²)	Densidade (kg/m³)	Viscosidade (mN s/m²)
HE-1A	10,8	0,012	822,3	1,405
HE-2A	12,1	0,011	809,6	1,072
HE-3A	13,1	0,011	798,1	0,869
HE-4A	13,2	0,011	794,5	0,815
HE-5A	13,0	0,011	792,4	0,782
HE-6A	12,9	0,011	788,3	0,725
HE-7A	13,1	0,010	784,7	0,679

No cálculo monofásico, as propriedades do óleo foram consideradas constantes em toda bateria, com a densidade e a viscosidade iguais a 800 kg/m^3 e $8 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$, respectivamente.

Para tentar avaliar o comportamento dinâmico da deposição é analisado um período de aproximadamente dois meses. As Figuras 6-2 e 6-3 mostram a queda de pressão e a fração vaporizada em cada trocador no período. Nota-se que a fração vaporizada aumenta a cada trocador devido ao aumento progressivo da temperatura. No último trocador, em torno de 13% da carga encontra-se vaporizada.

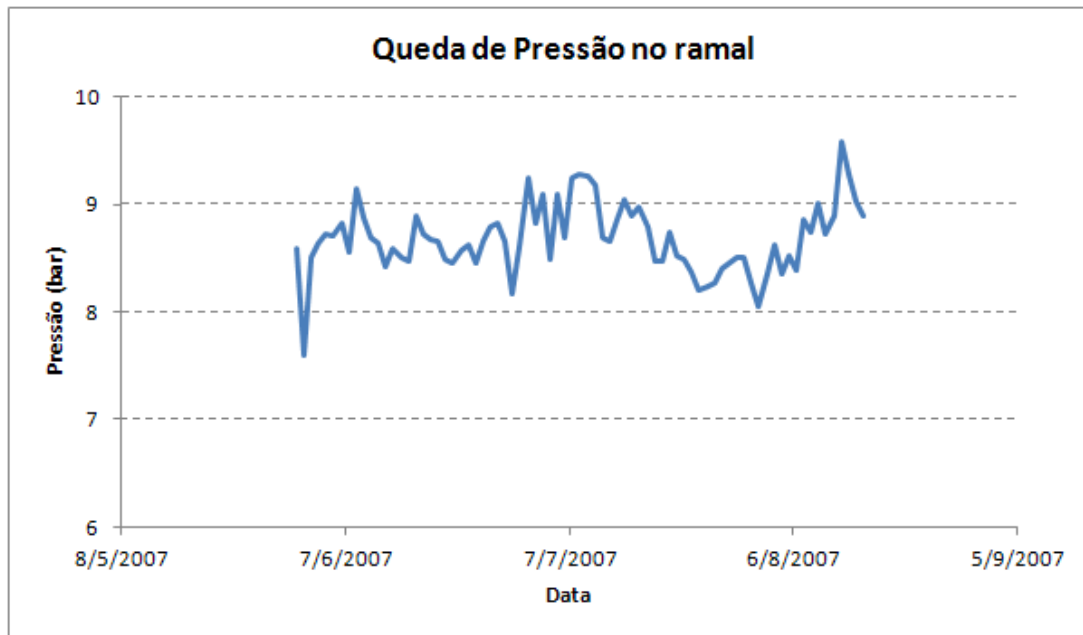


Figura 6-2 – Queda de pressão no ramal

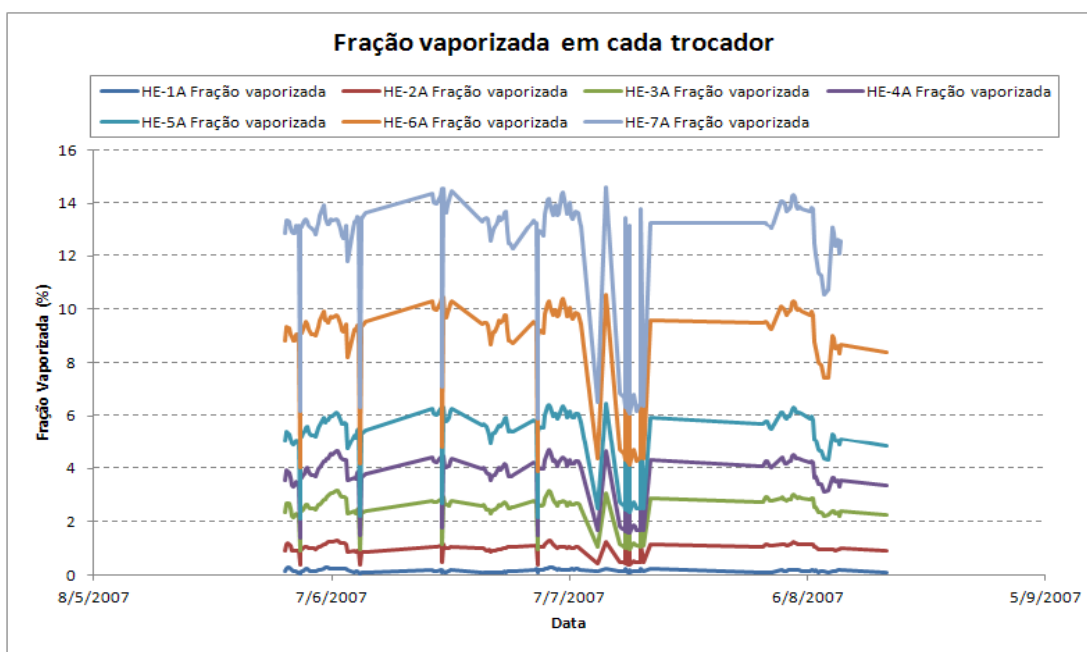


Figura 6-3 – Fração vaporizada em cada trocador

6.2. Queda de pressão

Primeiramente, é efetuado o cálculo do número de Reynolds em cada trocador de calor, através da Equação (15), como se o líquido e o gás estivessem escoando sozinhos, de acordo com a abordagem de Lockhart-Martinelli (1949). Para o trocador 2, onde o óleo escoava pelo lado dos cascos, o número de Reynolds é calculado utilizando-se o diâmetro equivalente, mostrado na Equação (21). As Tabela 6-4 e Tabela 6-5 mostram estes resultados.

Tabela 6-4 – Número de Reynolds para o escoamento do gás

HE	1	2	3	4	5	6	7
Re	$4,85 \times 10^4$	$1,36 \times 10^5$	$5,18 \times 10^5$	$2,93 \times 10^5$	$9,72 \times 10^5$	$1,53 \times 10^6$	$1,60 \times 10^6$

Tabela 6-5 – Número de Reynolds para o escoamento do líquido

HE	1	2	3	4	5	6	7
Re	$9,49 \times 10^6$	$7,66 \times 10^6$	$1,24 \times 10^7$	$1,64 \times 10^7$	$1,70 \times 10^7$	$1,84 \times 10^7$	$1,31 \times 10^7$

Como pode ser visto nas tabelas 6-4 e 6-5, ambos os escoamentos são turbulentos com números de Reynolds bastante elevados e, portanto, a aproximação da Equação (41) para a correlação de Lockhart-Martinelli será utilizada.

As Figura 6-4 e 6-5 mostram o cálculo computacional para a queda de pressão no ramal utilizando as correlações de escoamento monofásico e bifásico, respectivamente. Os pontos são os dados operacionais fornecidos e a linha azul une os calculados pela rotina computacional com os parâmetros estimados.

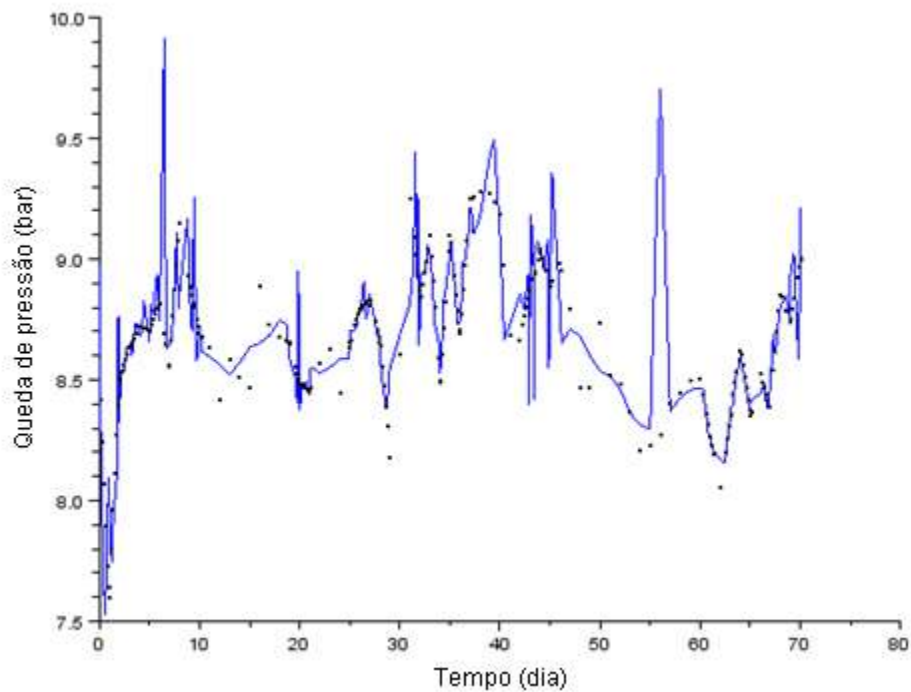


Figura 6-4 – Queda de pressão – Correlação monofásica

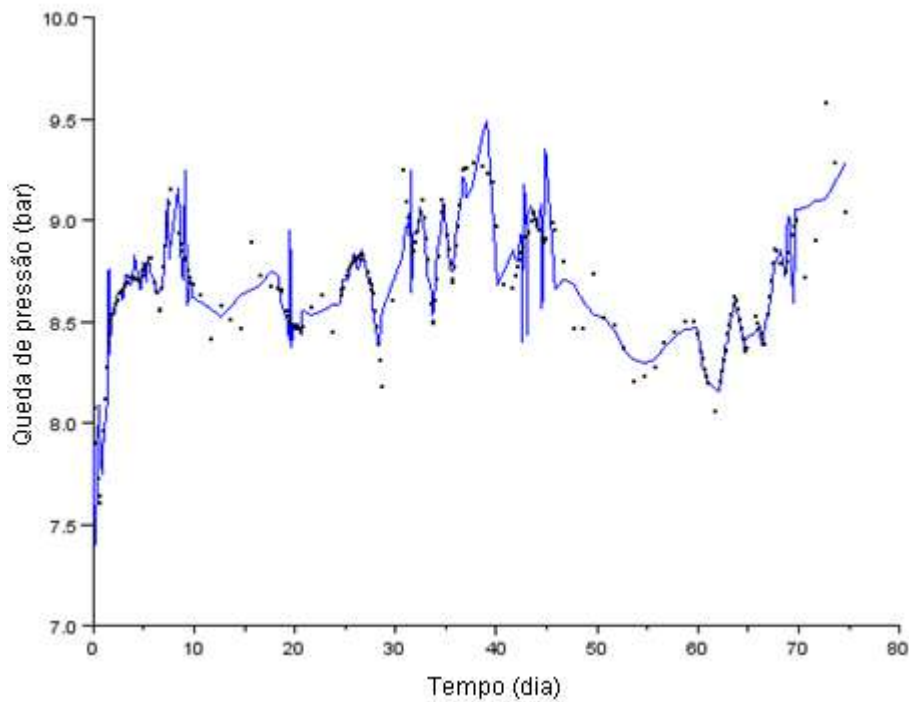


Figura 6-5 – Queda de pressão – Correlação bifásica

Como pode ser visto, ambas as simulação ajustaram de forma bem parecida os dados de pressão.

6.3. Resistências de depósito

As figuras a 6-6 e 6-7 mostram as resistências de depósito fornecidas (pontos) e as simuladas (unidas pela linha azul), em quatro trocadores da rede. Os trocadores são os trocadores 1, 2, 4 e 6.

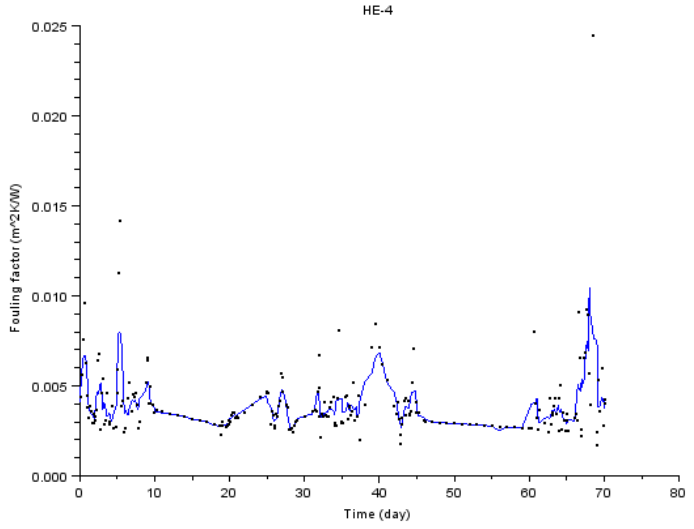
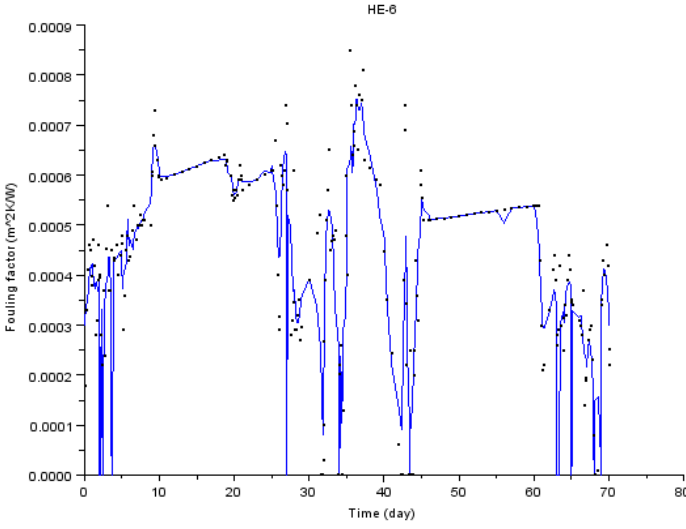
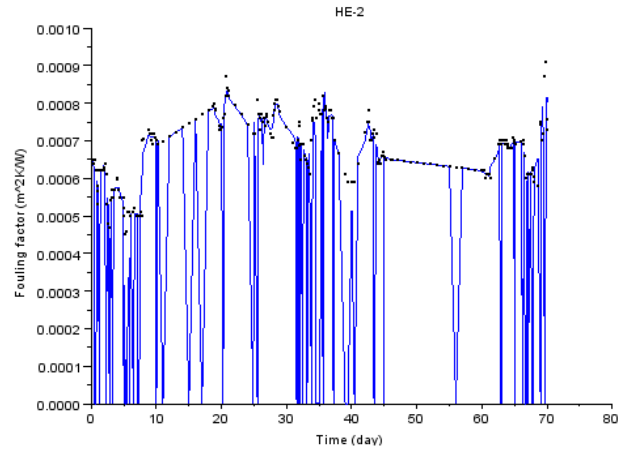
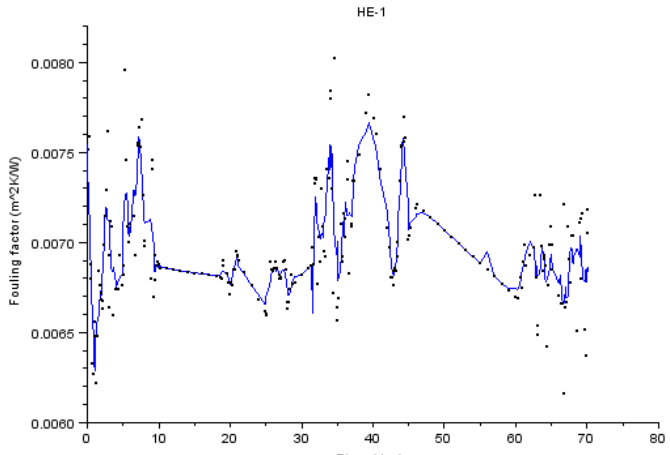


Figura 6-6 – Resistência de depósito – Correlação monofásica

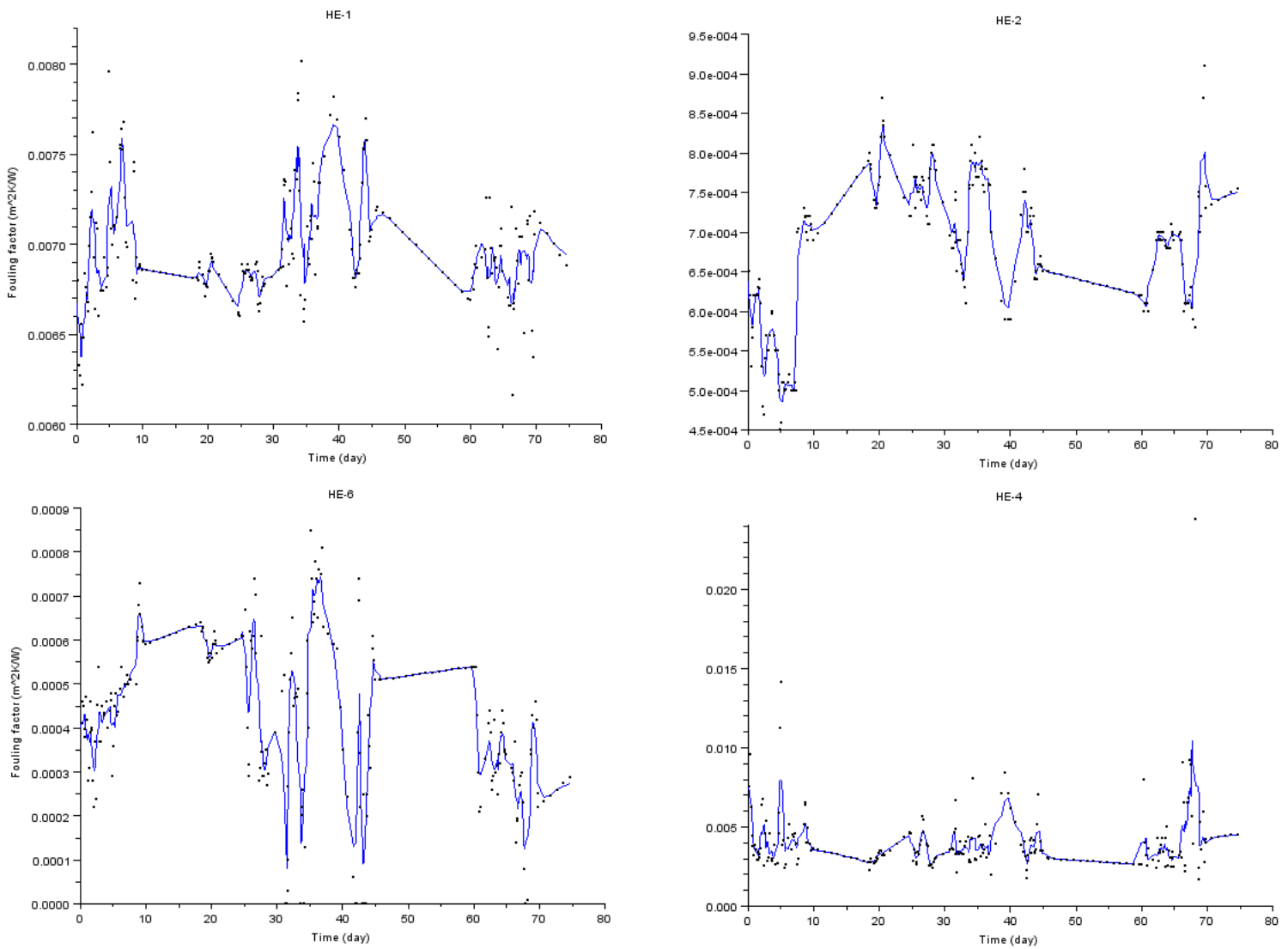


Figura 6-7 – Resistência de depósito – Correlação bifásica

Ambas as correlações ajustaram bem os dados de resistência de depósito. A correlação monofásica, no trocador 2, onde o óleo esco pelo lado do casco, apresentou instabilidades que não foram observadas na correlação bifásica.

É importante lembrar que para a modelagem do escoamento no lado do casco (trocador 2), a correlação de Lockhart-Martinelli não foi utilizada, pois a correlação de Lockhart-Martinelli é aplicada apenas para escoamentos dentro de tubos.

6.4. Espessura de depósito

As Figura 6-8 e 6-9 mostram os cálculos computacionais para as espessuras médias de deposição em todos os trocadores da rede.

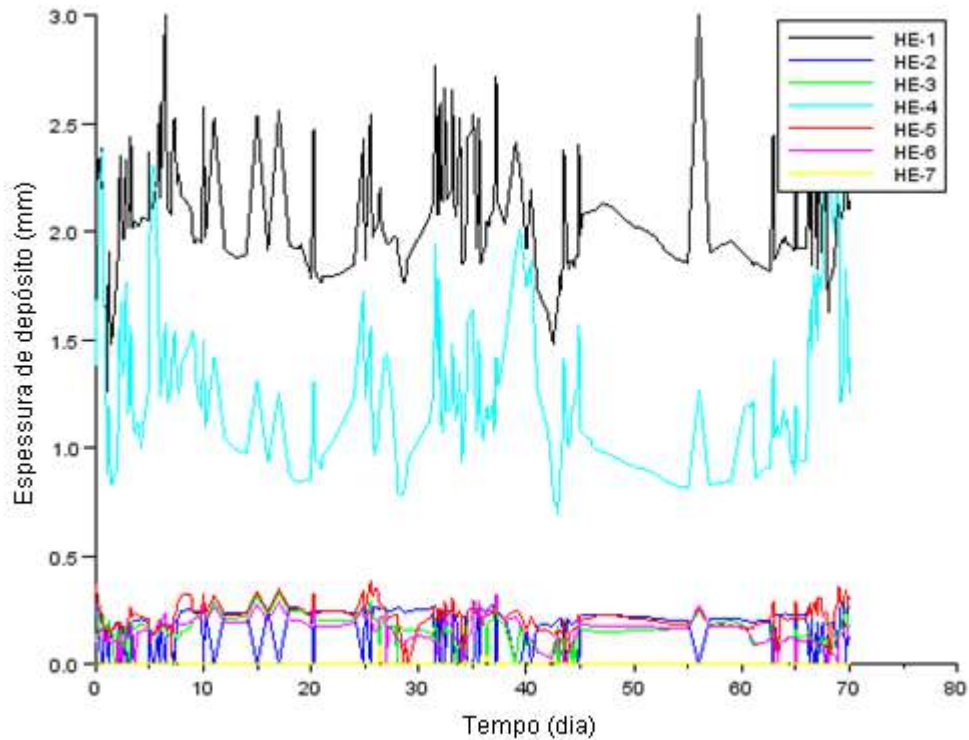


Figura 6-8 – Espessura de deposição – Correlação monofásica

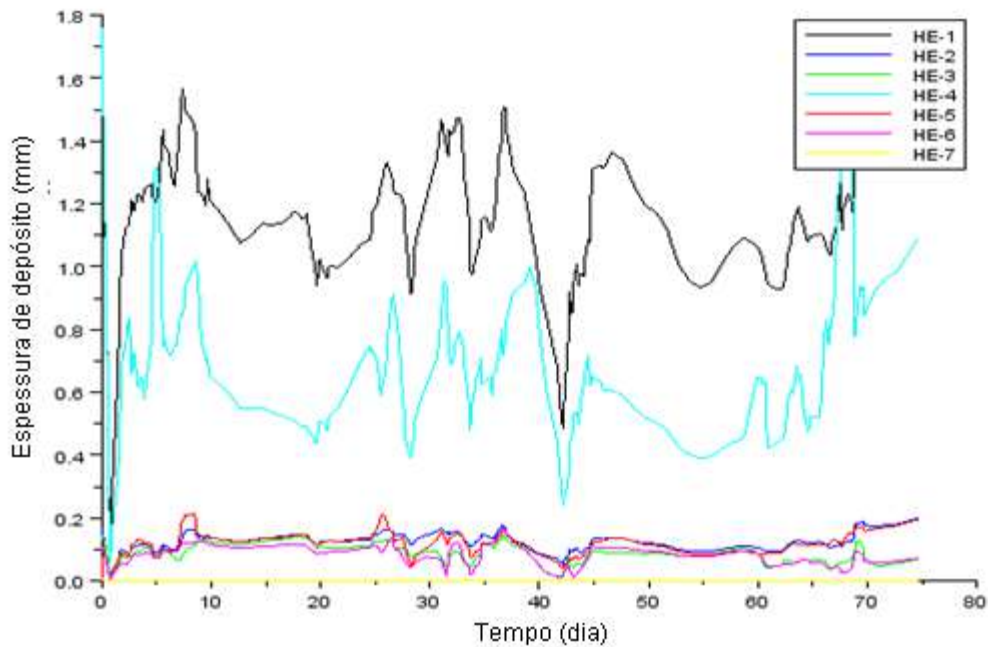


Figura 6-9 – Espessura de deposição – Correlação bifásica

Como se era de esperar, o trocador 1 é o que apresentou maior espessura de deposição, enquanto o último trocador apresentou praticamente nenhum depósito. A espessura de deposição estimada para os primeiros trocadores foi aproximadamente 50% menor para a correlação bifásica. Este resultado está consistente com o resultado encontrado por Ishiyama e Pugh (2013), que mostraram através de simulações que a correlação bifásica prevê uma maior queda de pressão.

Vale destacar que no final do período, acima de 70 dias, ocorre um aumento da deposição em todos os trocadores, devido ao aumento do gradiente de pressão observado nos dados de pressão. Novamente, a correlação monofásica apresentou resultados mais instáveis.

6.5. Condutividade Térmica Efetiva

As Figura 6-10 e 6-11 mostram o cálculo computacional para a condutividade térmica efetiva da deposição, valor médio válido para todos os trocadores de calor do ramal estudado.

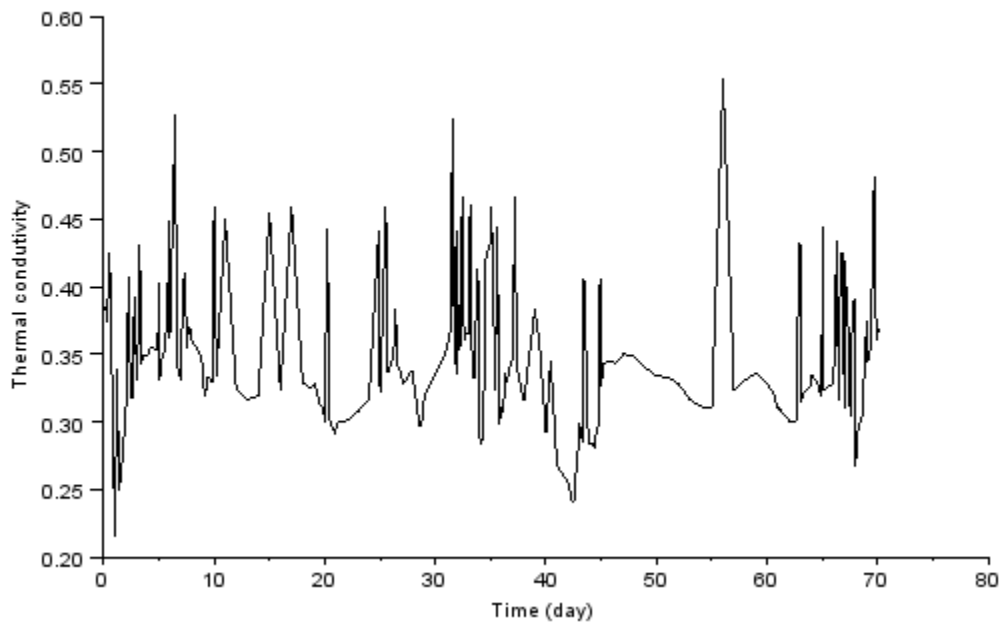


Figura 6-10 – Condutividade térmica – Correlação monofásica

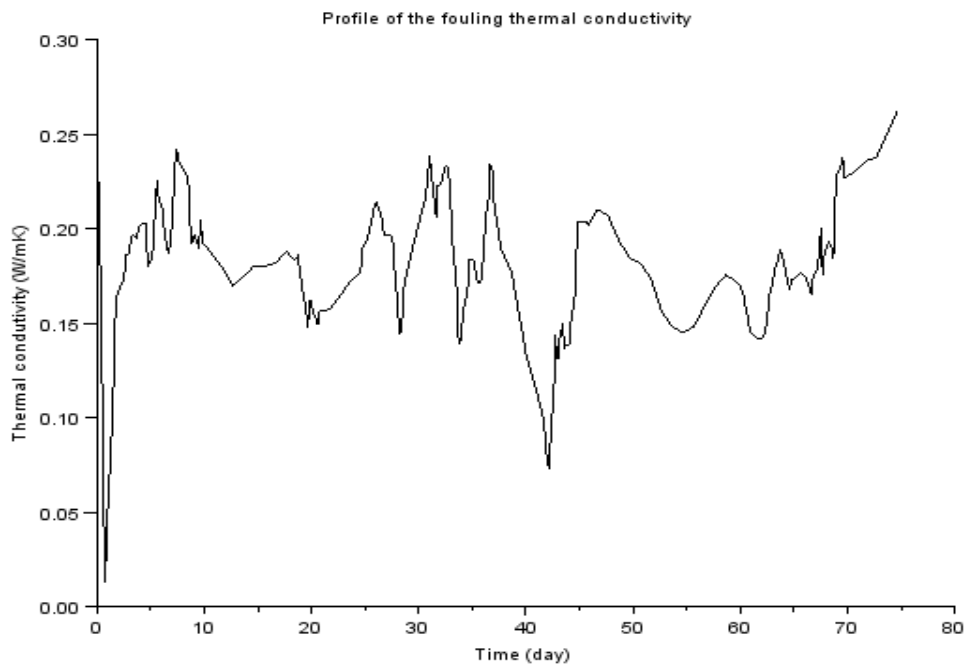


Figura 6-11 – Condutividade térmica – Correlação bifásica

De acordo com Watkinson (1988), a condutividade térmica de depósito em baterias de pré-aquecimento normalmente se encontra entre $0,2 - 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. As

condutividades térmicas efetivas médias estimadas por ambas as correlações se encontram no intervalo mencionado, com a monofásica apresentando um valor médio de 0,35 e a do bifásico um valor médio de 0,20 W m⁻¹ K⁻¹.

7. Conclusão e Sugestões

As conclusões retiradas deste trabalho são apresentadas a seguir:

- A rotina computacional desenvolvida pelo grupo EQ/UFRJ, UERJ e CENPES/PETROBRAS se mostrou capaz de ajustar os dados e de fazer a estimativa da espessura média de depósito e de sua condutividade térmica efetiva.
- A correlação de Lockhart-Martinelli (1949) pode ser usada na estimativa destes parâmetros, apresentando bons resultados.
- A espessura de deposição estimada pela correlação bifásica foi menor que a estimada pela correlação monofásica, e este resultado está de acordo com o resultado de Ishiyama e Pugh (2013), que prevê uma maior perda de carga para o escoamento bifásico.
- Os primeiros trocadores da rede estão sujeitos a maior deposição, apresentando maiores espessuras de depósito.
- A condutividade térmica efetiva estimada se encontra no intervalo descrito por Watkinson (1988).

A sugestão para trabalhos futuros para outros intervalos temporais e também inserir uma modelagem bifásica para o escoamento no lado do casco.

8. Referências

- Beggs, H. D.; Brill, J. P.; A Study of Two-Phase Flow in Inclined Pipes, Journal of Petroleum Technology, 1973.
- BOTT, T. R.; Fouling of Heat Exchangers. 1st. ed. New York: ELSEVIER, 1995.
- Chisholm, D.; Two-phase flow in pipelines and heat exchangers, Pitman Press Ltd, 1983.
- CHURCHILL, S. W. "Friction-Factor Equation Spans All Fluid-Flow Regimes", Chemical Engineering, 84, 91, 1977.
- Colleti, F.; Machietto, S.; A dynamic, distributed model of shell-and-tube heat exchangers undergoing crude oil fouling, IECR, 2011.
- Dantzig, G. B.; Linear Programming and Extensions, Princeton University Press, 1947.
- Hemerly, A. L. C.; Queiroz, E. M.; Apostila de equipamentos térmicos, 1991.
- EPSTEIN, N.; Fouling in heat transfer equipment, Washington Hemisphere Publ. Corp., 1981.
- Filho, L. O. O.; Queiroz, E. M.; Costa, A. L. H.; A matrix approach for steady-state simulation of heat exchanger networks, Scientific Journal: Applied Thermal Engineering, 2007.
- Gover, G. W.; An horizontal pipeline flow of air-water mixtures, Canadian Journal of Chemical Engineering, 1962.
- Incropera, F.P.; De Witt, D. P.; Fundamentals of Heat and Mass Transfer, John Wiley & Sons, 2002.
- Ishiyama, E. M.; Pugh, S. J.; Considering in-tube crude oil boiling in assessing performance of preheat trains subject to fouling, 10th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning, Budapest, Hungary, 2013.
- KERN, D. O.; SEATON, R.E.; A theoretical analysis of thermal surface fouling, British Chemical Engineering, 1959.
- KERN, D.O. Process Heat Transfer. New York: MacGraw-Hill, 1950.
- Kim, J.; Ghajar, A.; A general heat transfer correlation for non-boiling gas-liquid flow with different flow patterns in horizontal pipes, International Journal of Multiphase Flow, 2006.
- KONAK, A. R.; Prediction of fouling curves in heat transfer equipment, Trans Inst. Chem. Engrs, 1973.

- Lockhart, R.W., and Martinelli, R.C.; Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two-component flow in pipes, 1949.
- Madi, M.; Otimização do período de limpeza de trocadores de calor utilizados no refino de petróleo, Dissertação de mestrado, UFPR, 2005.
- Medina, C.; Simulação numérica do escoamento bifásico líquido-gás em golfadas com transferência de calor em dutos horizontais, Dissertação de mestrado, UFPR, 2011.
- Perry, R. H.; Green, D. W. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 5th ed.; McGraw-Hill: New York, 1973.
- Sieder, E. N.; Tate, G. E.; Heat transfer and pressure drop in liquids in tubes, Industrial and Engineering Chemistry, 1936.
- Somerscales, E. F. C.; Fouling of heat transfer surfaces: An historical review, Heat transfer engineering, vol. 11, 1990.
- Souza, J. N. M.; Modelagem e simulação de escoamento multifásico em dutos de produção de petróleo e gás natural, Tese de doutorado, EQ/UFRJ, 2010.
- Taborek, J.; Aoki, T.; Ritter, R. B.; Palen, J. W.; Knudsen, J. G.; Predictive Methods for Fouling Behavior, Chem. Eng. Prog. 68, 1972.
- Tonin, P. C.; Metodologia para Monitoramento de Desempenho Técnico de Redes de Trocadores de Calor, Dissertação de mestrado, CEFET-PR, 2003.
- Watkinson, P. Critical Review of Organic Fluid Fouling: Final Report; Argonne National Laboratory: Argonne, IL, 1988.